



**INSTYTUT CHEMICZNEJ
PRZERÓBKI WĘGLA**



niepodległa

**POLSKA
STULECIE ODZYSKANIA
NIEPODLEGŁOŚCI**

**Właściwości ubocznych
produktów koksowania w
zakładach zrzeszonych w
Konsorcjum Producentów
Koksu.**

**Możliwości wykorzystania
smoły koksowniczej jako
prekursora materiału na anody
baterii litowo – jonowych**

**K.Szafraniec, K.Flak - Helt, A.Seniuk (JSW KOKS S.A.), P.Bargieł
(Koksownia Częstochowa Nowa Sp. z o.o.), I.Lis, K.Popielewska
(WZK „Victoria” S.A.), Z.Robak, M.Chrubasik (IChPW, Zabrze)**

Plan prezentacji

- **Działalność Konsorcjum Producentów Koksu**
- **Właściwości produktów węglpochodnych produkowanych w polskich koksowniach, IV seria badań 2017**
- **Stabilne właściwości smoły koksowniczej – porównanie z wynikami uzyskanymi w poprzednich seriach badań**
- **Uwarunkowania wznowienia przerobu smoły koksowniczej w Polsce**
- **Przerób paków węglowych do materiałów przydatnych do produkcji baterii litowo – jonowych**
- **Podsumowanie**

Wyniki badań produktów węglopochodnych

Gaz koksowniczy

		Jadwiga	Przyjaźń	Radlin	KCN	WZK V
H ₂	%	56,22	55,22	59,98	56,39	56,39
O ₂	%	0,87	0,88	0,48	0,62	0,48
N ₂	%	4,01	11,51	2,25	4,975	7,33
CO	%	6,14	5,19	6,4	6,12	4,8
CH ₄	%	25,04	22	23,57	26,44	24,69
CO ₂	%	2,26	2,44	2,06	2,035	2,74
C ₂ H ₄	%	2,41	1,82	2	2,39	1,67
C ₂ – C ₄	%	1,13	0,98	0,97	1,08	0,93
H ₂ S	ppm	1515	8	138	94	94
COS	ppm	2	83	13	9,5	17
Gęstość	kg/m ³	0,472	0,514	0,428	0,473	0,479
W. opałowa	MJ/m ³	18,39	16,25	18,00	18,49	17,34



...my przekraczamy standardy!

Wyniki badań produktów węglopochodnych

Benzol koksowniczy

Skład benzolu

	Wałbrzych	Częstochowa	Przyjaźń	Radlin	Jadwiga
Składnik	%m/m	%m/m	%m/m	%m/m	%m/m
benzen	66,55	62,42	66,18	65,61	63,32
tiofen	0,2		0,19	0,21	0,24
toluen	17,14	18,80	13,03	14,21	15,81
etylobenzen	0,09	0,10	0,01	0,13	0,13
m,p-ksylen	1,65	1,22	1,28	1,56	1,72
o-ksylen	2,99	2,10	2,27	2,57	2,77
kumen	0,01	0,00	0	0	0
mezytylen	0,24	0,16	0,19	0,24	0,32
Hemimeliten	0,22	0,17	0,18	0,28	0,37
inden	1,39	1,11	1	2,1	3,15
naftalen	1,46	1,39	1,15	1,59	2,69
styren	1,11	0,86	0,9	1,37	1,37
fenol	0,05	0,12	0,04	0,04	0,05
1-metylnaftalen			0,32	0,28	0,05
2-metylnaftalen			0,98	0,79	0,19
SUMA składników	93,01	88,450	87,92	90,98	92,18

Wyniki badań produktów węglpochodnych

Benzol koksowniczy

Analiza techniczna

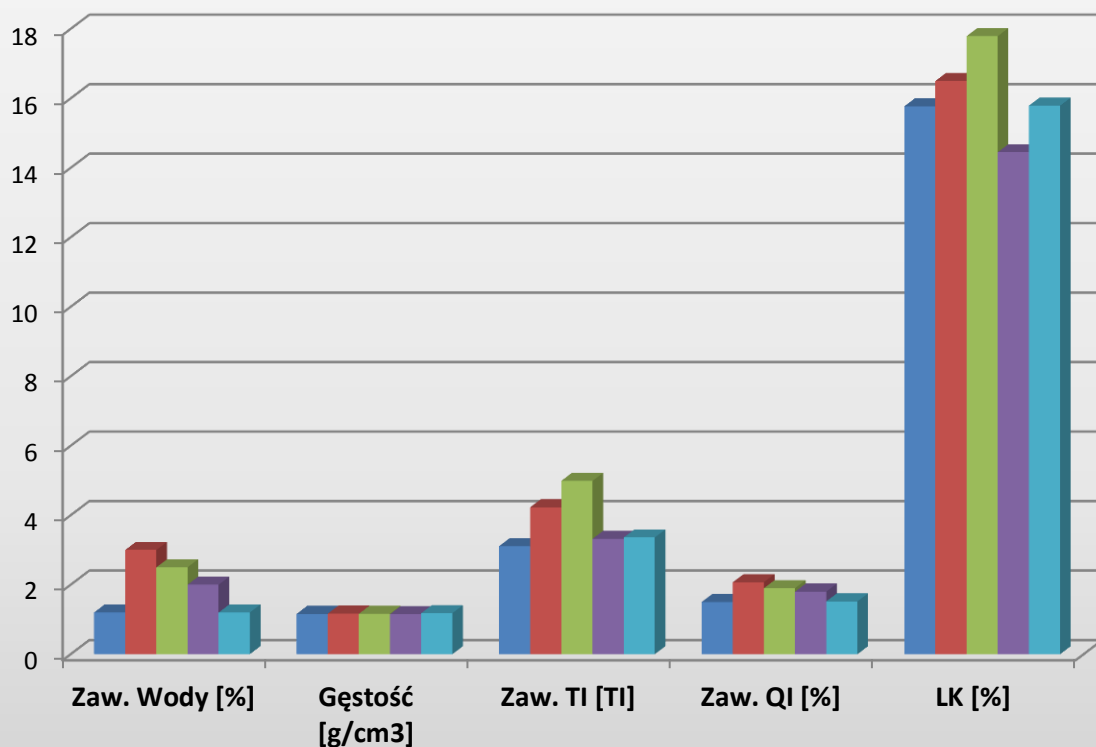
	Przyjaźń	Jadwiga	Radlin	Victoria	KCN
Zawartość wody [%]	0,05	0,2	0,07	0,08	0,07
Gęstość w 20°C [g/cm ³]	0,875	0,883	0,881	0,881	0,883
Lepkość Englera w 20°C [°E]	0,94	0,92	0,98	0,94	1,09
Destylacja					
początek [oC]	74	82	79	80	82
5 ml [°C]	79	86	81	83	85
10ml [oC]	81	87	83	84	87
20ml [oC]	84	90	85	86	90
30ml [oC]	86	92	87	89	92
40ml [oC]	88	94	90	92	95
50ml [oC]	90	96	92	94	97
60ml [oC]	94	100	95	98	102
70ml [oC]	101	107	100	104	107
80ml [oC]	109	118	107	112	115
90ml [oC]	126	154	128	132	135
95ml [oC]	222(98) ¹	185	135(93) ²	164	180
96ml [°C]				213	210

Wyniki badań

Smola koksownicza analiza techniczna i elementarna

	Przyjaźń	Jadwiga	Radlin	WZK
Zawartość C [%]	91,7	90,5	87,9	88,4
Zawartość H [%]	5,3	5,54	5,26	5,49
Zawartość N [%]	0,93	1,03	0,99	0,88
Zawartość S [%]	0,37	0,43	0,38	0,37

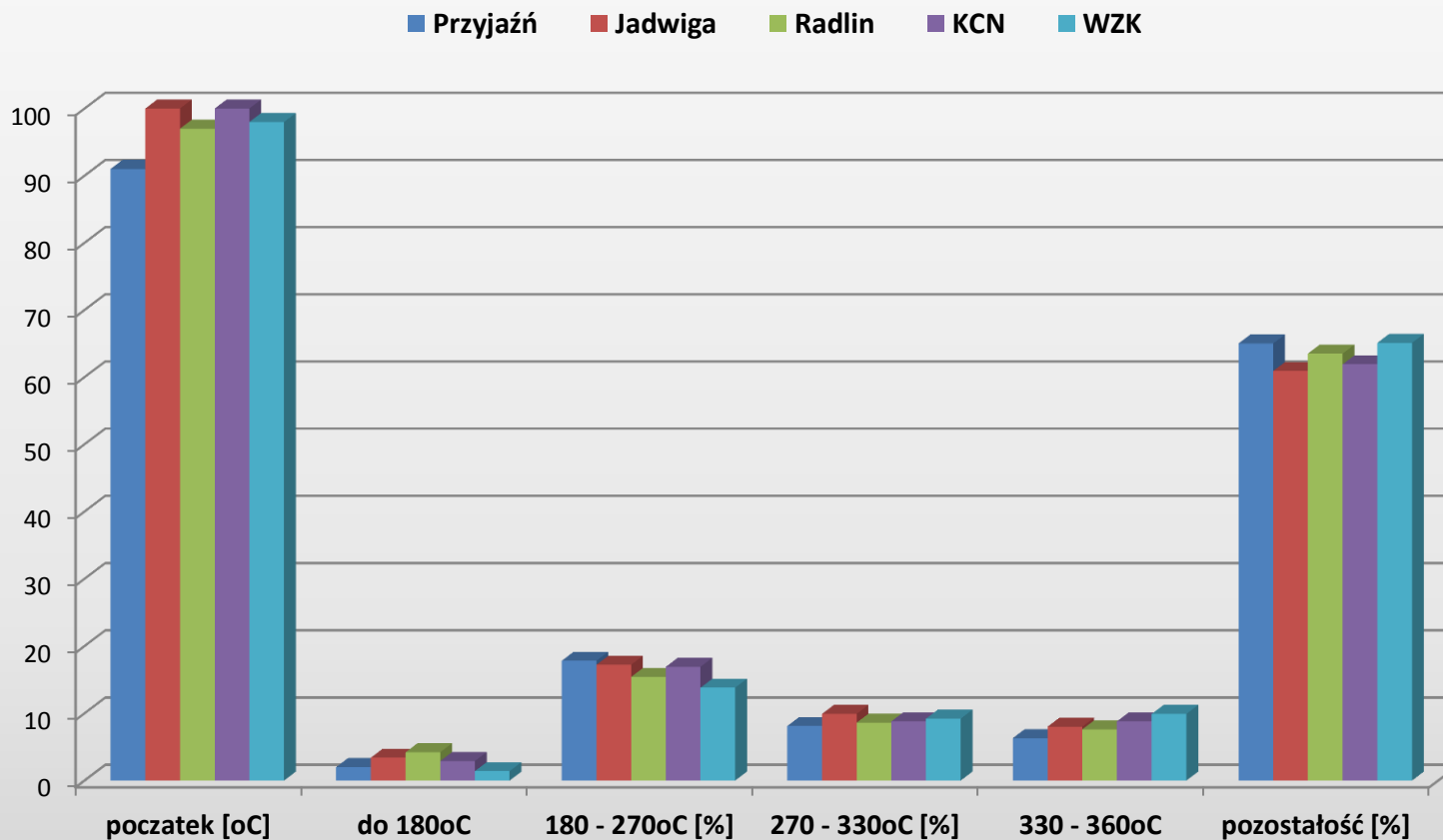
■ Przyjaźń ■ Jadwiga ■ Radlin ■ KCN ■ WZK



...my przekraczamy standardy!

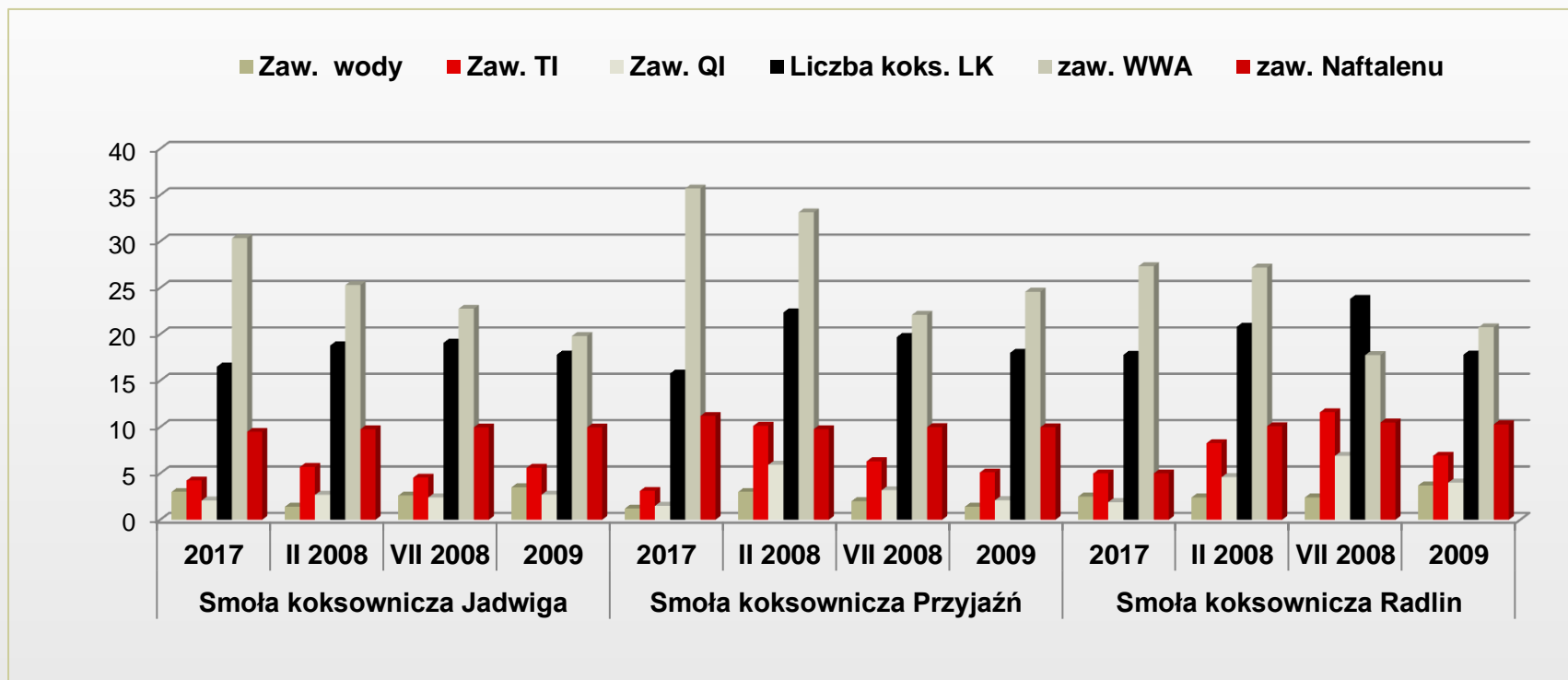
Wyniki badań

Smoła koksownicza destylacja



...my przekraczamy standardy!

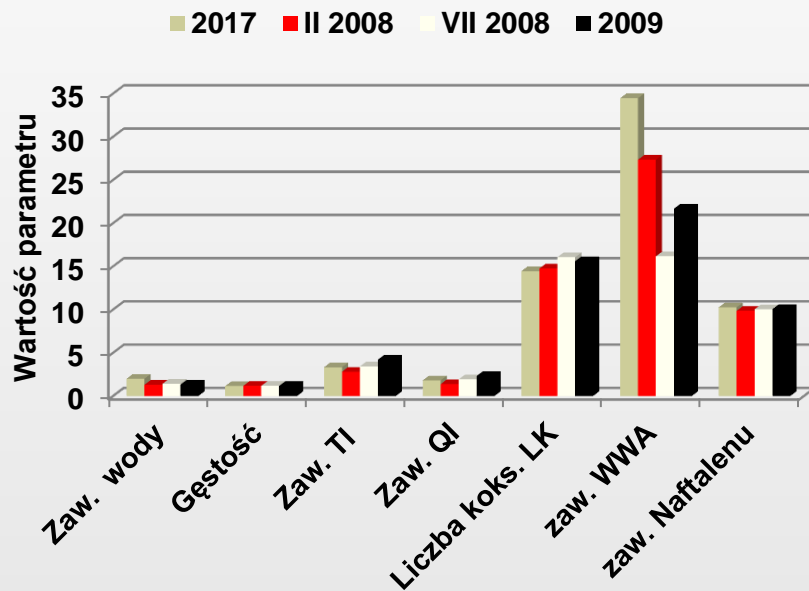
Porównanie właściwości smoły



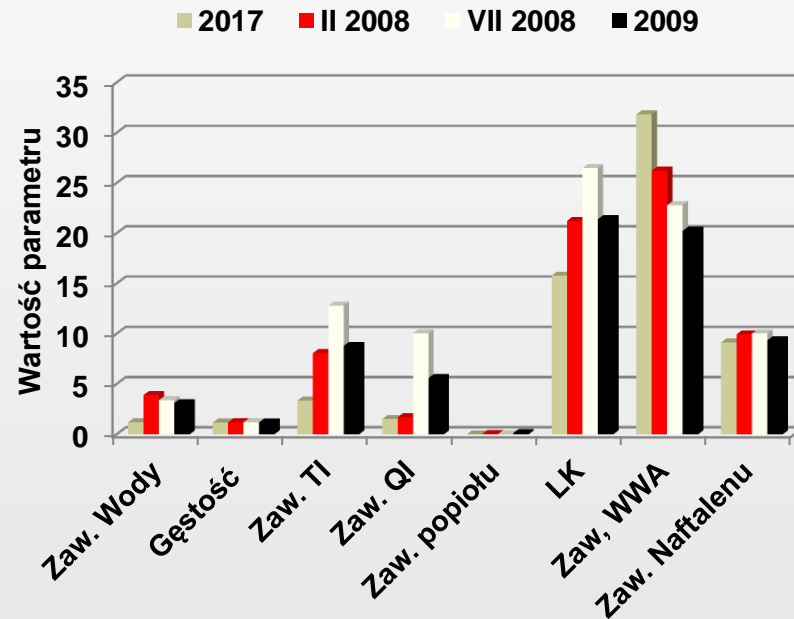
Zakres zmian wartości podstawowych właściwości smoły koksowniczej w seriach badań realizowanych podczas prac KPK dla koksowni JSW KOKS S.A.

Porównanie właściwości smoły

WZK Victoria

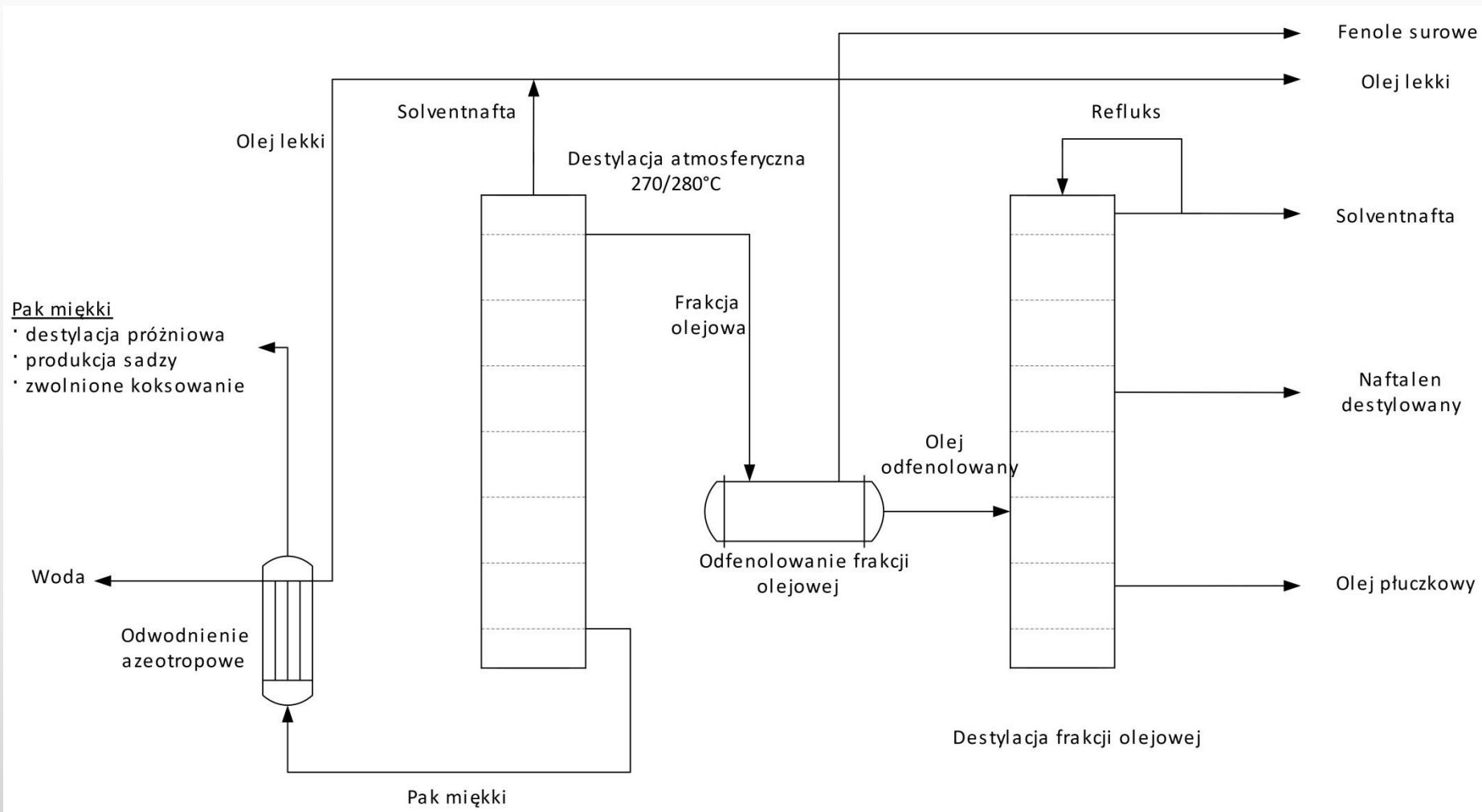


KCN Częstochowa



Zakres zmian wartości podstawowych właściwości smoły koksowniczej w seriach badań realizowanych podczas prac KPK dla koksowni WZK Victoria S.A. oraz Koksownia Częstochowa Nowa sp. z o.o.

Destylacja atmosferyczna smoły koksowniczej i produkcja paku miękkiego



...my przekraczamy standardy!

Destylacja atmosferyczna z produkcją olejów, paku miękkiego i mezofazy sferycznej

Smoła
odwodniona
azeotropowo
(100 %)
200 000 t

Destylacja
atmosferyczna

Olej lekki + solwentnafta (3,5 %) 7 000 t
Fenole (3,0 %) 6 000 t (12-15 % roztwór)
Naftalen (10,0 %) 20 000 t
Olej płuczkowy (8,5 %) 17 000 t
Pak miękki (75 %) 150 000 t

Wydzielony strumień paku
(25,0 %) 50 000 t

Termopreparacja 400 – 450°C

Pak mezofazowy
(15 %) 30 000 t
(o zawartości mezofazy 40 – 55%)

Ekstrakcja

Mezofaza
sferyczna (5,0 %)
10 000 t

oleje do sadzy
+ gaz
(5 %) 10 000 t

Pozostałość do
oleju na sadzę
(5 %) 10 000 t

pozostały strumień paku do produkcji
sadzy (50,0 %) 100 000 t

+
(10,0 %) 20 000 t olejów z produkcji
mezofazy sferycznej do produkcji
sadzy

Suma CBO + gaz: 70,0 % 120 000 t

Karbonizacja, grafityzacja i otrzymanie **MCMB ok. 8 000 t (4%)**

Technologia preparacji paku mezofazowego

Patent PL 174656

Zakres parametrów pracy instalacji demonstracyjnej:

- ❑ temperatura w mieszalniku paku: 220-280°C,
- ❑ temperatura wyparki cienkowarstwowej: 370-410°C,
- ❑ temperatura reaktora termopreparacji: 370-420°C,
- ❑ czas przetrzymania w temperaturze końcowej: 8-16 h,
- ❑ porcja paku do termopreparacji dozowana do topielnika: ok. 5kg/10 h,
- ❑ wydajność instalacji, produkcja paku termopreparowanego: ok. 0.2-0.6 kg/h

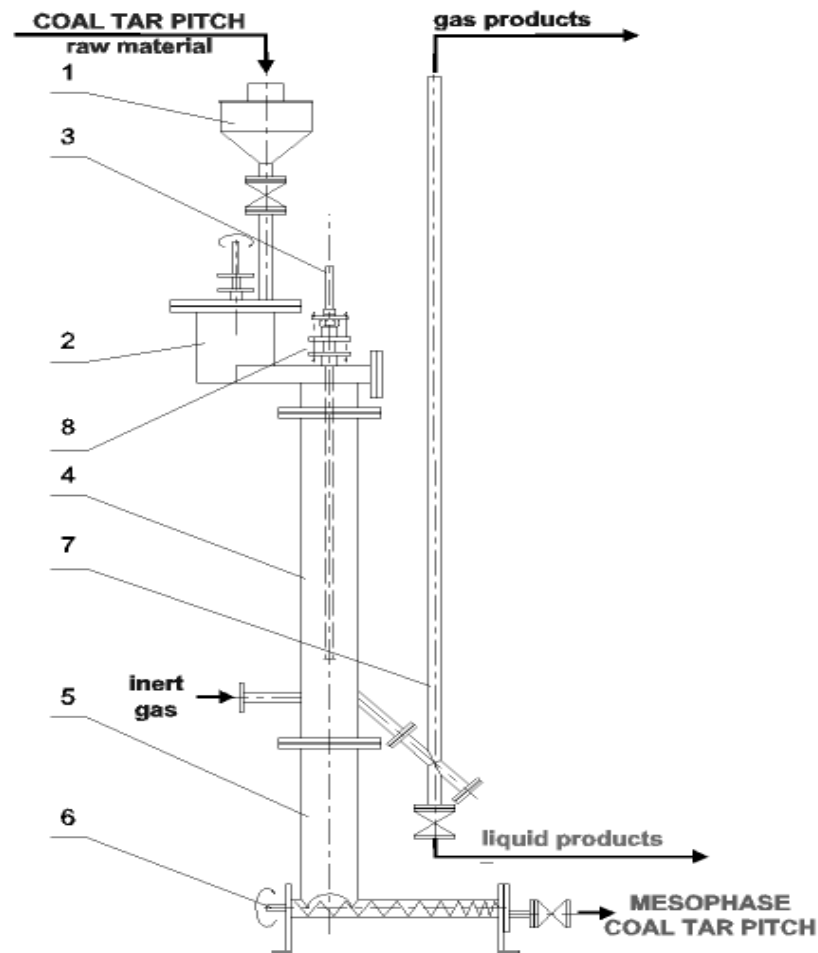


Figure 1



...my przekraczamy standardy!

Zasada działania instalacji do termopreparacji paków

Podczas termopreparacji paku w instalacji zachodzą jednocześnie operacje jednostkowe:

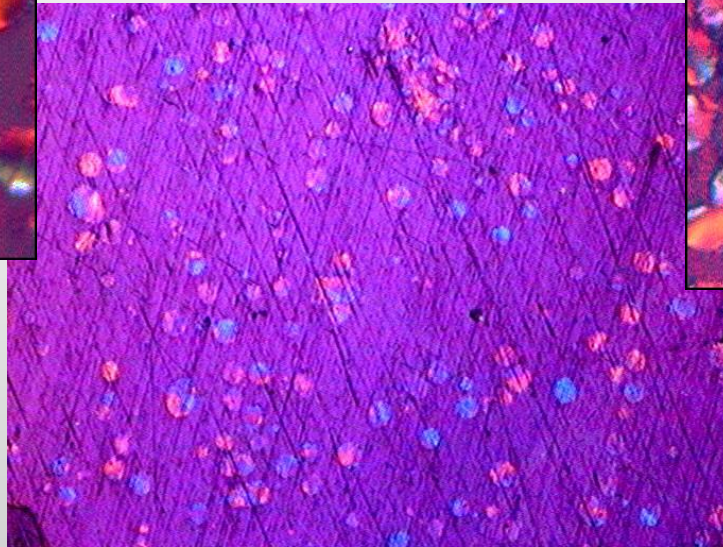
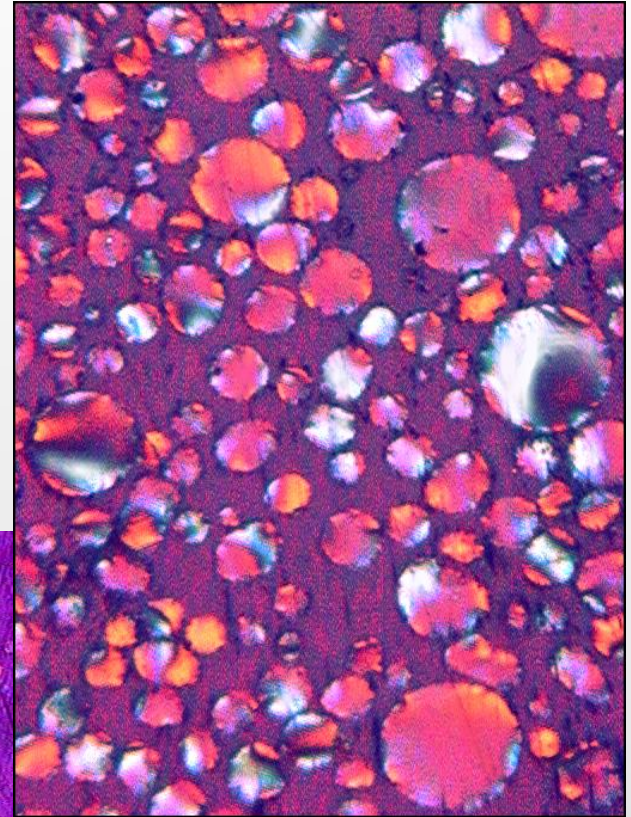
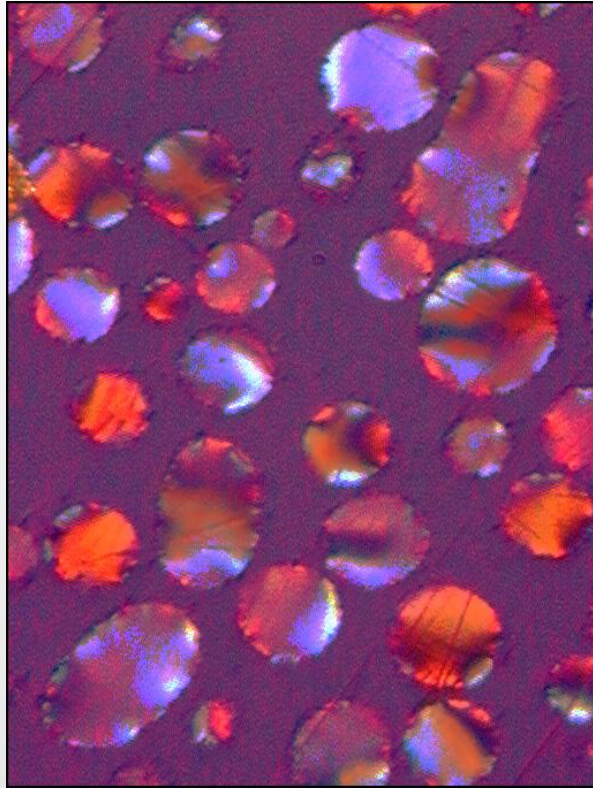
- topnienie paku
- ogrzewanie i homogenizacja,
- ogrzewanie do temperatury końcowej i odparowanie produktów lotnych,
- termopreparacja paku w ustalonej temperaturze,
- sedymentacja i separacja anizotropowych sfer mezofazy z izotropowej masy paku,
- tworzenie się i oddzielanie paku mezofazowego w strefie reakcyjnej.



Podstawy procedury otrzymywania MCMB

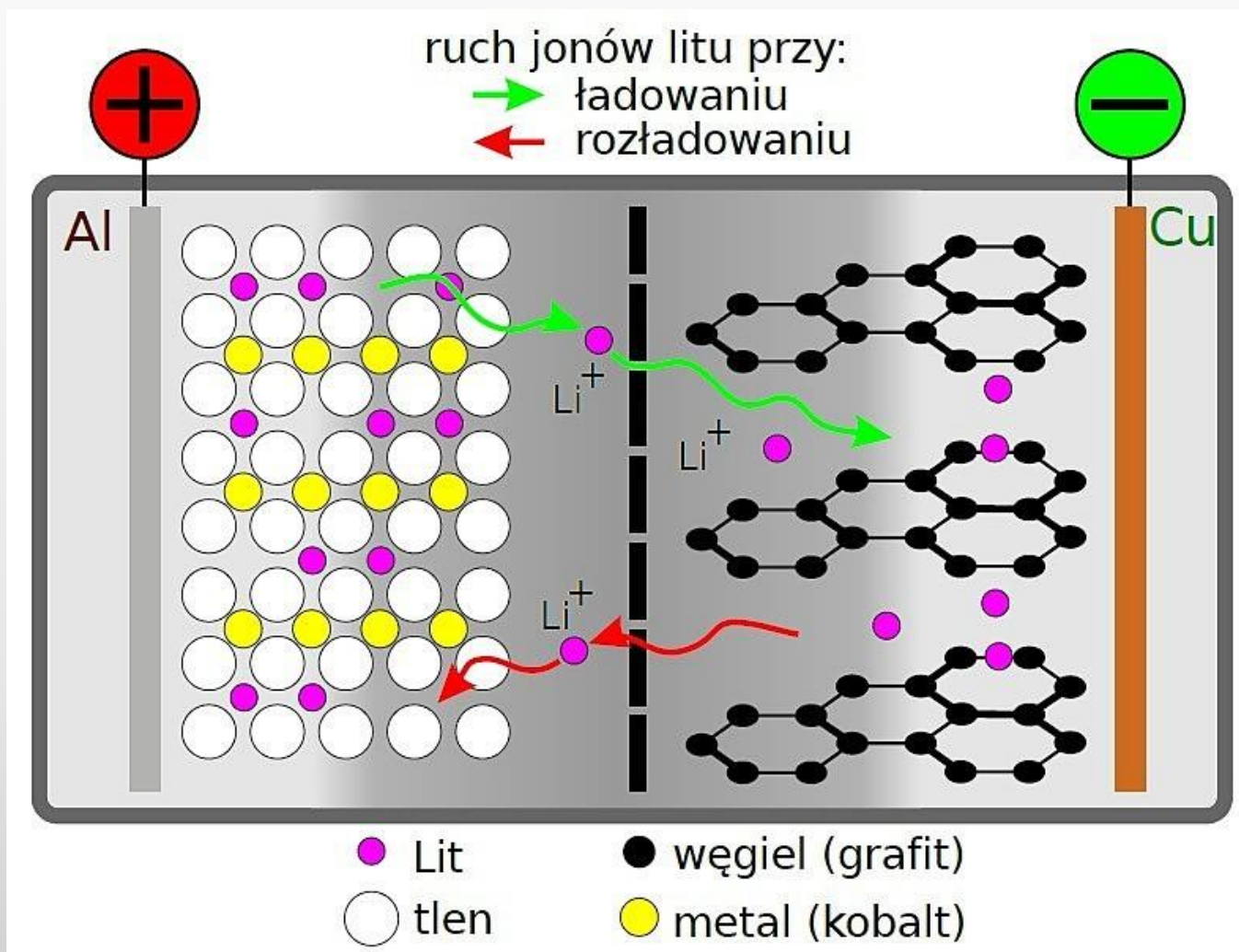
1. Wydzielenie strumienia paku miękkiego otrzymanego z wyselekcjonowanej smoły o niskiej zawartości pierwotnych QI, korzystnie ze smoły wirowanej
2. Obróbka termiczna paku miękkiego, otrzymanie paku mezofazowego z zawartością struktur mezofazowych na poziomie 50% oraz oleju z termopreparacji zawierającego ciężkie węglowodory
3. Ekstrakcja mezofazy sferycznej z paku mezofazowego za pomocą oleju otrzymanego z termopreparacji i oleju płuczkowego
4. Przemycanie wyekstrahowanej mezofazy lekkim rozpuszczalnikiem, toluenem lub ksylenem
5. Obróbka termiczna MCMB, grafityzacja oraz modyfikacja właściwości
6. Skierowanie mieszanki oleju z pakiem do surowca do produkcji sadzy lub zawrócenie do procesu termopreparacji paku miękkiego

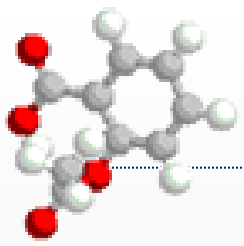
Struktura otrzymanych paków mezofazowych



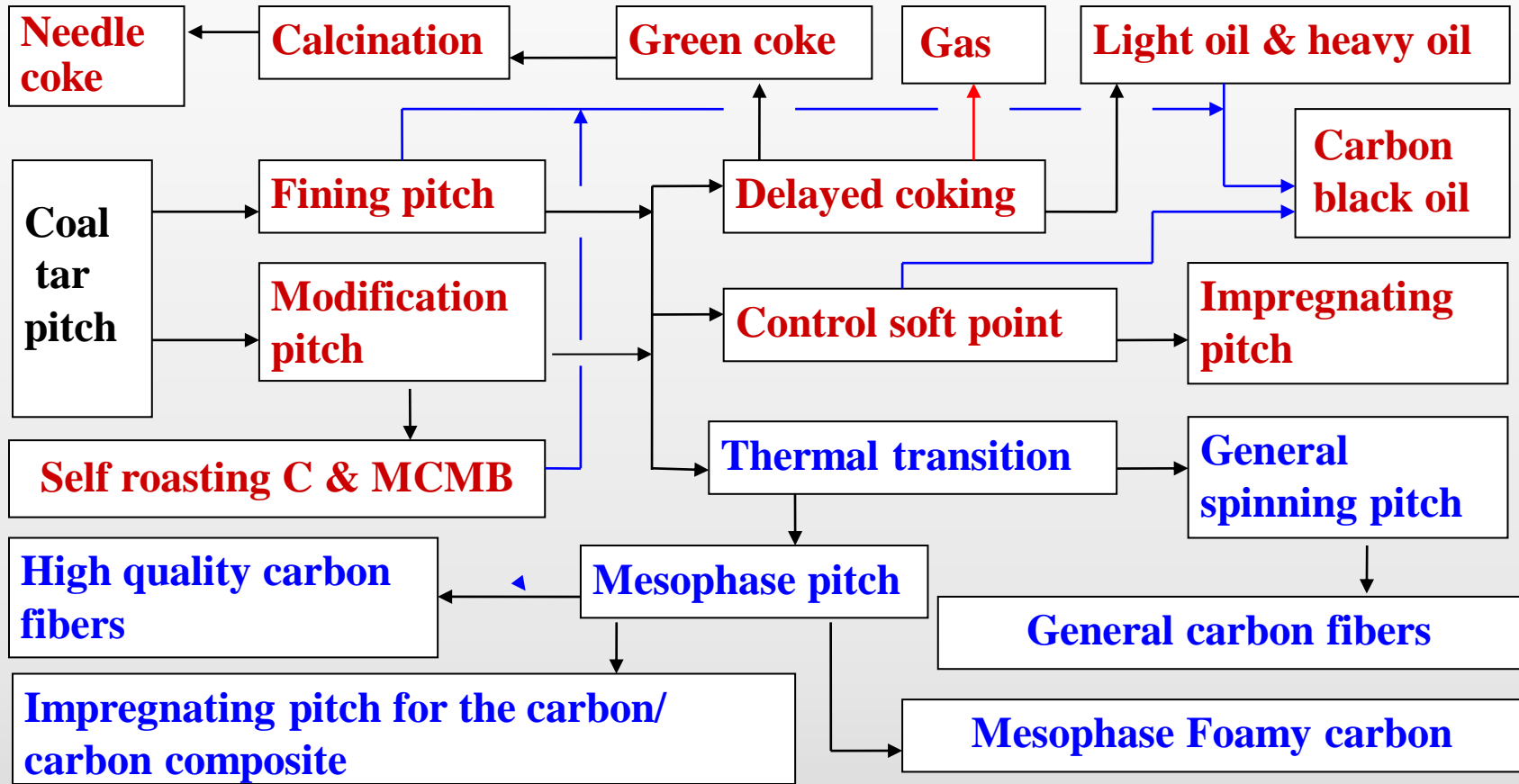
...my przekraczamy standardy!

Zasada działania baterii Li - ion





Project Diagram of Coal Tar Pitch Processing



Red: Engineering;

Blue: Researching

The Processing Project of Coal Tar Pitch from Anshan Xingde Engineering Technology Co. Ltd.

Podsumowanie

Polska jest ważnym producentem smoły, wielkość rocznej produkcji to około 200 tys. Mg w Arcelor Mittal Poland i drugie tyle w pozostałych koksowniach.

Jakość polskiej smoły jest wysoka, w znacznej części jest to smoła wirowana z niską zawartością popiołu i pierwotnych QI oraz wysoką LK i zawartością TI

Uruchomienie tradycyjnego przerobu smoły polegającego na destylacji w układzie atmosferyczno – próżniowym jest nieuzasadnione ze względu na brak rynków zbytu na pak elektrodowy

Uzasadniona jest budowa instalacji przerobu smoły koksowniczej o wydajności 100 – 200 tys. Mg smoły rocznie, która zamiast paku elektrodowego produkować będzie oprócz produktów olejowych pak miękkie poddawany preparacji do paku mezofazowego, który wykorzystywany będzie do produkcji mezofazy sferycznej lub innych zaawansowanych materiałów węglowych. Wariantem alternatywnym jest przeznaczenie paku miękkiego jako surowca do produkcji sadzy lub koksu pakowego.

INSTYTUT CHEMICZNEJ PRZERÓBKI WĘGLA

ul. Zamkowa 1 • 41-803 Zabrze

Telefon: **32 271 00 41**
Fax: **32 271 08 09**

E-mail: **office@ichpw.pl**
Internet: **www.ichpw.pl**

NIP: **648-000-87-65**
Regon: **000025945**



CENTRUM BADAŃ TECHNOLOGICZNYCH
Tel. sekretariat 32 271 00 41 w. 300
Tel. Dyrektor Centrum 32 271 00 41
e-mail: cit@ichpw.pl



CENTRUM BADAŃ LABORATORYJNYCH
Tel. sekretariat 32 271 00 41 w. 200
Tel. Dyrektor Centrum 32 271 00 41
e-mail: cba@ichpw.pl

