

**Wojciech Mniszek**

*Wyższa Szkoła Zarządzania Ochroną Pracy w Katowicach*

**Robert Borek\***

*Kombinat Koksowniczy Zabrze S.A., Koksownia „Radlin”*

## **Problem występowania cyjanowodoru w gazie koksowniczym**

### **Streszczenie**

Obecność cyjanowodoru w oczyszczonym gazie koksowniczym może być przyczyną rozpuszczania się cyjanowodoru w wodzie separatorowej przy produkcji benzolu. Celem pracy było badanie stężenia cyjanowodoru w surowym i oczyszczonym gazie koksowniczym oraz ocena możliwości przedostawania się cyjanowodoru do wody separatorowej. Badania wykonano w Koksowni Radlin. Nie stwierdzono wyraźnej różnicy stężenia cyjanowodoru w gazie surowym i oczyszczonym, co stwarza warunki do rozpuszczania się cyjanowodoru w wodzie separatorowej. Badanie miało charakter wstępny i stwierdzono konieczność prowadzenia dalszych badań.

**Słowa kluczowe:** *cyjanowodor, benzol, gaz koksowniczy.*

### **Abstract**

The presence of hydrogen cyanide in cleaned coke oven gas can be the cause of dissolve HCN in wash water near benzol production process. The investigation was the aim of HCN concentration determination in raw and cleaned coke oven gas as well as opinion of possibility HCN penetrating to wash water near benzol production process. Investigation was executed in Coking plant “Radlin”. The difference of HCN concentrations in raw and cleaned coke oven gas was not affirmed, which creates conditions to presence of HCN in wash water. Investigation had preliminary character and the necessity of continuation investigations was affirmed.

**Keywords:** *hydrogen cyanide, benzol production, coke oven gas.*

## **1. Wprowadzenie**

Współcześnie przemysł koksowniczy na świecie można zaliczyć do grupy szybko rozwijających się gałęzi przemysłu ciężkiego. Stało się tak za sprawą industrializacji

---

\* Autor pracy inżynierskiej na studiach I stopnia na kierunku Zarządzanie i Inżynieria Produkcji na specjalności BHP.

rozwoju gospodarczego krajów azjatyckich, jak też wzrostu zapotrzebowania na wyroby stalowe w skali całego świata. Chcąc sprostać rosnącemu popytowi na koks koncerny hutnicze jak też samodzielni producenci koksu rozpoczęli inwestycje związane z budową nowych lub rekonstrukcją posiadanych mocy produkcyjnych w istniejących koksowniach zarówno w Azji, jak też w Europie i Ameryce Płd. Ranking głównych światowych producentów koksu i poziomu ich produkcji przedstawiono w tab. 1. Polska znajduje się na ósmym miejscu wśród producentów koksu na świecie, jest jednak drugim co do wielkości eksporterem koksu. Zwykle przeważająca większość wytwarzanego koksu zużywana jest w krajach producentów [1].

Z gazu koksowniczego, który powstaje podczas procesu koksowania węgla otrzymuje się wiele produktów, między innymi benzol, który jest mieszaniną benzenu, toluenu, ksylenów i innych związków organicznych. Benzol otrzymuje się z gazu koksowniczego. Toksyczne składniki gazu koksowniczego, głównie cyjanowódor, jeśli nie są skutecznie wyeliminowane z gazu koksowniczego w czasie jego oczyszczania w koksowni mogą się przedostawać do produktów, między innymi do wody separatorowej przy produkcji benzolu i stanowić zagrożenie w dalszych etapach przeróbki benzolu.

Tab. 1. Ranking głównych światowych producentów koksu i poziom ich produkcji w latach 2000 – 2007, [mln ton], (w przeliczeniu na koks suchy) [2]

Lp.	Kraj	Rok							
		2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007
1.	Chiny	121,84	131,30	142,89	177,75	206,19	254,12	297,68	328,90
2.	Japonia	38,40	37,74	37,91	38,28	38,54	35,06	38,384	38,50
3.	Rosja	28,85	28,44	29,21	31,28	32,16	29,81	30,66	32,50
4.	Indie	16,00	15,07	15,27	15,49	16,79	18,71	18,99	19,60
5.	Ukraina	18,30	17,95	17,55	19,66	20,69	17,75	18,06	19,30
6.	USA	19,31	16,98	16,27	15,60	15,59	15,27	15,10	15,00
7.	Korea Południowa	11,27	10,07	10,41	10,38	10,45	10,25	9,89	10,50
8.	Polska	9,02	8,97	8,75	10,11	9,99	8,40	9,61	10,30
9.	Brazylia	7,72	7,73	7,86	7,41	7,82	7,72	7,63	8,70
10.	Niemcy	9,11	6,89	6,87	7,53	8,29	8,04	8,25	8,10

Zatrucie cyjanowodorem trzech pracowników ze skutkiem śmiertelnym zdarzyło się w Polsce w jednym z zakładów przeróbki benzolu [3]. Po dowiezieniu benzolu do zakładu, gdzie odbywa się dalsza jego przeróbka, benzol jest magazynowany w dużych zbiornikach magazynowych, rzędu kilkunastu m<sup>3</sup>. W czasie magazynowania w dolnej części zbiornika gromadzi się woda separatorowa, którą okresowo odpuszcza się do zakładowej oczyszczalni ścieków. Jeśli woda separatorowa zawiera znaczące stężenie cyjanowodoru, pochodzącego z gazu koksowniczego z koksowni, to może się on uwolnić do powietrza w otoczeniu zbiornika magazynowego i spowodować poważne zagrożenie dla pracowników obsługujących zbiornik magazynowy. Taki przypadek miał miejsce i śmiertelnemu zatruciu uległo trzech pracowników zakładu, w którym benzol przerabiano.

Celem badań wykonanych w ramach pracy inżynierskiej była analiza procesu koksowania węgla pod kątem powstawania cyjanowodoru w gazie koksowniczym i możliwości przedostawania się go do wody separatorowej przy produkcji benzolu, głównie chodziło o sprawdzenie skuteczności oczyszczania surowego gazu koksowniczego z cyjanowodoru.

## 2. Analiza możliwości przedostawania się cyjanowodoru rozpuszczonego w gazie koksowniczym do wody separatorowej

Benzol surowy stanowi przede wszystkim mieszaninę jednopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, takich jak benzen, toluen, ksylen i inne, destylujące w temperaturze do 180°C. Węglowodorem aromatycznym zawartym w benzolu surowym towarzyszą w niewielkich ilościach takie zanieczyszczenia jak: dwusiarczek węgla, cyklopentadien, dwucyklopentadien, tiofen, węglowodory parafinowe i naftenowe, a ponadto związki tlenowe i azotowe, głównie typu fenolu i zasad pirydynowych. Znane są trzy metody wydzielania benzolu surowego z gazu koksowniczego, polegające na:

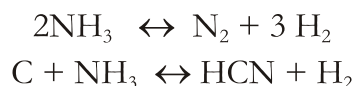
- absorpcji olejami chłonnymi,
- adsorpcji na stałych adsorbentach,
- sprężeniu z równoczesnym głębokim ochłodzeniem gazu.

Powszechnie i prawie wyłącznie stosowana jest metoda absorpcji olejami chłonnymi. W Polsce olejem chłonnym stosowanym do absorpcji benzolu z gazu koksowniczego jest olej płuczkowy, stanowiący jedną z frakcji smoły koksowniczej wrzącej w temperaturze 230-290°C [4]. W tab. 2 przedstawiono przeciętny skład benzolu surowego.

Tab. 2. Przeciętny skład chemiczny benzolu surowego (w% mas.) [4]

Benzen	71 – 74
Toluen	13 – 15
Ksylen i etylobenzen	3 – 4
Inden i kumaron	2 – 3
Styren	ok. 1,4
Polimetylobenzeny	1 – 3
Naftalen i metyonaftaleny	2 – 4
Dwusiarczek węgla i tiofen	1,0 – 1,2
Cyklopentadien i dwucyklopentadien	ok. 1,0
Zasady organiczne	ok. 0,3
Fenole	ok. 0,4

Z danych uzyskanych w piśmiennictwie wynika, że z 1 tony koksowanego suchego węgla, zawierającego 25% części lotnych, otrzymuje się około 32 kg smoły, 10 kg benzolu surowego, 3 kg amoniaku, 31 kg wody pirogenetycznej i 140 do 150 kg gazu, natomiast w 1 m<sup>3</sup> surowego gazu koksowniczego znajdują się różne produkty uboczne: m.in. od 6 do 10 g amoniaku (NH<sub>3</sub>), 0,5 do 1,5 g cyjanowodoru (HCN), od 7 do 12 g siarkowodoru (H<sub>2</sub>S), od 0,3 do 0,5 g disiarczku węgla (CS<sub>2</sub>) i wiele innych połączeń azotowych, siarkowych i węglowodorowych. Przytoczone dane przedstawiają skalę problemu zawartości substancji toksycznych, w tym głównie cyjanowodoru, w produktach koksowniczych. Węglowodory nienasycone w gazie koksowniczym ulegają polimeryzacji i cyklizacji z utworzeniem sześciocząłowego pierścienia aromatycznego. Tworzą się węglowodory aromatyczne benzen, toluen, ksylen i inne. Temperatura 700-800°C jest optymalna dla tworzenia się węglowodorów aromatycznych. Następuje rozkład wyższych fenoli z wytworzeniem fenoli niższych, które z kolei rozkładają się na tlenek węgla (CO), ditlenek węgla (CO<sub>2</sub>) oraz niższe węglowodory. Powyżej temperatury 600°C amoniak rozkłada się na wodór i azot, który reaguje z węglem i wodorem i tworzy się cyjanowodór, można to przedstawić reakcjami chemicznymi:



Reakcja ta jest endotermiczna i wymaga wysokich temperatur. W sprzyjających warunkach w temperaturze 800°C – 4%, a w 1000°C – 24% amoniaku może ulec przemianie na HCN i H<sub>2</sub>. Należy nadmienić że uzysk benzolu surowego jest najwyższy w temperaturze 1300°C, jak również zawartość benzenu w benzolu surowym jest najwyższa w tej temperaturze. Zawartość amoniaku obniża się ze wzrostem temperatury, a odpowiednio wzrasta zawartość cyjanowodoru w wodzie amoniakalnej. W temperaturze powyżej 800°C zwiększa się udział wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (naftalenu, antracenu) oraz zaczyna powstawać grafit. Niższe węglowodory rozkładają się stopniowo na pierwiastki [5, 6].

Cyjanowodór, który powstaje w komorze koksowniczej podczas pirolizy węgla wsadowego przechodzi przez dalsze etapy na oddziale węglowodórnych przede wszystkim:

- podczas chłodzenia surowego gazu koksowniczego w chłodnicach wstępnych, gdzie zwraca się uwagę m.in. na rozpuszczanie NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, HCN, fenolu i innych składników gazu w kondensacie wodnym,
- podczas oczyszczania koksowniczych wód ściekowych, w których zawartość cyjanoków może wahać się od 8,3 do 180 mg/dm<sup>3</sup>.

Wynika z tego że cyjanowodór, i to w znacznych ilościach może występować w gazie koksowniczym, a także w wodzie separatorowej, gdy skuteczność oczyszczania surowego gazu koksowniczego jest zbyt niska [3].

### 3. Metody oczyszczania surowego gazu koksowniczego

W związku z zaostrzającymi się wymaganiami w zakresie ochrony środowiska nastąpił rozwój i doskonalenie metod oczyszczania gazu. Ze względu na małą zawartość cyjanowodoru w gazie nie ma zasadniczej metody, która by przede wszystkim zajmowała się eliminacją tego związku z gazu koksowniczego. Oczyszczenie gazu z cyjanowodoru następuje przede wszystkim podczas odsiarczania gazu. Siarka występuje głównie (95÷98%) w postaci siarkowodoru, a ponadto siarczku (II) węgla, tiocyjanowodoru, tlenosiarczku węgla, tiofenu, merkaptanów i innych związków organicznych. Zawartość siarki w gazie surowym wynosi 2÷8 g/m<sup>3</sup>. Jest ona szkodliwym, niepożądanym składnikiem gazu. Siarkowodór ma własności silnie korodujące i toksyczne. W procesie spalania gazu powstaje z niego ditlenek siarki [5]. Aktualnie w Polsce sześć największych koksowni posiada instalację do odsiarczania gazu, są to:

- Zakłady Koksownicze „Zdzieszowice” Sp. z o.o.- Mital Steel Poland,
- Koksownia „Przyjaźń” S.A. w Dąbrowie Górniczej,
- Zakład Koksownia Oddział Huta w Krakowie S. A.- Mital Steel Poland,
- Koksownia Huty „Częstochowa” S.A. w Częstochowie,
- Koksownia „Radlin” w Radlinie, Kombinatoru Koksochemicznego S.A. w Zabrze,
- Koksownia „Victoria”, Zakładów Koksowniczych S.A. w Wałbrzychu.

W koksownictwie zastosowanie znalazły metody mokre odsiarczania gazu, należą do nich:

- katalityczno-sodowa metoda odsiarczania gazu z produkcją siarki,
- węglanowo-próżniowa metoda odsiarczania gazu z produkcją kwasu siarkowego (VI),
- amoniakalna metoda odsiarczania gazu z katalitycznym rozkładem amoniaku i produkcją siarki metodą Clausa lub kwasu siarkowego(VI) [5, 6].

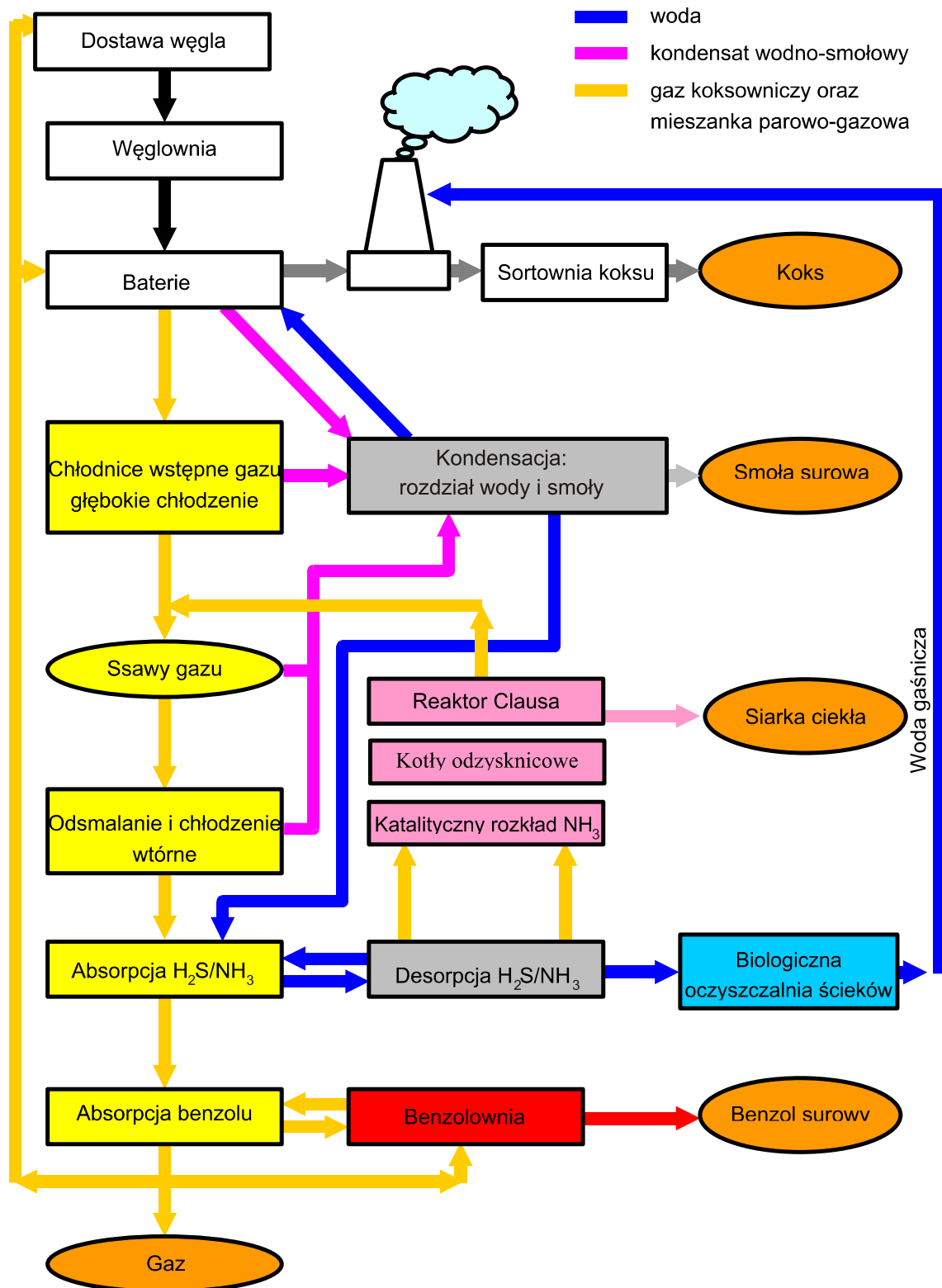
W Koksowni Radlin gaz koksowniczy, odsmolony do poziomu 20÷50 mg smoły/Nm<sup>3</sup> i schłodzony do temp. 23÷24°C kieruje się do instalacji absorpcji H<sub>2</sub>S i NH<sub>3</sub>. Po schłodzeniu gazu w chłodnicy wtórnej do temp. 23÷24°C gaz kierowany jest do płuczki H<sub>2</sub>S, w której następuje absorpcja siarkowodoru za pomocą wody amoniakalnej, odkwaszonej z instalacji desorpcji, wody odpędzonej z instalacji desorpcji nasyconej amoniakiem w płuczkach NH<sub>3</sub> nr. II i NH<sub>3</sub> nr I i wody amoniakalnej pogazowej po instalacji odsmałania wód, nasyconej amoniakiem w płuczce NH<sub>3</sub> nr I. Dla zintensyfikowania procesu odsiarczania wodę amoniakalną z 3-go i 5-tego stopnia płuczki H<sub>2</sub>S cyrkuluje się pompami. Następnie gaz przepływa kolejno przez płuczkę NH<sub>3</sub> nr I i płuczkę NH<sub>3</sub> nr II, w których następuje absorpcja amoniaku za pomocą wody odpędzonej i wody pogazowej. Trzeci, od dołu stopień płuczki NH<sub>3</sub> nr II przeznaczony jest do końcowego oczyszczenia gazu od siarkowodoru. Stopień ten może być zasilany 3-5%-owym roztworem NaOH, który jest dodatkowo cyrkulowany pompami dla dotrzymania właściwej gęstości zraszania wypełnienia. Tymi

samymi pompami zakwaszony 3-5% roztwór NaOH przetłaczany jest do instalacji desorpcji, gdzie zużywany jest do rozkładu amoniaku związanego.

Woda odpędzona po częściowym nasyceniu się amoniakiem w płuczce NH<sub>3</sub> nr II, przetłaczana jest ze zbiornikowej części tej płuczki, poprzez wymiennik na górny stopień płuczki NH<sub>3</sub> nr I. Po dalszym nasyceniu się amoniakiem woda ta odprowadzana jest, wraz z wodą pogazową, ze zbiornikowej części tej płuczki poprzez wymiennik na górny stopień płuczki H<sub>2</sub>S, w której nasycza się siarkowodorem. Nasycone amoniakiem i siarkowodorem wody technologiczne odprowadzane są ze zbiornikowej części płuczki H<sub>2</sub>S poprzez zamknięcie hydrauliczne do zbiornika skąd odprowadza się je jako woda amoniakalna zakwaszona, do instalacji desorpcji składników kwaśnych. Po dokonanych tam procesach i rozdzielaniu, wracają ponownie do obiegu absorpcji jako woda amoniakalna odkwaszona i odpędzona. Dla dotrzymania właściwej temperatury absorpcji, woda amoniakalna między poszczególnymi płuczkami oraz woda amoniakalna cyrkulująca na III i V stopniu płuczki H<sub>2</sub>S przetłaczana jest przez chłodnice, w których za pomocą wody chłodniczej odprowadzane jest ciepło powstające w procesach absorpcji NH<sub>3</sub> i H<sub>2</sub>S z gazu. Także woda pogazowa doprowadzana do wyżej wymienionej instalacji przepływa przez chłodnice, w celu schłodzenia jej do temperatury założonej w procesach absorpcji tj. (23÷24°C).

Gaz koksowniczy oczyszczony w instalacji absorpcji siarkowodoru i amoniaku kierowany jest do absorpcji benzolu. Woda zakwaszona kierowana jest do instalacji desorpcji składników kwaśnych i amoniaku z wód procesowych. Opisywanie dalszego procesu technologicznego postępowania z wodą zakwaszoną wykracza poza możliwości objętości tej publikacji. Gaz koksowniczy po absorpcji NH<sub>3</sub> i H<sub>2</sub>S o temp. T<sub>g</sub> 28°C, kierowany jest do instalacji absorpcji benzolu. Absorpcję węglowodorów (benzolu) z gazu prowadzi się za pomocą oleju płuczkowego. Olej płuczkowy wzbogacony benzolem w płuczkach instalacji absorpcji przetłacza się - pompą zainstalowaną w absorpcji - przez górne wymienniki deflegmatora, rurowe wymienniki ciepła (olej nasycony - olej odpędzony) i piec rurowy do środkowej części kolumny odpędowej. W kolumnie prowadzi się odpędzanie benzolu z oleju na drodze destylacji z parą wodną, wprowadzoną bezpośrednio do dolnej części kolumny. Odpędzony gorący olej płuczkowy spływa do zbiorników, skąd pompą jest tłoczony przez wymiennik ciepła, do chłodnicy wodnej chłodzenia końcowego oleju, a następnie wprost do płuczki benzolowej w instalacji absorpcji. Woda z oddzielenia benzolu z rozdzielaczy deflegmatorów spływa grawitacyjnie do zbiornika rozdzielacza i dalej do zbiornika skąd pompą jako tzw. „woda separatorowa” kierowana jest do nadmiarowej wody pogazowej [7].

Część wody separatorowej nie jest oddzielona od benzolu, jej ostateczne oddzielenie następuje w zbiornikach magazynowych u odbiorcy benzolu, gdzie następuje dalsza przeróbka benzolu, polegająca na rozdzielaniu składników benzolu. Ogólny schemat blokowy opisywanej technologii przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Blokowy schemat technologiczny koksowni.

## 4. Charakterystyka cyjanowodoru

Cyjanowodór (kwas pruski), jest cieczą bezbarwną o zapachu gorzkich migdałów. Masa cząsteczkowa 27,03 g/mol, temperatura topnienia – 13,3°C, temperatura wrzenia 25,7°C, gęstość 0,6884 g/cm<sup>3</sup>. Z wodą, etanolem, eterem miesza się w każdym stosunku. Z wodą tworzy stosunkowo słaby kwas cyjanowodorowy, którego sole noszą nazwę cyjanków. Jest bardzo łatwo wyczuwalny już w stężeniach 0,002-0,005 mg/dm<sup>3</sup>. W stanie ciekłym łatwo wybucha, pali się płomieniem fioletowym. Cyjanowodór daje połączenia z wieloma metalami, a także tworzy estry. W przyrodzie występuje w stosunkowo dużych ilościach w postaci związanej jako heterozyd. Najbardziej znana jest amigdalina, występująca w liściach i nasionach pestkowców (migdały, brzoskwinie, morele, śliwy, wiśnie). Cyjanowodór jest stosowany do odkażania statków, magazynów i zwalczania szkodników (środek dezynfekcyjny i deratyzacyjny). Jego sole (cyjanki) są stosowane w różnych procesach technologicznych (czyszczenie i hartowanie metali, złocenie, galwanizacja), w syntezie chemicznej przy produkcji mas plastycznych, gazu świetlnego, barwieniu, bejcowaniu i drukowaniu tkanin oraz analityce chemicznej [8, 9, 10].

Narażenie na duże stężenie cyjanowodoru w powietrzu dochodzące do 300 mg/m<sup>3</sup> i większe lub duże dawki cyjanków powoduje prawie natychmiastową śmierć. Osoba zatruta wydaje charakterystyczny okrzyk i pada w skutek porażenia ośrodka oddechowego, po którym następuje porażenie czynności serca. W zatruciach śmiertelnych cyjankami nie obserwuje się zmian anatomopatologicznych. Jedynie doustne zatrucie cyjankiem potasu lub sodu powoduje przekrwienie i nadżerkę błony śluzowej żołądka. W zatruciach cyjankami charakterystyczne jest różowe zabarwienie skóry, spowodowane obecnością tlenu we krwi żyłnej [6]. W tab. 3 przedstawiono działanie cyjanowodoru na człowieka.

Tab. 3. Działanie cyjanowodoru na człowieka [6]

Stężenie HCN w powietrzu mg/m <sup>3</sup>	Działanie
300	szybki zgon
200	zgon po 10 min.
120-150	zgon po 0,5 – 1h
20-40	słabe objawy po wielogodzinnym narażeniu

Przypadki zatruć będące wynikiem krótkiego kontaktu z małymi stężeniami cyjanowodoru lub małymi dawkami cyjanków są raczej rzadkie. Objawami takich zatruć są: zaburzenia mowy, równowagi, nudności, bóle głowy. Przedłużająca się jednak ekspozycja, nawet na małe stężenie cyjanowodoru, powoduje narastanie objawów jak w zatruciach ostrych. Krótkotrwałe działanie cyjanowodoru na skórę może wywołać bolesne zaczerwienienie i podrażnienie skóry, kilkuminutowe zaś narażenie wywołuje oparzenie nawet II stopnia [6]. Najwyższe dopuszczalne stężenie cyjanowodoru w powietrzu w środowisku pracy wynosi: NDS – 0,3 mg/m<sup>3</sup>, NDSP – 10 mg/m<sup>3</sup> [8].



## 5. Badanie zawartości cyjanowodoru w gazie koksowniczym w Koksowni Radlin

Do analizy pobrano gaz koksowniczy surowy i oczyszczony tzw. opałowy. Gaz koksowniczy surowy pobrano bezpośrednio z króćca pomiarowego na hali ssaw gdzie skład gazu jest uśredniony. Próbkę gazu koksowniczego oczyszczonego została pobrana z przewodu opałowego, zasilającego baterie koksownicze (bezpośrednio za instalacją do oczyszczania gazu). Na rys. 2 przedstawiono halę ssaw, a na rys. 3 fragment instalacji do oczyszczania gazu koksowniczego w Koksowni Radlin.



Rys. 2. Hala ssaw surowego gazu koksowniczego.



Rys. 3. Fragment instalacji do oczyszczania gazu koksowniczego w Koksowni Radlin.

Próbki gazowe pobierano do płuczek gazowych, jako roztwór pochłaniający zastosowano roztwór wodorotlenku sodowego o stężeniu  $0,1 \text{ mol/dm}^3$ .

Próbki gazu aspirowano w następujący sposób:

- gaz koksowniczy surowy:
  - a) pobrano  $3 \text{ dm}^3$  gazu – próbka 1 i 2,
  - b) pobrano  $5 \text{ dm}^3$  gazu – próbka 3 i 4.
- gaz koksowniczy oczyszczony:
  - a) pobrano  $3 \text{ dm}^3$  gazu – próbka 5 i 6,
  - b) pobrano  $5 \text{ dm}^3$  gazu – próbka 7 i 8.

Próbki po pobraniu przewieziono do laboratorium Instytutu Podstaw Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk w Zabrze. W tym laboratorium wykonano oznaczenia cyjanowodoru w gazie koksowniczym.

Metoda oznaczania polega na przeprowadzeniu cyjanowodoru w bromocyjan działaniem wody bromowej, a następnie na reakcji bromocyjanu z pirydyną i p-fenylenodwuaminą. Otrzymane w wyniku tej reakcji czerwone zabarwienie roztworu jest podstawą oznaczenia kolorymetrycznego. Metoda jest w wysokim stopniu specyficzna dla cyjanowodoru. Chlorocyjan i bromocyjan nie przeszkadzają w oznaczeniu, ponieważ ulegają rozkładowi podczas pochłaniania gazu w roztworze wodorotlenku

sodowego. Obecność rodanków powoduje zwiększenie wartości wyników badania, dlatego nie należy stosować tej metody w ich obecności.

Po przeliczeniu wyników oznaczeń w roztworze po pobraniu próbek na HCN zawarty w 1 m<sup>3</sup> gazu koksowniczego otrzymano następujące wyniki:

- gaz koksowniczy surowy:
  - a) próbki 1 i 2 – 1,45 mg HCN /m<sup>3</sup> badanego gazu,
  - b) próbki 3 i 4 – 1,8 mg HCN /m<sup>3</sup> badanego gazu.
- gaz koksowniczy oczyszczony:
  - a) próbki 5 i 6 – 1,2 mg HCN /m<sup>3</sup> badanego gazu,
  - b) próbki 7 i 8 – 1,5 mg HCN /m<sup>3</sup> badanego gazu.

## 6. Podsumowanie

Przemysł koksowniczy nie tylko związany jest z produkcją koksu, obok tego surowca wytwarza się wiele innych surowców przede wszystkim smołę, benzol, toluen, gaz koksowniczy, siarkę itp. Obecny rozwój technologiczny stwarza coraz większe możliwości wykorzystania tych produktów w innych dziedzinach przemysłowych poprzez wytwarzanie nowych substancji, zmniejszenie kosztów produkcji czy pozyskiwanie innych produktów np. produkcja metanolu z gazu koksowniczego. Wprowadzenie nowych technologii powoduje jednocześnie wzrost zagrożeń wynikający z konieczności obróbki nowych substancji, czy pojawieniem się zwiększonej emisji substancji poznanych. W związku z czym tak ważne jest prowadzenie monitoringu i analiz substancji wprowadzanych do obrotu, sprzedaży. W pracy badano stężenie cyjanowodoru w gazie koksowniczym w Koksowni Radlin, stężenie cyjanowodoru badano zarówno w gazie surowym i w gazie oczyszczonym i okazało się, że:

- nie stwierdzono znaczących różnic stężeń cyjanowodoru w gazie koksowniczym surowym i w gazie koksowniczym oczyszczonym co świadczy o braku efektu oczyszczania gazu z cyjanowodoru.

W obydwu przypadkach stężenia wynosiły około 1,5 mg HCN/m<sup>3</sup> nie mniej jednak w dalszych operacjach, prowadzących do produkcji benzolu z gazu koksowniczego może zachodzić rozpuszczanie cyjanowodoru w wodzie separatorowej, gdzie stężenie cyjanowodoru może osiągać wysokie wartości. Benzol jako produkt koksowni zawiera jeszcze znaczące ilości wody separatorowej, która jest oddzielana od benzolu dopiero w zbiornikach magazynowych u odbiorcy benzolu i jest odprowadzana do ścieków. Woda separatorowa ma przeważnie charakter kwaśny i wydzielanie się gazowego cyjanowodoru do otoczenia podczas oddzielania wody separatorowej u odbiorcy benzolu jest wysoce prawdopodobne. Dlatego też:

- koksownia produkująca i sprzedająca benzol powinna zamieszczać w Karcie Charakterystyki benzolu informację o występowaniu cyjanowodoru w wodzie separatorowej, co może zagrażać zdrowiu i życiu pracowników.

NDS dla cyjanowodoru w powietrzu stanowisk pracy wynosi 0,3 mg HCN/m<sup>3</sup>, stężenie cyjanowodoru powinno być stale monitorowane na stanowiskach pracy u odbiorcy benzolu, gdzie może dochodzić do emisji cyjanowodoru z wody separatorowej. Dla substancji chemicznych, dla których wyznaczono najwyższe dopuszczalne stężenie pułapowe (NDSP), a tak jest dla cyjanowodoru, stężenie cyjanowodoru na stanowiskach pracy powinno być mierzone w sposób ciągły z uruchamianiem alarmu gdy stężenie to jest przekraczane.

Proces powstawania cyjanowodoru w gazie koksowniczym jest reakcją endotermiczną, tak więc im wyższa jest temperatura procesu koksowania i im wyższa temperatura gazu koksowniczego tym stężenia cyjanowodoru w gazie koksowniczym mogą być wyższe. Temperatury koksowania dochodzące do temperatury 1300°C stosuje się wtedy, gdy chce się osiągnąć wyższą wydajność produkcji benzolu. Można tu postawić wniosek, że:

- przy wysokich temperaturach koksowania powinno się oznaczać stężenie cyjanowodoru w oczyszczonym gazie koksowniczym i także w wodzie separatorowej przed transportem benzolu do odbiorcy.

Problem występowania cyjanowodoru w gazie koksowniczym i w wodzie separatorowej jest dotychczas słabo zbadany. W tej pracy jedynie zasygnalizowano, ale jednocześnie udowodniono pomiarami, że cyjanowodór w gazie koksowniczym występuje. Powinno się więc podjąć dalsze badania nad tym zagadnieniem.

## LITERATURA

- [1] Coke Market Survey, 2007, Resource-Net, Brussels, Belgium.
- [2] J. Mielnikiewicz, M. Ściążko, R. Cieślak: 2007 – *Popyt i podaż koksu w kraju i na świecie – aktualnie i perspektywnie*. Wydanie Specjalne, Karbo, 2007, s. 4-12.
- [3] W. Mniszek: *Analiza przyczyny zbiorowego wypadku śmiertelnego w zakładzie przeróbki benzolu*, „Zeszyt naukowy” Wyższej Szkoły zarządzania Ochroną Pracy w Katowicach, Katowice 2007, nr 1(3).
- [4] B. Karabon: *Smoła węglowa i benzol koksowniczy jako surowce przemysłu chemicznego*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2002.
- [5] *Najlepsze dostępne techniki (BAT) Wytyczne dla branży koksowniczej*, prac. zbior. pod red. Aleksandra Sobolewskiego i Marka Ściążko, Wydawnictwo Instytutu Chemicznej Przeróbki Węgla, Zabrze 2006.
- [6] *Poradnik koksochemika. Część I: Koksownictwo*, Państwowe Wydawnictwo Techniczne, Katowice 1984.
- [7] Dokumentacja techniczno-ruchowa koksowni „Radlin”.
- [8] *Podstawy toksykologii*, prac. zbior. pod red. J. K. Piotrowskiego, Wydawnictwo Naukowo Techniczne, Warszawa 2006.
- [9] *Toksykologia współczesna*, prac. zbior. pod red. W. Seńczuka, Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa 2005.
- [10] Karta charakterystyki niebezpiecznej substancji: cyjanowodór – bezwodny.