

Paweł Ptaszyński

Główny Instytut Górnictwa w Katowicach,
Śląskie Środowiskowe Studium Doktoranckie w Katowicach
ul. Plac Gwarków 1, 40-166 Katowice

Wojciech Mniszek

Wyższa Szkoła Zarządzania Ochroną Pracy w Katowicach,
Katedra Inżynierii Środowiska i Higieny Pracy
ul. Bankowa 8, 40-007 Katowice

Potencjalne zagrożenie cyjanowodorem na terenie koksowni

Potential hazard from hydrogen cyanide in coking plant

Streszczenie

Koksownictwo w XXI wieku przeszło istotną modernizację w celu zmniejszenia oddziaływania na środowisko naturalne. Obecnie maszyny, urządzenia i instalacje gazu koksowniczego są wyposażone w nowoczesne zabezpieczenia, aby zapobiec niekontrolowanemu wydostawaniu się niebezpiecznych substancji z obiektów technologicznych, a także wyposażone są w systemy monitorowania szkodliwych substancji w powietrzu w koksowniach. Jednym z nierozwiązanych problemów jest obecność cyjanowodoru w gazie koksowniczym i w wodzie separatorowej powstałej w czasie produkcji benzolu. Benzol jest jednym z produktów w koksowni. W literaturze przedmiotu nie natrafiono na opisy dokładnych badań nad obecnością cyjanowodoru w gazie koksowniczym i w wodzie po oddzieleniu od benzolu. Celem tej pracy jest zobrazowanie potencjalnego zagrożenia cyjanowodorem w koksowni.

Słowa kluczowe: *cyjanowódór, benzol, gaz koksowniczy*

Abstract

In the twenty-first century in coke plants a several modernizations were implemented to improve environmental protection. Currently, machines, equipment and installations of coke gas are equipped with modern security to prevent uncontrolled escape of dangerous substances out of the technological facilities, and also are equipped with monitoring systems of harmful substances in the air in the coke

ovens. One of the unsolved problems is the presence of hydrogen cyanide in the coke oven gas as well as in water remaining after separation from benzole. Benzole is one of products in coke plants. In the literature lacks descriptions of the exact test on the presence of cyanide in coke oven gas and water after separation from benzole. The aim of this paper is to illustrate the potential danger from hydrogen cyanide in coke plants.

Keywords: *hydrogen cyanide, benzole production, coke oven gas*

1. Wprowadzenie

Cyjanowódor (kwas pruski) HCN o temperaturze wrzenia 25,7°C, temperaturze topnienia -13,4°C jest bezbarwną cieczą o zapachu gorzkich migdałów. Z wodą, etanolem, eterem miesza się w każdym stosunku. Jest bardzo łatwo wyczuwalny zapachowo już w stężeniach 0,002-0,005 mg/dm³. W stanie ciekłym łatwo wybucha, pali się płomieniem fioletowym. Cyjanowódor łączy się z wieloma metalami, a także tworzy estry. Wszystkie związki, z których w organizmie uwalnia się cyjanowódor są silnymi truciznami. Cyjanowódor występuje w przyrodzie w stosunkowo dużych ilościach w postaci związanej jako heterozydy. Najbardziej znana jest amigdalina, występująca w liściach i nasionach pestkowców (migdały, morele, brzoskwinie, śliwki, wiśnie). W pestkach zawartość amigdaliny jest dość znaczna, np. w 1 g pestek wiśni znajduje się 1,7 mg, a w migdałach jej zawartość wynosi 4,5 mg, w przypadku spożycia pestek o uszkodzonej łupinie w przewodzie pokarmowym następuje hydroliza, w wyniku której uwalnia się cyjanowódor. Może to doprowadzić nawet do śmiertelnego zatrucia. Znane są przypadki zatruc śmiertelnych po spożyciu 50-60 gorzkich migdałów przez dorosłą osobę. Przyjmuje się, że jeden gorzki migdał zawiera około 1 mg cyjanowodoru. Niebezpieczny jest również olejek z gorzkich migdałów, zawierający 4% cyjanowodoru. Cyjanowódor wykazuje silne działanie toksyczne, ponieważ hamuje układ enzymatyczny oksydazy cytochromowej, przez co uniemożliwia wykorzystanie tlenu przez komórki. Połączenie cyjanoków z enzymami jest odwracalne, odblokowane enzymy odzyskują ponownie swą aktywność, co wykorzystywane jest w ratowaniu zatrutych. Działanie innych układów enzymatycznych ulega również osłabieniu, ale w mniejszym stopniu, ponieważ śmierć spowodowana ustaniem oksydacyjnego metabolizmu następuje znacznie wcześniej, niż stężenie cyjanowodoru osiągnie poziom powodujący znaczące unieczynnienie innych enzymów. Cyjanowódor może również pobudzać aktywność różnych enzymów z czynną grupą tiolową. W pierwszym etapie zatrucia decydujące znaczenie ma znaczne niedotlenienie tkanek, następnie występują zmiany zwyrodnieniowe, rozwijające się w pierwszej kolejności w ośrodkowym układzie nerwowym. Widocznym objawem zatrucia jest jasnoczerwona barwa krwi żyłnej, spowodowana zmniejszoną zdolnością tkanek do zużywania dostarczanego im tlenu. Cyjanowódor może również wiązać się z hemoglobina krwi, ale nie ma to większego wpływu na przebieg zatrucia. Wiąże się natomiast łatwo

z methemoglobina, co zostało wykorzystane w ratowaniu zatrutych. Istnieją również obserwacje świadczące o mutagennym i teratogennym działaniu cyjanokw. Cyjanowódor zawarty w dymie papierosów, oprócz tlenku węgla, jest prawdopodobnie jedną z przyczyn małej masy ciała dzieci matek palących papierosy. Cyjanowódor używany był także do produkcji gazu „Cyklon B” który stosowano w czasie II Wojny Światowej w obozach koncentracyjnych do eksterminacji ludności [1].

2. Cyjanowódor w gazie koksowniczym

Cyjanowódor jest jednym ze składników gazu koksowniczego, który powstaje w czasie pirolizy węgla w piecu koksowniczym, występuje jako jeden z produktów ubocznych obok siarkowodoru, amoniaku, tlenków azotu i innych. W piśmiennictwie podaje się, że stężenie cyjanowodoru w gazie koksowniczym występuje na poziomie około 1-2 g/m³ [2]. Narażenie inhalacyjne na cyjanowódor lub cyjanki w dużych stężeniach prowadzi do śmierci. Przy występowaniu stężenia HCN w powietrzu powyżej 300 mg/m³ przez 1 min. zgon następuje bardzo szybko; przy stężeniu 200 mg/m³ zgon następuje po 10 min., przy stężeniu 150 mg/m³ zgon po 30-60 min. Śmiertelna dawka cyjanowodoru dla człowieka wynosi około 1 mg/kg m.c. [3]. Dopuszczalnego stężenia cyjanowodoru w powietrzu na stanowiskach pracy nie ustalono, a tzw. stężenie progowe NDSP, które nie może być przekroczone w żadnej chwili na stanowisku pracy wynosi 5 mg/m³ [4]. Porównując stężenie cyjanowodoru w gazie koksowniczym o wielkości około 1 g/m³ z NDSP = 5 mg/m³ widać powagę zagrożenia gdyby nastąpiło rozszczelnienie instalacji gazu koksowniczego w koksowni, co praktycznie może się zdarzyć.

Tabela. 1 Skład surowego gazu koksowniczego [2]

Table 1. Composition of the raw coke oven gas [2]

Lp.	Składnik	g/m ³
1.	Wodór, H ₂	45-54
2.	Metan, CH ₄	170-210
3.	Tlenek węgla, CO	63-88
4.	Ditlenek węgla, CO ₂	39-59
5.	Azot, N ₂	50-125
6.	Tlen, O ₂	6-10
7.	Etan, C ₂ H ₆	13-26
8.	Eten, C ₂ H ₄	13-26
9.	Propen, C ₃ H ₈	10-12
10.	Etin, C ₂ H ₂	1-2
11.	Naftalen, C ₁₀ H ₈	9-12
12.	Benzen i homologi	30-40
13.	Smoła	100-125
14.	Para wodna (pirogenetyczna)	70-130
15.	Para wodna (z wilgoci węgla)	260-340
16.	Amoniak, NH ₃	6-10
17.	Cyjanowodór, HCN	1-2
18.	Pirydyna i homologi	1-3
19.	Siarkowodór, H ₂ S	7-12
20.	Organiczne związki siarki	ok. 1
21.	Fenol i homologi	2-4
22.	Chlorki	ok. 1

Gaz koksowniczy to jeden z produktów, który przeznaczony jest w koksownictwie do dalszego wykorzystania. Aby jednak został on dalej wykorzystany do opalania baterii koksowniczej, a także jako produkt zbytu musi być poddany procesowi oczyszczania w celu usunięcia z niego niepożądanych substancji. Do oczyszczania gazu koksowniczego wykorzystuje się absorbery, w których gaz przepływa w przeciwnym kierunku przez odpowiednio dobraną ciecz absorpcyjną, która rozpuszcza zanieczyszczenie z gazu. Na początku procesu oczyszczania gaz skierowany jest do płuczki siarkowodorowej, gdzie przy użyciu wody amoniakalnej wymywa z gazu siarkowodór i inne niebezpieczne gazy. Następnie przechodzi przez absorber, który przy użyciu tak zwanej wody odpędzonej oczyszcza gaz ze związków amoniaku. Wody użyte do tych procesów trafiają do instalacji desorpcji składników kwaśnych gdzie są oczyszczane, a niebezpieczne gazy trafiają na instalacje katalitycznego rozkładu amoniaku i produkcji siarki, gdzie są przerabiane na produkty użyteczne, takie jak na przykład siarka. Trzecim i ostatnim procesem oczyszczania jest absorpcja benzolu, w którym stosuje się

oleje chłonne do wymycia węglowodorów aromatycznych (benzen, toluen i ksylen) odzyskiwane dalej, jako produkt zbytu zwany benzolem [5].

3. Kontrola zawartości zanieczyszczeń w gazie koksowniczym i w ściekach

W czasie codziennych badań laboratoryjnych w koksowniach wykonuje się analizy gazu koksowniczego surowego i oczyszczonego. Gaz do analizy pobierany jest w dwóch miejscach: na ssawie gazu - surowy i za płuczką benzolową - oczyszczony. W gazie oznacza się podstawowe składniki gazu koksowniczego i także niektóre zanieczyszczenia. Do analizy pobierane są także ścieki oczyszczone w biologicznej oczyszczalni ścieków. Wyniki analiz laboratoryjnych z przykładowymi wynikami przedstawiono w tabelach 2, 3 i 4. Zawartość cyjanków wolnych i związanych w ściekach przedstawiono w tabeli 5 [6].

Tabela. 2. Zawartość tlenku węgla w gazie koksowniczym (analiza gazu z Koksowni „Radlin” wykonana przez Centralne Laboratorium Pomiarowo - Badawcze Sp z o.o. Pracownia Badań – Oddział „Radlin”)

Table 2. Carbon monoxide content in the coke oven gas (gas analysis from Coking Plant "Radlin" performed by the Central Laboratory Measurement - Research Ltd. Research Office - Branch "Radlin")

Data badania	Gaz surowy [% objętości]	Gaz oczyszczony [% objętości]
6.01.2012 r.	3,2	2,7
17.01.2012 r.	3,1	2,5
20.01.2012 r.	3,1	2,3
24.01.2012 r.	3,2	2,3
7.02.2012 r.	3,1	2,3
14.02.2012 r.	3,0	2,6
21.02.2012 r.	2,9	2,3
28.02.2012 r.	2,6	2,3
6.03.2012 r.	3,1	2,3
16.03.2012 r.	2,9	2,4
20.03.2012 r.	2,8	2,2
23.03.2012 r.	2,9	2,1

Tabela 3. Zawartość siarkowodoru w gazie koksowniczym w koksowni „Radlin” (analiza gazu z Koksowni „Radlin” wykonana przez Centralne Laboratorium Pomiarowo - Badawcze Sp z o.o. Pracownia Badań – Oddział „Radlin”)
 Table 3. Content hydrogen sulfide in the coke oven gas in coke plant "Radlin" (gas analysis from Coking Plant "Radlin" performed by the Central Laboratory Measurement - Research Ltd. Research Office - Branch "Radlin")

Data badania	Gaz surowy [g/Nm ³]	Gaz oczyszczony [g/Nm ³]
6.01.2012 r.	1,45	0,49
10.01.2012 r.	2,97	0,42
24.01.2012 r.	1,57	0,44
27.01.2012 r.	2,43	0,43
7.02.2012 r.	1,59	0,48
14.02.2012 r.	3,54	0,34
21.02.2012 r.	4,95	0,48
28.02.2012 r.	5,41	0,49
6.03.2012 r.	3,96	0,48
16.03.2012 r.	3,26	0,43
20.03.2012 r.	2,37	0,49
23.03.2012 r.	4,31	0,49

Tabela 4. Zawartość amoniaku w gazie koksowniczym (analiza wykonana przez laboratorium Zakładowej Kontroli Jakości w Koksowni „Radlin”)

Table 4. Ammonia content in the coke oven gas (analysis performed by the laboratory of Factory Quality Control in Coking Plant "Radlin")

Data badania	Gaz surowy [g/Nm ³]	Gaz oczyszczony [g/Nm ³]
6.01.2012 r.	1,87	0,0030
10.01.2012 r.	3,4	0,0044
24.01.2012 r.	1,95	0,0017
27.01.2012 r.	5,41	0,0046
7.02.2012 r.	1,04	0,0296
14.02.2012 r.	3,94	0,0298
21.02.2012 r.	3,38	0,0290
28.02.2012 r.	3,19	0,0294
6.03.2012 r.	4,61	0,0296
16.03.2012 r.	1,99	0,0262
20.03.2012 r.	2,87	0,0297
23.03.2012 r.	3,55	0,0291

Tabela 5. Zawartość cyjaników wolnych i związanych w ściekach (analiza wykonana przez laboratorium Zakładowej Kontroli Jakości w Koksowni „Radlin”)

Table 5. Content free and bound cyanides in wastewater (analysis performed by the laboratory Quality Control Works Coking Plant "Radlin")

Data badania	Cyjaniki wolne [mg/l]	Cyjaniki związane [mg/l]
2.03.2012 r.	0,45	4,65
4.03.2012 r.	0,48	4,80
6.03.2012 r.	0,24	4,76
9.03.2012 r.	0,48	4,98
11.03.2012 r.	0,42	4,25
13.03.2012 r.	0,45	4,52
16.03.2012 r.	0,41	4,16
18.03.2012 r.	0,46	4,21
20.03.2012 r.	0,48	4,21
23.03.2012 r.	0,48	4,90
25.03.2012 r.	0,36	4,86
27.03.2012 r.	0,38	4,50

Powyższe wyniki pokazują, że w czasie oczyszczania gazu koksowniczego zachodzi znaczna redukcja zawartości w gazie koksowniczym tlenu węgla, siarkowodoru i amoniaku. W oczyszczonych ściekach odprowadzanych z koksowni cyjaniki wolne i związane nie przekraczają wartości dopuszczalnych [7].

Powstaje pytanie dlaczego nie wykonuje się analiz cyjanowodoru w gazie koksowniczym, który również powinien być skutecznie wymyty i zneutralizowany na instalacji katalitycznego rozkładu. W chwili obecnej w Koksowni „Radlin” nie są prowadzone żadne badania kontrolujące stężenie cyjanowodoru w gazie koksowniczym. Zatem może cyjanowodor nie stanowi w koksowni aż takiego zagrożenia? Znając już jego toksyczne działanie na organizm człowieka trzeba jeszcze przypomnieć iż cyjanowodor rozpущa się w wodzie bez ograniczeń [8], co pozwala mu przechodzić ze stanu gazowego do roztworu czego dowodem jest obecność cyjaników wolnych i związanych w ściekach koksowniczych. Cyjanowodor ma zdolność do rozpuszczania się w oleju chłonnym stosowanym do absorpcji benzolu, a także rozpuszcza się w wodzie separatorowej z benzolu. Zatrucie ze skutkiem śmiertelnym cyjanowodorem uwolnionym do stanu gazowego z wody separatorowej rozpoznano u trzech pracowników w zakładzie przeróbki benzolu poza koksownią [9]. Dlatego badania laboratoryjne nie powinny ograniczać się jedynie do analizy stężenia HCN w gazie koksowniczym, zawartość cyjaników powinna być także oznaczana w wodzie separatorowej, aby dać obraz jak duże jest zagrożenie pracowników, którzy mogą mieć kontakt z gazem koksowniczym i z wodą separatorową. Po 2005 r. w Kartach charakterystyki dla benzolu surowego [10] i także w kilku jeszcze innych opracowaniach, zaczęły się

pojawiać ostrzeżenia o zawartości rozpuszczonego cyjanowodoru w niebezpiecznych ilościach w wodzie zawartej w benzolu. Jednak w żadnym z tych dokumentów nie ma wskazanych konkretnych wartości liczbowych stężeń cyjanów wolnych i związanych w wodzie separatorowej. Dodatkowy problem pokazują wyniki wstępnych badań stężenia cyjanowodoru w gazie koksowniczym zarówno przed i po jego oczyszczeniu. Wyniki tych badań były zaskakujące, próbka w gazie surowym zawierała 1,4 mg HCN/m³ badanego gazu, a w gazie oczyszczonym stężenie wyniosło 1,2 mg HCN/m³ badanego gazu. Jak się okazało oczyszczenie gazu koksowniczego z cyjanowodoru w instalacji nie było skuteczne, co może stanowić poważne zagrożenie [11].

4. Przegląd metod oznaczania cyjanowodoru w gazie koksowniczym i w wodzie separatorowej

Celem tej publikacji nie jest wybranie metody oznaczania cyjanowodoru w opisywanych mediach, celem jest wykazanie, że brakuje opisów dobrych metod, stąd występują trudności w precyzyjnym oznaczaniu cyjanowodoru i nie ma wielu doniesień literaturowych o wynikach oznaczania w tych mediach. Opisywanych metod oznaczania cyjanowodoru w gazie jest niewiele, prawdopodobnie ze względu na trudności podczas przygotowania próbki. Gaz pochłania się w specjalnych sorbentach, aby przeprowadzić cyjanowodor w sposób ilościowy do roztworu i dokonać analizy. Gaz koksowniczy jest złożonym medium, zawierającym wiele różnych składników organicznych i nieorganicznych, stąd też są trudności z precyzyjnym wyodrębnieniem cyjanowodoru do oznaczania końcowego. Istnieje Polska Norma [12], gdzie opisana jest metoda potencjometryczna oznaczania cyjanowodoru w gazie koksowniczym. Próbkę gazu koksowniczego pobiera się do dwóch płuczek absorpcyjnych z roztworem wodorotlenku potasu z prędkością 40 do 60 dm³/godz. Oznaczenie cyjanów w roztworze przeprowadza się metodą miareczkowania potencjometrycznego. W normie nie opisano wpływu matrycy na wyniki miareczkowania potencjometrycznego, stosowana elektroda szklana jest wyjątkowo czuła na zanieczyszczenia obecne w gazie koksowniczym, nie podano także oznaczalności metody ani jej dokładności, taki opis metody jest wadliwy i mało przydatny w praktyce. Nie spotkano w literaturze wyników badań oznaczania cyjanowodoru w gazie koksowniczym metodą opisaną w tej normie. W literaturze krajowej można także spotkać opis metody oznaczania HCN po poborze próbki gazu koksowniczego na płuczkę z wodorotlenkiem sodowym i miareczkowym oznaczaniu cyjanów azotanem srebra w środowisku alkalicznym [13]. Metod miareczkowych w nowoczesnych laboratoriach chemicznych już się nie stosuje, są za mało selektywne i mało precyzyjne. Spotkać można także opisy metod spektrofotometrycznych [14], polegających na pomiarach absorbancji w zakresie światła widzialnego. Znane są także opisy metod z zastosowaniem chromatografii jonowymiennej, nie mniej jednak nie natrafiono na poważniejsze doniesienia z wynikami oznaczania cyjanowodoru w gazie koksowniczym i także z opisem metody oznaczania.

Bardziej przejrzysta jest sytuacja w zakresie oznaczania cyjanów wolnych i związanych w ściekach, w tym także w ściekach z koksowni [15, 16]. Nie natrafiono na bezpośredni opis oznaczania cyjanów w wodzie separatorowej, można jednak przypuszczać, że oznaczanie w wodzie separatorowej będzie podobne do oznaczania cyjanów wolnych i związanych w ściekach. Woda separatorowa zawiera w sobie pewne czynniki, które mogą przeszkadzać w oznaczaniu, należy więc na początku sprawdzić obecność związków przeszkadzających, a następnie je w odpowiedni sposób usunąć. Dokonuje się następnie dwóch destylacji w celu wydzielenia cyjanów, które pochłaniane są w roztworze wodorotlenku sodu. Pierwszą przeprowadza się w środowisku obojętnym a drugą w środowisku kwaśnym. Tak przygotowane próbki - destylaty są wykorzystywane do przeprowadzenia oznaczenia. To jaką metodą dokona się oznaczenia zależy od dostępu do odczynników oraz sprzętu. Metod oznaczania cyjanowodoru w roztworze jest dużo. Wyróżnić można metody: miareczkową, kolorymetryczną i spektrofotometryczną, potencjometryczną z wykorzystaniem elektrod jonoselektywnych oraz metodę chromatografii jonowymiennej. Metody spektrofotometryczne są dokładniejsze, a zakres ich stosowalności zaczyna się od 0,01 [mg/dm³]. Jej minusem jest przy oznaczaniu cyjanów, sporządzanie dużej ilości roztworów KCN (mających właściwości trujące) w celu kalibracji spektrofotometru, bez której nie da się przeprowadzić analizy. Wyniki pomiaru są powtarzalne, a metoda jest czuła [17].

5. Podsumowanie

Cyjanowódór to substancja silnie trująca, która w koksownictwie występuje nie tylko w gazie koksowniczym, ale także w ściekach i wodzie separatorowej. Praca z tymi produktami koksowania może być niebezpieczna dla zdrowia i życia pracowników. Zagrożenie to potęguje się w momencie kiedy pracownicy nie zdają sobie sprawy z jak groźną trucizną pracują, nieświadomość ta może powodować, że czujna i uważna praca zamienia się w beztroską rutynę. Istniejące instalacje do oczyszczania gazu koksowniczego są często wyeksploatowanymi urządzeniami, które nie pracują w pełnej wydajności. Nie przestrzeganie harmonogramu remontów, nieprawidłowa eksploatacja, zaniedbania prowadzące do awarii i częste wady konstrukcyjne to poważne zagrożenie dla pracowników. W koksowniach brakuje rutynowych badań laboratoryjnych, stwierdzających obecność i stężenie cyjanowodoru w gazie koksowniczym i w wodzie separatorowej, obniża to poziom bezpieczeństwa pracy. Istniejące w cytowanych aktach prawnych NDSP dla cyjanowodoru w powietrzu na stanowiskach pracy jest wielokrotnie niższe od stwierdzanych stężeń w gazie koksowniczym, istnieje więc realne zagrożenie dla pracowników, gdy stężenia HCN na stanowiskach pracy nie są kontrolowane. Nie jest obecnie możliwe wybranie rzetelnej metody do rutynowego oznaczania cyjanowodoru w opisywanych mediach, doniesienia literaturowe są skąpe i sprzeczne.

LITERATURA

- [1] Seńczuk W.: *Toksykologia. Podręcznik dla studentów, lekarzy i farmaceutów*, Wydawnictwo Lekarskie PZWL, 1987.
- [2] Karcz A.: *Gaz koksowniczy jako surowiec do produkcji wodoru*, Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, „Polityka Energetyczna”, tom 12; zeszyt 1/2009.
- [3] Agency for Toxic Substances and Disease Registry 2004: *Toxicological profile for cyanide – Draft for Public Comment*. Atlanta G.A.: US Department of Health and Human Services, Public Health Service.
- [4] <http://www.ciop.waw.pl/25541.html>.
- [5] Dokumentacja zakładowa; *Instrukcja technologiczna Węglopochodnych*, Radlin 2006.
- [6] Dokumentacja zakładowa Koksowni „Radlin”, Wyniki analiz wykonanych przez Centralne Laboratorium Pomiarowo - Badawcze Sp z o.o. Pracownia Badań – Oddział Radlin.
- [7] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 28 stycznia 2009 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzeniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego; Dz.U. 2009 nr 27 poz. 169.
- [8] Karta charakterystyki niebezpiecznej substancji, cyjanowódor – bezwodny.
- [9] Mniszek W., Smolik E., Kozera G.: *Analiza przyczyn zbiegowego wypadku śmiertelnego w zakładach przeróbki benzolu*, Zeszyt Naukowy WSZOP, Nr 1(2)/2006.
- [10] Karta charakterystyki Benzol Koksowniczy, dostawca Karty Koksownia Przyjaźń S.A., aktualizacja z 2010 roku.
- [11] Borek R.: *Problematyka cyjanowodoru w gazie koksowniczym*; praca dyplomowa inżynierska, Wyższa Szkoła Zarządzania Ochroną Pracy, Katowice 2009.
- [12] PN – C-97095, Oznaczanie zawartości cyjanowodoru i siarkowodoru w gazie koksowniczym metodą potencjometryczną, 1997.
- [13] Norma Branżowa BN 78/0511-32, Koksownictwo. Metody kontroli analitycznej odsiarczalni Thylox w koksowniach.
- [14] Verma A.K., Gupta V.K.: *Spectrophotometric determination of Cyanide and Hydrogen Cyanide Using p-Aminobenzoic acid as a New Reagent and Its Application in Steel Industries*, Asian Journal of Chemistry Vol.8 No4, 1966.
- [15] Michalski R., Głowała K.: *Oznaczanie cyjanoków w surowych i oczyszczonych ściekach koksowniczych*, „Ekologia i Technika”, R. 14 nr 2, 2006.
- [16] US EPA. Method 9010: (1992). Total and Amenable Cyanide: Distillation.
- [17] Minczewski J., Marczenko Z.: *Chemia analityczna – chemiczne metody analizy ilościowej*, PWN, Warszawa 2005.