

МЕТАЛЛУРГИЯ

Обзорная статья

УДК 665.777.4

EDN: HSTOXT

DOI: 10.21285/1814-3520-2025-2-270-283



Современные способы обессеривания высокосернистых нефтяных коксов для применения в углеграфитовых материалах

В.Ю. Бажин¹, Б.Э. Матыльский²✉^{1,2}Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II, Санкт-Петербург, Россия

Резюме. Цель – провести обзор современных технологий обессеривания высокосернистых нефтяных коксов с оценкой их эффективности, экономической целесообразности и влияния на свойства углеродных материалов, используемых при производстве холоднонабивных масс, анодов алюминиевых электролизеров и графитированных электродов. На основе анализа литературных источников рассмотрены методы как обработки сырья коксования, так и готового кокса: гидрообессеривание, окислительная и щелочная обработка, термическое прокаливание, биологическое выщелачивание, а также гибридные технологии. Изучены характеристики сырья и параметры процессов (температура, давление, размер частиц, катализаторы), а также их влияние на степень удаления серы и связанные с этим структурные изменения углеродной матрицы. Установлено, что гидрообессеривание сырья коксования снижает содержание серы до 0,2–1,5%, но требует высоких затрат, обладает низким выходом по коксу и теряет эффективность при наличии металлов в золе. Щелочная обработка удаляет до 90% серы, однако повышает зольность и пористость. Термическое прокаливание до 1500 °С обеспечивает удаление 85% серы, но приводит к деградации углеродной структуры. Биологические методы демонстрируют эффективность до 92%, но требуют длительного времени. Наибольшую перспективу по обессериванию демонстрируют гибридные технологии, например, вакуумная термообработка со щелочной активацией, обеспечивающие максимальную эффективность удаления серы (до 98,5%) с сохранением механической прочности. Таким образом, показано, что выбор метода снижения содержания серы зависит от исходного состава кокса и требований к конечному продукту. Так, обессеривание сырья коксования экономически оправдано для малосернистых нефтей, тогда как обработка готового кокса подходит для высокосернистых материалов, но ухудшает их плотность и прочность. Перспективны гибридные методы, сочетающие эффективность очистки с минимальным воздействием на структуру кокса. В результате литературного обзора выявлено, что для масштабирования эффективных технологий необходимы разработка дешевых катализаторов, снижение энергозатрат и утилизация сернистых газов.

Ключевые слова: нефтяной кокс, обессеривание, углеграфитовые материалы, аноды алюминиевых электролизеров, высокосернистый кокс, гибридные методы очистки, вакуумное прокаливание

Для цитирования: Бажин В.Ю., Матыльский Б.Э. Современные способы обессеривания высокосернистых нефтяных коксов для применения в углеграфитовых материалах // iPolytech Journal. 2025. Т. 29. № 2. С. 270–283. <https://doi.org/10.21285/1814-3520-2025-2-270-283>. EDN: HSTOXT.

METALLURGY

Review article

Modern methods for the desulphurisation of high sulphur content petroleum coke for use in carbon graphite materials

Vladimir Yu. Bazhin¹, Bronislav E. Matysky²✉^{1,2}Empress Catherine II Saint-Petersburg Mining University, Saint-Petersburg, Russia

Abstract. Objective – a review of modern desulfurization technologies for high-sulphur petroleum coke. This study will further assess their effectiveness, economic feasibility and impact on the properties of carbon materials used in the production of cold-pressed masses, aluminium electrolyser anodes and graphitized electrodes. Based on the analysis of literature sources, methods for the treatment of both coking feedstock and finished coke are considered: hydrodesulphurisation, oxidative and alkaline treatment, thermal calcination, biological leaching and hybrid technologies. Feedstock characteristics and process parameters (temperature, pressure, particle size, catalysts) were studied as well as their effect on the degree of sulphur removal and the associated structural changes in the carbon matrix. Hydrodesulphurisation of coking feedstock reduces sulphur content to 0.2–1.5%, but is costly, has

low coke yield and loses effectiveness in the presence of metals in the ash. Alkaline treatment removes up to 90% of the sulphur, but increases ash content and porosity. Thermal calcination up to 1500 °C removes 85% of the sulphur but leads to degradation of the carbon structure. Biological processes can be up to 92% efficient, but are time consuming. Hybrid technologies, such as vacuum heat treatment with alkaline activation, show the greatest potential for desulphurisation, achieving maximum sulphur removal efficiencies (up to 98.5%) while maintaining mechanical strength. This shows that the choice of desulphurisation method depends on the initial composition of the coke and the requirements of the final product. For example, desulphurisation of coking feedstock is economically justified for low-sulphur oils, whereas treatment of finished coke is suitable for high-sulphur materials, but reduces their density and strength. Hybrid processes that combine cleaning efficiency with minimal impact on coke structure are promising. The literature review showed that the development of low-cost catalysts, reduction of energy consumption and utilisation of sulphur containing gases are necessary for the scale-up of effective technologies.

Keywords: petroleum coke, desulfurisation, carbon graphite materials, anodes of aluminium reduction cells, high-sulfur coke, hybrid purification methods, vacuum calcination

For citation: Bazhin V.Yu., Matylsky B.E. Modern methods for the desulphurisation of high sulphur content petroleum coke for use in carbon graphite materials. *iPolytech Journal*. 2025;29(2):270-283. (In Russ.). <https://doi.org/10.21285/1814-3520-2025-2-270-283>. EDN: HSTOXT.

ВВЕДЕНИЕ

Обширные запасы минеральных ресурсов России формируют мощную сырьевую базу, которая служит основой для развития ключевых отраслей промышленности – от энергетики и металлургии до химического производства. Это, в свою очередь, обеспечивает устойчивый выпуск конкурентоспособной продукции, такой как сталь, алюминий, удобрения и нефтехимические продукты, укрепляя позиции страны на глобальных рынках и способствуя росту экспортного потенциала [1, 2].

Актуальность исследования свойств высокосернистого нефтяного кокса обусловлена глобальным увеличением доли тяжелой нефти в переработке, что приводит к росту содержания серы в побочных продуктах, включая нефтяной кокс. Высокосернистый кокс ($S > 3,0$ масс. %) сталкивается с ограничениями в промышленном применении (производство холоднонабивных масс, анодов для алюминиевых электролизеров и графитированных электродов) из-за экологических и технологических проблем. При его использовании в качестве топлива сера трансформируется в токсичные оксиды (SO_x), загрязняющие атмосферу и негативно влияющие на здоровье людей. В металлургии при производстве алюминия высокое содержание серы как в твердом наполнителе анодной массы – нефтяном коксе, так и в связующем – каменноугольном пеке – увеличивает коррозию стального оборудования, снижает качество анодов, повышает энергопотребление и приводит к существенным потерям материала [3, 4].

Рост производства высокосернистого кокса на фоне дефицита малосернистых

сортов создает дисбаланс на рынке. Традиционные методы гидроочистки остаточного сырья, разработанные в 70–80-х годах, оказались экономически нецелесообразными из-за высоких капитальных затрат и технологической сложности процессов. Современные технологии обессеривания недостаточно эффективны: даже при прокаливании до 1300 °C удаляется менее 20% серы, так как основная ее часть (до 90%) представлена термостабильными органическими формами (тиофен, бензотиофен), прочно связанными с углеродной матрицей [5, 6]. Неорганическая сера (сульфаты, пиритная сера) удаляется легче, но ее доля незначительна. Параметры сырья, такие как размер частиц, пористость, распределение функциональных групп серы, также влияют на эффективность обессеривания, однако единой закономерности взаимосвязи между составом сырья и свойствами кокса не установлено [7, 8].

Для последующего использования нефтяного кокса в качестве наполнителя электродных масс в материалах металлургической промышленности представляет научно-технический интерес решение следующих задач:

- 1) выявление форм серы в коксе (органическая, неорганическая) и анализ их поведения при термической и химической обработках;

- 2) изучение влияния параметров прокаливания (температура, скорость нагрева, размер частиц) на обессеривание, включая риски деградации углеродной матрицы;

- 3) анализ предлагаемых методов обессеривания нефтяных коксов с оценкой их эффективности;

4) оценка экономической целесообразности и экологической безопасности предлагаемых методов, включая альтернативы гидроочистки.

Решение этих задач позволит повысить эффективность использования высокосернистого кокса в производстве углеродных материалов, снизить зависимость от дефицитных малосернистых сортов и минимизировать негативное воздействие на окружающую среду.

ОСОБЕННОСТИ ПРОКАЛКИ НЕФТЯНОГО КОКСА: ОСНОВЫ И СОВРЕМЕННЫЕ ПОДХОДЫ

Прокаливание нефтяного кокса представляет собой высокотемпературную обработку (1150–1350 °С), направленную на удаление влаги, летучих веществ и структурную модификацию углеродной матрицы, что критически важно для получения материала с повышенной электропроводностью, механической прочностью и термической стабильностью [9, 10]. Эффективность процесса зависит от исходного качества сырья, включая содержание серы, примесей в золе (ванадий, никель) и гранулометрический состав, а также технологических параметров – температуры, скорости нагрева, конструкции печи и среды прокаливания [11–13]. Например, мелкие частицы кокса (<100 мкм) обеспечивают равномерный прогрев, но склонны к уносу, тогда как крупные фракции создают риски неравномерного обессеривания, особенно в высокосернистых коксах (с содержанием S>3%), где органическая сера (тиофен, бензотиофен) термически стабильна и удаляется лишь частично даже при 1300 °С [14].

Несмотря на то что повышение температуры до 1300 °С улучшает упорядоченность кристаллической решетки, провоцирует интенсивный ускоренный «выброс» выделения серы, приводящий к образованию микропор и снижению кажущейся плотности, что особенно проблематично при использовании кокса в составе анодной массы для анодов для алюминиевых электролизеров. Усугубляющим фактором является прямая корреляция между содержанием серы и тяжелых металлов (V, Ni), которые катализируют окисление углерода, увеличивая расход анодов и энергопотребление. Кроме того, неоднородность прокаливания, вызванная сегрегацией частиц в печах, и высокая стоимость гидроо-

чистки ограничивают промышленное применение традиционных методов [15].

Традиционные методы прокаливания, несмотря на их распространенность, сталкиваются с системными ограничениями: высокими энергозатратами, экологическими рисками, зависимостью от качества сырья и неспособностью обеспечить однородность продукта [16, 17]. Решение этих проблем требует интеграции инновационных подходов: от внедрения гибридных методов обессеривания до модернизации оборудования для рекуперации тепла и минимизации пыления. Таким образом, разработка методов, сочетающих контроль температурных режимов, модификацию сырья и утилизацию побочных продуктов, остается ключевой задачей для расширения применения высокосернистых коксов в условиях растущего спроса на углеродные материалы [18].

ОБЕССЕРИВАНИЕ СЫРЬЯ КОКСОВАНИЯ

Эффективным методом снижения серы в готовом нефтяном коксе является снижение ее содержания в сырье коксования. Исследования и реализация на практике процессов гидрообессеривания и пиролиза нефтяных остатков производились как в России, так и за рубежом.

Обессеривание сырья перед коксованием предпочтительно в случаях, когда исходное сырье имеет низкое содержание металлов в золе. Среди методов стоит выделить следующие:

1) гидрообессеривание – очистка сырья (мазутов, гудронов) водородом под высоким давлением. Позволяет снизить содержание серы до 0,5–1,5%. Нерентабелен для сырья с высоким содержанием ванадия или никеля, так как металлы дезактивируют катализаторы [19–21];

2) деасфальтизация – удаление асфальтенов с помощью растворителей (например, пропана). Снижает содержание ванадия на 30–50%, но уменьшает выход кокса [22];

3) пиролиз – термическое разложение сырья с получением этилена и смол. Остатки пиролиза используются для коксования, что позволяет снизить содержание серы до 0,3–1,5% [23].

Методы снижения серы в сырье коксования обладают существенными недостатками: высокие капитальные затраты на ка-

тализаторы и оборудование, дезактивация катализаторов металлами, снижение выхода кокса на 20% и более, а также ограниченная эффективность для высокосернистых остатков. Эти факторы делают технологии экономически нецелесообразными для сырья с высоким содержанием серы и металлов в золе [24–26]. Эти процессы в основном применяются для производства премиального продукта – игольчатого кокса, при модификации сырья обладающего требуемыми характеристиками [27–29].

Методы снижения серы в сырье коксования, такие как гидрообессеривание остатков и смешивание с гидроочищенными дистиллятами, нашли применение на отечественных предприятиях, где используют нефти с низким содержанием металлов (V, Ni) и умеренной сернистостью [30].

СПОСОБЫ ОБЕССЕРИВАНИЯ НЕФТЯНОГО КОКСА

Помимо способов обессеривания сырья коксования существуют способы обессеривания сернистых коксов, полученных из нефтяных остатков. Современные подходы к обессериванию можно классифицировать по механизму воздействия на серосодержащие компоненты (табл. 1).

Химические методы основаны на преобразовании серосодержащих соединений в легкоудаляемые формы через окислительные, восстановительные или каталитические реакции.

Гидрообессеривание нефтяного кокса – процесс удаления серы и металлов из сернистых коксов путем обработки водородом или водородосодержащим газом. Предварительное окисление кокса при 340 °С увеличивает его удельную поверхность с потерями 6–9%. Основная стадия – гидроочистка синтез-газом ($\text{CO} + \text{H}_2$) при 700 °С. Одновременно могут удаляться металлы в составе летучих карбониллов контактированием с отходящим синтез-газом. Эффективность удаления зависит от давления, температуры, скорости подачи водорода и размера частиц кокса. Механизм процесса диффузионный: водород проникает в углеродную матрицу, реагирует с серой, а сероводород удаляется через образовавшиеся поры. В диапазоне 1000–1200 К наблюдается конкуренция между десорбцией серы и термической фиксацией в виде стабильных C-S соединений, что ограничивает глубину очистки [31]. Для предотвращения обратных реакций H_2S связывается акцепторами, такими как оксиды марганца или кальция.

Таблица 1. Способы обессеривания нефтяного кокса (составлено авторами)
Table 1. Methods of petroleum coke desulfurization (authors' compilation)

Методы	Подкатегория	Механизм
Химические	Гидрообессеривание	Взаимодействие H_2 с серой при 700 °С
	Окислительная обработка	Окисление серы до сульфоксидов/сульфонов с использованием HNO_3 , H_2O_2 или O_3
	Каталитическая обработка	Применение Fe-катализаторов или ионных жидкостей (фосфомолибденовая кислота HPMo) и глубокий эвтектический растворитель (DES, от англ. Deep Eutectic Solvent)) для ускорения реакций
Термические	Прокаливание с ингибиторами	Высокотемпературная обработка (до 1800 °С) с добавлением Fe_2O_3 для подавления вспучивания
	Вакуумная обработка	Нагрев в вакууме (до 1600 °С) для предотвращения выбросов SO_2
Биологические	Микробиологическое выщелачивание	Окисление серы бактериями <i>Thiobacillus ferrooxidans</i> и <i>Thiobacillus thiooxidans</i>
Гибридные	Комбинированные методы	Комбинация прокаливания с Fe-катализаторами. Сочетание микробиологического выщелачивания с кратковременным нагревом. Прокаливание с NaOH + ультразвуковая обработка перуксусной кислотой. Десорбция серосодержащих газов при вакуумировании с щелочной активацией
Электрохимические	Электролиз	Окисление серы реактивными формами кислорода ($\text{HO}\cdot$, $\text{O}^{2-}\cdot$, $\text{O}\cdot$, H_2O_2) в электролитической среде

Глубоко очищенный кокс (содержащий менее 0,2% серы) обладает низкой прочностью, ограничивается его применение областями, где механические свойства не критичны. При умеренных режимах (0,5–1,5 МПа, 625–760 °С) получают кокс с 1–1,5% серы, пригодный для промышленного использования [7].

Окислительная обработка предполагает использование HNO_3 , H_2O_2 или O_3 для преобразования серы в сульфоксиды/сульфоны. Комбинация щелочного обжига с ультразвуковым окислением снижает содержание серы с 4,46 до 0,15% [32]. Каталитическое окисление с HPMo и DES обеспечивает эффективность 88,6% при 60 °С, но требует систем очистки токсичных газов (SO_2) [33–35].

Каталитическая обработка предполагает применение катализаторов для реакций обессеривания. Процесс обжига с использованием катализаторов на основе порошка железа позволил снизить энергетический барьер для процесса пиролиза. Наличие железа не только снижает содержание серы в нефтяном коксе, но и повышает степень его графитизации. При температуре 1400 °С железо связывает серу в FeS , удаляя до 87,93% [36]. Ионные жидкости ($[\text{Bpy}]\text{PMoVn}$) с использованием DES окисляют серу до сульфонов ($\text{S} < 1,54\%$), но их высокая стоимость ограничивает применение [37].

Щелочная обработка нефтяного кокса гидроксидом калия (KOH) применяется как для обессеривания, так и для создания высокопористых материалов. В методах активации используют соотношение KOH : кокс от 0,5 до 5 и температуры 400–800 °С. При высокотемпературной обработке (800 °С) в атмосфере азота достигается большая степень обессеривания: до 90% серы удаляется при 50% конверсии углерода. Основными продуктами являются сульфаты (K_2SO_4) и SO_2 , что объясняется реакцией взаимодействия KOH с тиофеном и сульфоксидом. Полученный материал имеет низкое содержание серы (<0,5%) и удельную поверхность до 2449 $\text{м}^2/\text{г}$ [38, 39].

Обработка KOH позволяет снижать содержание серы через образование сульфатов, сульфидов и газообразных продуктов, но нежелательными эффектами являются повышение зольности, высокий расход кокса и

образование микропористых структур с высокой площадью поверхности [40].

Обработка аммиаком (NH_3) применяется для снижения содержания серы в высокосернистом нефтяном коксе. Метод основан на восстановительных реакциях, где аммиак разлагается на водород (H_2) и азот (N_2), а H_2 выступает основным агентом для удаления серы. Органическая сера (тиофен, бензотиофен, дибензотиофен) реагирует с H_2 , образуя H_2S . При 800 °С достигается максимальная эффективность обессеривания, тогда как при превышении 900 °С эффективность снижается. При 800 °С аммиак почти полностью разлагается (более 95%), обеспечивая высокую концентрацию в газовой фазе H_2 [41, 42].

Метод демонстрирует значительные технологические преимущества, включая высокую степень обессеривания (80–90%), улучшение структурных характеристик и окислительную стабильность материала, а также повышенную безопасность процесса по сравнению с использованием молекулярного водорода. При этом аммиак демонстрирует сравнимую с водородом обессеривающую способность при меньших потерях массы кокса благодаря стабилизирующему действию азота. Но при этом существуют ограничения: образование токсичных цианистых соединений и увеличение содержания азота в продукте, что может ограничивать его дальнейшее промышленное применение [32].

Термообессеривание нефтяного кокса основано на высокотемпературной обработке, направленной на удаление серосодержащих соединений. Основным недостатком метода является развитие пористости, приводящее к снижению механической прочности материала и повышению его реакционной способности с кислородом [43]. В отличие от высокосернистых, низкосернистые коксы демонстрируют увеличение истинной плотности при температурах 1100–2500 °С без значительного образования пор, что связано с минимальным газовыделением в процессе обессеривания [44–46].

Эффективность термообессеривания напрямую зависит от температуры, скорости нагрева и размера частиц. Оптимальная температура обработки высокосернистого кокса должна составлять не менее 1500 °С, при которой достигается макси-

мальная плотность и минимальная реакционная активность. Низкая скорость нагрева способствует мягкому удалению серы, минимизируя деформацию углеродной матрицы [47, 48].

Состав серы в коксе варьируется в зависимости от ее происхождения. В высокосернистом сырье преобладают тиофены и сульфоксиды, тогда как меркаптаны и сульфоны присутствуют в незначительных количествах. Процесс термического обессеривания включает четыре стадии: десорбцию поверхностной серы ($<500^{\circ}\text{C}$), разрушение ациклических серосодержащих структур ($500\text{--}900^{\circ}\text{C}$), деструкцию сульфоксидов ($900\text{--}1100^{\circ}\text{C}$) и разрушение тиофенов ($>1100^{\circ}\text{C}$) [49]. При этом выделение H_2S характерно для низкотемпературного диапазона ($<750^{\circ}\text{C}$), а SO_2 и CH_3SH образуются преимущественно при крекинге циклических структур. При 1800°C удаляется до 85% серы, но 15% остается из-за термической стабильности тиофенов [50].

Ключевым фактором эффективности является размер частиц, который определяет температурные режимы процесса. Для фракций $<0,11$ мм эффективное обессеривание достигается при 1100°C , тогда как частицы $>0,15$ мм требуют нагрева до 1200°C . При температурах $\geq 1500^{\circ}\text{C}$ влияние размера (до 6 мм) нивелируется, так как основная масса серы удаляется [51].

Исследования показали, что стабильными продуктами термического разложения серы являются SO_2 и CS_2 , а промежуточные соединения (C_2S , CNS , COS) образуются на ранних стадиях термического обессеривания. Тиофеновая сера трансформируется в газообразные продукты через стадии образования HS -радикалов, что подтверждено методами масс-спектрометрии и моделирования ReaxFF MD [52].

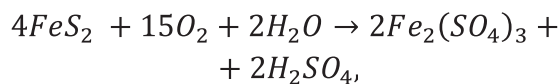
Несмотря на высокие показатели эффективности, метод сталкивается с ограничениями. Экспериментально установлено, что использование кокса со степенью обессеривания выше 40% неприменимо для изготовления анодов в чистом виде из-за критического роста пористости, однако его использование в смеси с высококачественным сырьем допустимо [53]. Промышленные испытания анодной массы на основе кокса, термообессеренного на установке БашНИИ

НП (ныне ГУП «Институт нефтехимпереработки Республики Башкортостан»), подтвердили возможность снижения содержания серы с 4,2% до 0,5–1,2% с условием соответствия ее качества требованиям к рядовой марке анодной массы АМ-О. Технология не получила широкого распространения из-за высокой энергоемкости [7]. Высокая энергоемкость, образование пор и риск локальных перегревов осложняют применение данного термического метода.

Перспективы развития термических методов обессеривания связаны с их комбинированным применением с другими технологиями. Так, использование Fe -катализаторов снижает температуру разложения тиофена на $200\text{--}300^{\circ}\text{C}$, а предварительная обработка H_2O_2 способствует окислению устойчивых сернистых соединений (например, тиофена) до растворимых форм (сульфоны, сульфоксиды), повышая их доступность для удаления в термических стадиях процесса [32].

Биологические методы обессеривания основаны на способности микроорганизмов метаболизировать серосодержащие соединения, преобразуя их в растворимые формы. Эти подходы, в отличие от термических и химических, протекают при низких температурах ($25\text{--}40^{\circ}\text{C}$) и обладают минимальным воздействием на углеродную матрицу кокса.

Ключевыми агентами процесса выступают термофильные бактерии рода *Thiobacillus* (*T. thiooxidans*, *T. ferrooxidans*), которые окисляют серу до сульфатов через ферментативные реакции. Например, пиритная сера (FeS_2) преобразуется по схеме:



где серосодержащие соединения преобразуются в водорастворимые сульфаты под действием ферментов микроорганизмов.

Смешанные культуры бактерий демонстрируют синергетический эффект, удаляя до 92% серы из нефтяного кокса за 28 дней. Однако длительность процесса и чувствительность микроорганизмов к pH (оптимум 2,0–4,5) ограничивают их промышленное применение.

Эффективность метода зависит от дисперсности частиц. Мелкодисперсный кокс

(<100 мкм) увеличивает площадь контакта с бактериями, ускоряя биовыщелачивание. Эксперименты с частицами размера 200 меш показали снижение содержания серы с 4,5 до 0,35% за 6 недель, тогда как для фракций >1 мм аналогичный результат требует 12 недель. Комбинация с предварительной механохимической активацией кокса (шаровое измельчение) позволяет сократить время обработки до 14 дней, сохраняя структурную целостность материала [54–56].

Электрохимическое обессеривание использует окисление серы до растворимых сульфатов в мягких условиях, одновременно генерируя водород на катоде. Для неорганической серы (FeS_2) в щелочной среде слабые окислители (O_2 , H_2O) преобразуют пирит в $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и SO_4^{2-} , а сильные радикалы ($\text{HO}\cdot$, $\text{O}_2^{\cdot-}$, $\text{O}\cdot$, H_2O_2) избирательно разрушают связи Fe-S. В кислой среде ионы $\text{Fe}^{3+}/\text{Mn}^{3+}$ окисляют FeS_2 до сульфатов через циклы восстановления-регенерации. Органическая сера (тиолы, сульфиды, тиофены) удаляется сложнее: алифатические формы окисляются до сульфоксидов, сульфонов и сульфатов, а стабильные тиофеновые структуры требуют разрушения связей C-S или замены групп ($-\text{SH} \rightarrow -\text{OH}$). Однако активные формы кислорода неселективно атакуют и углерод, снижая эффективность. Метод эффективен для неорганической серы, но требует оптимизации для органических форм, чтобы минимизировать потери углерода [57].

ГИБРИДНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ОБЕССЕРИВАНИЯ НЕФТЯНОГО КОКСА

Гибридные методы, комбинирующие физические, химические и биологические подходы, обеспечивают глубокую очистку высокосернистых коксов с минимальным воздействием на их структуру. Например, щелочной каталитический обжиг с ультразвуковым окислением объединяет прокаливание с NaOH и последующую обработку перуксусной кислотой под ультразвуком, снижая содержание серы до 0,15 масс. % за счет окисления устойчивых тиофенов. Механохимическая активация с каталитическим окислением в бинарных растворителях достигает обессеривания в 88,6% за счет увеличения поверхности частиц и гене-

рации пероксильных радикалов, разрушающих связи C-S [37].

Термокаталитические методы с добавлением порошка Fe при прокаливании до 1400°C удаляют 88% серы, предотвращая рост пористости через связывание сернистых радикалов. Биотермическая обработка сочетает микробиологическое выщелачивание (92% неорганической серы) с кратковременным нагревом, сохраняя механическую прочность кокса. Вакуумная термообработка со щелочной активацией обеспечивает удаление 98,5% серы за счет десорбции серосодержащих газов и рекуперации элементарной серы [36, 58].

Эффективность гибридных технологий превосходит традиционные методы благодаря синергии стадий, такой как механоактивация с катализом или биоочистка с умеренным обжигом. Однако масштабирование данных методов требует оптимизации затрат.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обессеривание нефтяного кокса играет ключевую роль в металлургической промышленности при производстве углеграфитовых материалов (электродов, тиглей, нагревателей), где требования к чистоте сырья являются основополагающими для обеспечения механической прочности, электропроводности и устойчивости к высокотемпературному окислению.

Экономическая целесообразность обессеривания зависит от качества сырья и требований к конечному продукту. Обессеривание сырья (гидроочистка, пиролиз) выгодно для нефти с низким содержанием в золе металлов (V, Ni) и умеренным содержанием серы, позволяя получать кокс с содержанием серы 0,31–1,26% без структурных повреждений. Однако для сырья с повышенным содержанием металлов эти методы нерентабельны из-за дезактивации катализаторов и потерь кокса.

Обессеривание готового кокса – подходящий вариант для высокосернистых продуктов (4–7% S), но оно снижает плотность (до $1,86 \text{ г/см}^3$), механическую прочность (на 10–20%). Сравнение методов обессеривания (табл. 2) позволяет выбрать оптимальные технологии для конкретных задач, учитывая их эффективность, экономические и экологические аспекты.

Таблица 2. Сравнение методов обессеривания (составлено авторами)
Table 2. Comparison of desulfurization methods (authors' compilation)

Методы	Степень обессеривания	Плюсы	Минусы	Источники
Термические	85–98,5%	универсальность, высокая эффективность, сохранение графитируемости	высокие энергозатраты, структурные дефекты (повышенная пористость)	[43–52]
Химические	60–98,5%	глубокая очистка, селективность, минимизация пористости	токсичные отходы, дорогие реагенты, риск ухудшения кристалличности	[32–42]
Биологические	40–92%	экологичность, низкие энергозатраты, сохранение структурной целостности	низкая скорость, ограниченная эффективность для тиофенов	[54–56]
Гибридные	75–98%	высокая эффективность, оптимизация баланса плотности и чистоты	сложность реализации, высокая себестоимость	[36, 37, 58]

Эффективность обессеривания напрямую определяет эксплуатационные свойства углеродных материалов, включая электропроводность и механическую прочность. При выборе технологий критично учитывать их влияние на структуру кокса, особенно в производстве электродов. Экологические требования стимулируют переход к гибридным и биологическим методам, но экономическая рентабельность остается ключевым барьером для внедрения инноваций.

Выбор метода определяется балансом затрат, доступных технологий и требований рынка. Методы обессеривания сырья коксования применимы, если используется изначально качественное сырье, соответствующее требованиям технологических процессов. В связи с чем целенаправленное их внедрение уместно при производстве иголь-

чатого кокса. В свою очередь обессеривание непосредственно коксов находит применение для массового производства рядовых коксов с допустимым ухудшением качества.

Ключевыми факторами для промышленного внедрения остаются оптимизация параметров обработки (температура, скорость нагрева, гранулометрический состав), разработка катализаторов с повышенной устойчивостью к дезактивации, а также интеграция систем рекуперации тепла и утилизации побочных продуктов (SO_2 , H_2S). Дальнейшие исследования должны быть направлены на установление корреляций между составом сырья, режимами обработки и функциональными свойствами кокса, что позволит расширить применение высокосернистых сортов в производстве углеродных материалов при соблюдении экологических и экономических требований.

Список источников

- Литвиненко В.С., Петров Е.И., Василевская Д.В., Яковенко А.В., Наумов И.А., Ратников М.А. Оценка роли государства в управлении минеральными ресурсами // Записки Горного института. 2023. Т. 259. С. 95–111. <https://doi.org/10.31897/PMI.2022.100>. EDN: APFXQN.
- Рудко В.А., Габдулхаков Р.Р., Пягай И.Н. Научно-техническое обоснование возможности организации производства игольчатого кокса в России // Записки Горного института. 2023. Т. 263. С. 795–809. EDN: KYNHWL.
- Баранов А.Н., Гусева Е.А., Красноперов А.Н., Победаш А.С., Юдин А.Н. Исследование коррозионных процессов в производстве алюминия и разработка новых методов защиты металлов // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. 2008. № 4. С. 10. EDN: JVLGQV.
- Немчинова Н.В., Коновалов Н.П., Коновалов П.Н., Дошлов И.О. Снижение экологической нагрузки на окружающую среду при производстве алюминия за счёт применения нефтяного пека // iPolytech Journal. 2023. Т. 27. № 4. С. 800–808. <https://doi.org/10.21285/1814-3520-2023-4-800-808>. EDN: YRJBRD.
- Yu Xin, Yu Dunxi, Yu Ge, Liu Fangqi, Han Jingkun, Wu Jianqun, et al. Temperature-resolved evolution and speciation of sulfur during pyrolysis of a high-sulfur petroleum coke // Fuel. 2021. Vol. 295. P. 120609. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120609>.
- Liu Tao, Long Mujun, Jiang Wenxiang, Chen Dengfu, Yu Sheng, Duan Huamei, et al. Variations in the true density and sulfur removal forms of petroleum coke during an ultrahigh-temperature desulfurization process // Energy and Fuels. 2017. Vol. 31. No. 7. P. 7693–7699. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b01085>.

7. Ахметов М.М., Карпинская Н.Н., Теляшев Э.Г. Нефтяной кокс: получение, качество, прокаливание, области использования. Уфа: АО «Институт нефтехимпереработки», 2018. 584 с.
8. Pintowantoro S., Setiawan M.A., Abdul F. Study of variation grain size in desulfurization process of calcined petroleum coke // AIP Conference Proceedings. 2018. Vol. 1945. No. 1. P. 020035. <https://doi.org/10.1063/1.5030257>.
9. Шарикиов Ю.В., Шарикиов Ф.Ю., Крылов К.А. Математическая модель оптимального управления процессом производства нефтяного кокса в трубчатых вращающихся печах // Теоретические основы химической технологии. 2021. Т. 55. № 4. С. 529–538. <https://doi.org/10.31857/S0040357121030192>. EDN: RSDOWU.
10. Фещенко Р.Ю., Ерохина О.О., Литаврин И.О., Рябошук С.В. Повышение окислительной стойкости графитированных электродов дуговых печей // Черные металлы. 2023. № 7. С. 31–36. <https://doi.org/10.17580/chm.2023.07.03>. EDN: DLVSZL.
11. Edwards L. The history and future challenges of calcined petroleum coke production and use in aluminum smelting // JOM. 2015. Vol. 67. No. 2. P. 308–321. <https://doi.org/10.1007/s11837-014-1248-9>.
12. Feshchenko R.Yu., Eremin R.N., Erokhina O.O., Povarov V.G. Improvement of oxidation resistance of graphite blocks for the electrolytic production of magnesium by impregnation with phosphate solutions. Part 2 // Tsvetnye Metally. 2022. Vol. 2022. No. 1. P. 24–29. <https://doi.org/10.17580/tsm.2022.01.02>.
13. Efimov I., Gabdulkhakov R.R., Rudko V.A. Fine-tuned convolutional neural network as a tool for automatic microstructure analysis of petroleum and pitch cokes // Fuel. 2024. Vol. 376. P. 132725. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.132725>.
14. Zhao Pu-jie, Ma Cheng, Wang Ji-tong, Qiao Wen-ming, Ling Li-cheng. Almost total desulfurization of high-sulfur petroleum coke by Na_2CO_3 -promoted calcination combined with ultrasonic-assisted chemical oxidation // New Carbon Materials. 2018. Vol. 33. No. 6. P. 587–594. [https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(18\)60359-2](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(18)60359-2).
15. Fedorova E.R., Morgunov V.V., Pupysheva E.A. Effect of variation of internal diameter along the length of a rotary kiln on material movement // Non-ferrous Metals. 2024. Vol. 56. No. 1. P. 28–34. <https://doi.org/10.17580/nfm.2024.01.05>.
16. Bazhin V.Yu., Masko O.N., Nikitina L.N. Decarbonization of exhaust gases of industrial metallurgical furnaces // Metallurgist. 2024. Vol. 67. No. 9-10. P. 1407–1417. <https://doi.org/10.1007/s11015-024-01632-6>.
17. Strizhenok A.V., Bykova M.V., Korotaeva A.E. Extractive Industries as a source of greenhouse gas emissions and the possibility of its natural sequestration under the climatic conditions of Central and Northern Eurasia // Journal of Ecological Engineering. 2024. Vol. 25. Iss. 5. P. 43–69. <https://doi.org/10.12911/22998993/185585>.
18. Martynov S.A., Masko O.N., Fedorov S.N. Innovative ore-thermal furnace control systems // Tsvetnye Metally. 2022. Vol. 2022. No. 4. P. 87–94. <https://doi.org/10.17580/tsm.2022.04.11>.
19. Gao Longxin, He Wenhui, Zhai Weiming, Xin Mudi, Wang Wei, Xiang Yanjuan, et al. Influence of aromatics on the hydrodesulfurization reaction pathway of the $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst using quasi-in situ characterization techniques // Fuel. 2025. Vol. 393. P. 135052. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2025.135052>.
20. Коноплин Р.Р., Кондрашева Н.К., Парфенова Л.В. К вопросу о технологии производства отечественных катализаторов гидроочистки (Обзор) // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). 2020. № 53. С. 35–43. <https://doi.org/10.36807/1998-9849-2020-53-79-35-43>. EDN: PQQLLF.
21. Petrova D., Lyubimenko V., Ivanov E., Gushchin P., Kolesnikov I. Energy basics of catalytic hydrodesulfurization of diesel fuels // Catalysts. 2022. Vol. 12. Iss. 11. P. 1301. <https://doi.org/10.3390/catal12111301>.
22. Saha B., Vedachalam S., Paul A.K., Dalai A.K., Saxena S., Roberts W.L., et al. Microwave-assisted solvent deasphalting of heavy fuel oil and process parameters optimization // Fuel. 2023. Vol. 351. P. 128818. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.128818>.
23. Uyar M., Aydin H. Production of low sulfur diesel-like fuel from crude oil wastes by pyrolytic distillation and its usage in a diesel engine // Energy. 2022. Vol. 244. Part A. P. 122683. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.122683>.
24. Hart A. Modern techniques to minimize catalyst deactivation due to coke deposition in catalytic upgrading of heavy oil in situ processes // Petroleum Chemistry. 2022. Vol. 62. No. 7. P. 714–731. <https://doi.org/10.1134/S0965544122020189>.
25. Houda S., Lancelot C., Blanchard P., Poinel L., Lamonier C. Oxidative desulfurization of heavy oils with high sulfur content: a review // Catalysts. 2018. Vol. 8. Iss. 9. P. 344. <https://doi.org/10.3390/catal8090344>.
26. Haruna A., Merican Z.M.A., Musa S.G., Abubakar S. Sulfur removal technologies from fuel oil for safe and sustainable environment // Fuel. 2022. Vol. 329. P. 125370. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125370>.
27. Хайрутдинов И.Р., Тихонов А.А., Ахметов М.М. Перспектива расширения сырьевой базы для получения игольчатого кокса // Башкирский химический журнал. 2011. Т. 18. № 3. С. 103–111. EDN: OOUXGN.
28. Обухова А.В., Кузнецова Л.И., Каменский Е.С., Кузнецов П.Н., Авид Б. Получение игольчатого кокса из нефтяного и угольного сырья // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Техника и технология. 2024. Т. 17. № 6. С. 688–711. EDN: BBGDAM.
29. Zhang Zhichen, Chen Kun, Liu Dong, Lou Bin, Li Min, Guo Shuhai, et al. Comparative study of the carbonization process and structural evolution during needle coke preparation from petroleum and coal feedstock // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2021. Vol. 156. P. 105097. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105097>.
30. Ахметов М.М. Получение малосернистых коксов из сернистых нефтей: монография. Уфа: АО «Институт нефтехимпереработки», 2010. 180 с.

31. Al-Haj-Ibrahim H., Morsi B.I. Desulfurization of petroleum coke: a review // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 1992. Vol. 31. No. 8. P. 1835–1840. <https://doi.org/10.1021/ie00008a001>.
32. Luo Pen, Chen Zhengjie, Chen Xiuhua, Ma Wenhui. Deep desulfurization of high-sulfur petroleum coke via alkali catalytic roasting combined with ultrasonic oxidation // *Materials*. 2024. Vol. 17. No. 11. P. 2609. <https://doi.org/10.3390/ma17112609>.
33. Li Fu-Min, Hua Ming-Qing, Wei Yan-Chen, Liu Ji-Xing, Gong Jia-Hong, Wang Chao, et al. Insight into the oxidative desulfurization of high-sulfur petroleum coke under mild conditions: a journey of vanadium-substituted Dawson-type phosphotungstic acid // *Petroleum Science*. 2021. Vol. 18. No. 3. P. 983–993. <https://doi.org/10.1007/s12182-021-00553-2>.
34. Gong Jiahong, Xu Huanhuan, Liu Jixing, Liu Hui, Hua Mingqing, Yang Ning, et al. Interface engineering of quaternary ammonium phosphotungstate for efficient oxidative desulfurization of high-sulfur petroleum coke // *Petroleum Science and Technology*. 2023. Vol. 41. No. 1. P. 86–103. <https://doi.org/10.1080/10916466.2022.2032740>.
35. Hua Mingqing, Gong Jiahong, Wang Yan, Lu Shichao, Wu Peiwen, Cheng Huifang, et al. Mechanochemistry assisted oxidative desulfurization of high-sulfur petroleum coke over HPMo coupled binary deep eutectic solvent // *Separation and Purification Technology*. 2025. Vol. 356. Part A. P. 129882. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.129882>.
36. Luo Pen, Chen Zhengjie, Chen Xiuhua, Ma Wenhui, Gan Xiaowei, Xie Rui. Study on desulfurization and modification of high-sulfur petroleum coke via reduced iron powder catalytic roasting // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2024. Vol. 12. No. 6. P. 114860. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.114860>.
37. Wang Yan, Luan Hao, Gong Jiahong, Hua Mingqing, Wu Peiwen, Cheng Huifang, et al. Mechanochemical driven oxidative desulfurization of high-sulfur petroleum coke over [Bpy]PMoV_n coupled with amide-based binary deep eutectic solvents // *Chemical Engineering Science*. 2025. Vol. 304. P. 121021. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2024.121021>.
38. Askari H., Khorasheh F., Soltanali S., Tayyebi S. Desulfurization of high sulfur petroleum coke by molten caustic leaching // *Egyptian Journal of Petroleum*. 2019. Vol. 28. Iss. 2. C. 225–231. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2019.04.001>.
39. Shan Jie, Huang Jie-jie, Li Jia-zhou, Li Guang, Zhao Jian-tao, Fang Yi-tian. Insight into transformation of sulfur species during KOH activation of high sulfur petroleum coke // *Fuel*. 2018. Vol. 215. P. 258–265. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.09.117>.
40. Литвинова Т.Е., Царева А.А., Полторацкая М.Е., Рудко В.А. Механизм и термодинамика процесса сорбции этилового спирта на активированном нефтяном коксе // *Записки Горного института*. 2024. Т. 268. С. 625–636. EDN: YUGLTO.
41. Xiao Jin, Zhang Yanbing, Zhong Qifan, Li Fachuang, Huang Jindi, Wang Bingjie. Reduction and desulfurization of petroleum coke in ammonia and their thermodynamics // *Energy and Fuels*. 2016. Vol. 30. Iss. 4. P. 3385–3391. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b02929>.
42. Zhong Qifan, Zhang Yu, Shabnam S., Xiao Jin, Van Duin A.C.T., Mathews J.P. Reductive gaseous (H₂/NH₃) desulfurization and gasification of high-sulfur petroleum coke via reactive force field molecular dynamics simulations // *Energy and Fuels*. 2019. Vol. 33. Iss. 9. P. 8065–8075. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b01425>.
43. Tsareva A.A., Litvinova T.E., Gapanyuk D.I., Rode L.S., Poltoratskaya M.E. Kinetic calculation of sorption of ethyl alcohol on carbon materials // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2024. Vol. 98. P. 421–430. <https://doi.org/10.1134/S0036024424030312>.
44. Buzunov V., Mann V., Khramenko S., Johnson J. Influence of calcination temperature and sulfur level on coke properties // *Light Metals* / eds. A. Ratvik. Cham: Springer, 2017. P. 1151–1156. https://doi.org/10.1007/978-3-319-51541-0_138.
45. Tomkute V., Lossius L.P., Gulbrandsen K., Frosta O.E. TeqMapping: a test developed to map the impact of baking temperatures on calcined petroleum cokes (CPC) // *Light Metals* / eds. L. Edwards. Cham: Springer, 2025. P. 950–958. https://doi.org/10.1007/978-3-031-80676-6_118.
46. Гапанюк Д.И. Сорбция этилового спирта на активированном нефтяном коксе // *СНК-2023: материалы LXXIII открытой Междунар. студ. науч. конф. Московского Политеха (г. Москва, 3–20 апреля 2023 г.)*. М.: Московский политех. ун-т, 2023. С. 111–113. EDN: IKZTSW.
47. Gao Shoulei, Xue Jilai, Lang Guanghui, Liu Rui, Bao Chongai, Wang Zhiguo, et al. Experimental study on preparation of prebake anodes with high sulfur petroleum coke desulfurized at high temperatures // *Light Metals* / eds. C. Chesonis. Cham: Springer, 2019. P. 1301–1309. https://doi.org/10.1007/978-3-030-05864-7_160.
48. Edwards L.C., Neyrey K.J., Lossius L.P. A review of coke and anode desulfurization // *Essential Readings in Light Metals* / eds. A. Tomsett, J. Johnson. Cham: Springer, 2016. P. 130–135. https://doi.org/10.1007/978-3-319-48200-2_18.
49. Gao Shoulei, Xue Jilai, Lang Guanghui, Liu Rui, Bao Chongai, Wang Zhiguo, et al. Study on the calcination performance and desulfurization mechanism of petroleum cokes with different sulfur contents between 700 and 1100 °C // *Light Metals* / eds. O. Martin. Cham: Springer, 2018. P. 1179–1187. https://doi.org/10.1007/978-3-319-72284-9_154.
50. Yu Xin, Yu Dunxi, Yu Ge, Liu Fangqi, Han Jingkun, Wu Jianqun, et al. Temperature-resolved evolution and speciation of sulfur during pyrolysis of a high-sulfur petroleum coke // *Fuel*. 2021. Vol. 295. P. 120609. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120609>.

51. Zhong Qifan, Mao Qiuyun, Xiao Jin, Van Duin A., Mathews J.P. Sulfur removal from petroleum coke during high-temperature pyrolysis. Analysis from TG-MS data and ReaxFF simulations // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2018. Vol. 132. P. 134–142. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.03.007>.
52. Gao Shoulei, Xue Jilai, Lang Guanghui, Liu Rui, Bao Chongai, Wang Zhiguo, et al. Study on the property and desulfurization mechanisms of petroleum cokes with different sulfur contents from 1200 to 2800 °C // *Light Metals* / eds. O. Martin. Cham: Springer, 2018. P. 1303–1313. https://doi.org/10.1007/978-3-319-72284-9_171.
53. Edwards L., Harp K., Kuhnt C. Use of thermally desulfurized shaft CPC for anode production // *Light Metals* / eds. A. Ratvik. Cham: Springer, 2017. P. 1173–1181. https://doi.org/10.1007/978-3-319-51541-0_141.
54. Tripathi N., Singh R.S., Hills C.D. Microbial removal of sulphur from petroleum coke (petcoke) // *Fuel*. 2019. Vol. 235. P. 1501–1505. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.08.072>.
55. Koyunoğlu C., Karaca H. Microbial desulphurisation of coal: a review // *International Journal of Sustainable Energy*. 2023. Vol. 42. Iss. 1. P. 1–24. <https://doi.org/10.1080/14786451.2023.2167998>.
56. Li Xin, Yang Fuqiang, Zhao Jiale, Ge Fanliang. Mapping the knowledge domain of microbial desulfurization application in fuels and ores for sustainable industry // *Environmental Science and Pollution Research*. 2023. Vol. 30. Iss. 53. P. 113151–113174. <https://doi.org/10.1007/s11356-023-30236-x>.
57. Zhang Tong, Zhang Jintao, Wang Zhi, Liu Junhao, Qian Guoyu, Wang Dong, et al. Review of electrochemical oxidation desulfurization for fuels and minerals // *Fuel*. 2021. Vol. 305. P. 121562. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121562>.
58. Chen Zhengjie, Ma Wenhui, Wei Kuixian, Wu Jijun, Li Shaoyuan, Zhang Cong, et al. Detailed vacuum-assisted desulfurization of high-sulfur petroleum coke // *Separation and Purification Technology*. 2017. Vol. 175. P. 115–121. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.11.035>.

References

1. Litvinenko V.S., Petrov E.I., Vasilevskaya D.V., Yakovenko A.V., Naumov I.A., Ratnikov M.A. Assessment of the role of the state in the management of mineral resources. *Journal of Mining Institute*. 2023;259:95-111. (In Russ.). <https://doi.org/10.31897/PMI.2022.100>. EDN: APFXQN.
2. Rudko V.A., Gabdulkhakov R.R., Pyagai I.N. Scientific and technical substantiation of the possibility for the organization of needle coke production in Russia. *Journal of Mining Institute*. 2023;263:795-809. (In Russ.). EDN: KYNHWL.
3. Baranov A.N., Guseva E.A., Pobedash A.S., Yudin A.N., Krasnoperov A.N. Investigation of corrosion processes in aluminum production and development of new methods of protection of metals. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2008;4:10. (In Russ.). EDN: JVLGQV.
4. Nemchinova N.V., Konovalov N.P., Konovalov P.N., Doshlov I.O. Reducing the environmental impact of aluminum production through the use of petroleum pitch. *iPolytech Journal*. 2023;27(4):800-808. (In Russ.). <https://doi.org/10.21285/1814-3520-2023-4-800-808>. EDN: YRJBIRD.
5. Yu Xin, Yu Dunxi, Yu Ge, Liu Fangqi, Han Jingkun, Wu Jianqun, et al. Temperature-resolved evolution and speciation of sulfur during pyrolysis of a high-sulfur petroleum coke. *Fuel*. 2021;295:120609. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120609>.
6. Liu Tao, Long Mujun, Jiang Wenxiang, Chen Dengfu, Yu Sheng, Duan Huamei, et al. Variations in the true density and sulfur removal forms of petroleum coke during an ultrahigh-temperature desulfurization process. *Energy and Fuels*. 2017;31(7):7693-7699. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b01085>.
7. Akhmetov M.M., Karpinskaya N.N., Telyashev E.G. *Petroleum coke: production, quality, calcination, application field*. Ufa: Joint - Stock Company Institute of Petroleum Refining and Petrochemistry; 2018, 584 p. (In Russ.).
8. Pintowantoro S., Setiawan M.A., Abdul F. Study of variation grain size in desulfurization process of calcined petroleum coke. *AIP Conference Proceedings*. 2018;1945(1):020035. <https://doi.org/10.1063/1.5030257>.
9. Sharikov Y.V., Sharikov F.Y., Krylov K.A. Mathematical model of optimum control for petroleum coke production in a rotary tube kiln. *Theoretical Foundation of Chemical Engineering*. 2021. T. 55. № 4. C. 529–538. (In Russ.). <https://doi.org/10.31857/S0040357121030192>. EDN: RSDOWU.
10. Feshchenko R.Yu., Erokhina O.O., Litavrin I.O., Ryaboshuk S.V. Improvement of oxidation resistance of arc furnace graphite electrodes. *Chernye Metally*. 2023;7:31-36. (In Russ.). <https://doi.org/10.17580/chm.2023.07.03>. EDN: DLVSZL.
11. Edwards L. The history and future challenges of calcined petroleum coke production and use in aluminum smelting. *JOM*. 2015;67(2):308-321. <https://doi.org/10.1007/s11837-014-1248-9>.
12. Feshchenko R.Yu., Eremin R.N., Erokhina O.O., Povarov V.G. Improvement of oxidation resistance of graphite blocks for the electrolytic production of magnesium by impregnation with phosphate solutions. Part 2. *Tsvetnye Metally*. 2022;2022(1):24-29. <https://doi.org/10.17580/tsm.2022.01.02>.
13. Efimov I., Gabdulkhakov R.R., Rudko V.A. Fine-tuned convolutional neural network as a tool for automatic microstructure analysis of petroleum and pitch cokes. *Fuel*. 2024;376:132725. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.132725>.
14. Zhao Pu-jie, Ma Cheng, Wang Ji-tong, Qiao Wen-ming, Ling Li-cheng. Almost total desulfurization of high-sulfur petroleum coke by Na₂CO₃-promoted calcination combined with ultrasonic-assisted chemical oxidation. *New Carbon Materials*. 2018;33(6):587-594. [https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(18\)60359-2](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(18)60359-2).

15. Fedorova E.R., Morgunov V.V., Pupysheva E.A. Effect of variation of internal diameter along the length of a rotary kiln on material movement. *Non-ferrous Metals*. 2024;56(1):28-34. <https://doi.org/10.17580/nfm.2024.01.05>.
16. Bazhin V.Yu., Masko O.N., Nikitina L.N. Decarbonization of exhaust gases of industrial metallurgical furnaces. *Metallurgist*. 2024;67(9-10):1407-1417. <https://doi.org/10.1007/s11015-024-01632-6>.
17. Strizhenok A.V., Bykova M.V., Korotaeva A.E. Extractive Industries as a source of greenhouse gas emissions and the possibility of its natural sequestration under the climatic conditions of Central and Northern Eurasia. *Journal of Ecological Engineering*. 2024;25(5):43-69. <https://doi.org/10.12911/22998993/185585>.
18. Martynov S.A., Masko O.N., Fedorov S.N. Innovative ore-thermal furnace control systems. *Tsvetnye Metally*. 2022;2022(4):87-94. <https://doi.org/10.17580/tsm.2022.04.11>.
19. Gao Longxin, He Wenhui, Zhai Weiming, Xin Mudi, Wang Wei, Xiang Yanjuan, et al. Influence of aromatics on the hydrodesulfurization reaction pathway of the NiMo/Al₂O₃ catalyst using quasi-in situ characterization techniques. *Fuel*. 2025;393:135052. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2025.135052>.
20. Konoplin R.R., Kondrasheva N.K., Parfenova L.V. On the issue of domestic hydrotreating catalysts production technology (Review). *Bulletin of the Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University)*. 2020;53:35-43. (In Russ.). <https://doi.org/10.36807/1998-9849-2020-53-79-35-43>. EDN: PQQLLF.
21. Petrova D., Lyubimenko V., Ivanov E., Gushchin P., Kolesnikov I. Energy basics of catalytic hydrodesulfurization of diesel fuels. *Catalysts*. 2022;12(11):1301. <https://doi.org/10.3390/catal12111301>.
22. Saha B., Vedachalam S., Paul A.K., Dalai A.K., Saxena S., Roberts W.L., et al. Microwave-assisted solvent deasphalting of heavy fuel oil and process parameters optimization. *Fuel*. 2023;351:128818. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.128818>.
23. Uyar M., Aydın H. Production of low sulfur diesel-like fuel from crude oil wastes by pyrolytic distillation and its usage in a diesel engine. *Energy*. 2022;244(A):122683. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.122683>.
24. Hart A. Modern techniques to minimize catalyst deactivation due to coke deposition in catalytic upgrading of heavy oil in situ processes. *Petroleum Chemistry*. 2022;62(7):714-731. <https://doi.org/10.1134/S0965544122020189>.
25. Houda S., Lancelot C., Blanchard P., Poinel L., Lamonier C. Oxidative desulfurization of heavy oils with high sulfur content: a review. *Catalysts*. 2018;8(9):344. <https://doi.org/10.3390/catal8090344>.
26. Haruna A., Merican Z.M.A., Musa S.G., Abubakar S. Sulfur removal technologies from fuel oil for safe and sustainable environment. *Fuel*. 2022;329:125370. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125370>.
27. Khayrudinov I.R., Tikhonov A.A., Akhmetov M.M. Prospect of the feed base expansion for needle coke production. *Bashkir Chemical Journal*. 2011;18(3):103-111. (In Russ.). EDN: OOUXGH.
28. Obukhova A.V., Kuznetsova L.I., Kamensky E.S., Kuznetsov P.N., Avid B. Production of needle coke from oil and coal raw materials. *Journal of Siberian Federal University. Engineering and Technologies*. 2024;17(6):688-711. (In Russ.). EDN: BBGDAM.
29. Zhang Zhichen, Chen Kun, Liu Dong, Lou Bin, Li Min, Guo Shuhai, et al. Comparative study of the carbonization process and structural evolution during needle coke preparation from petroleum and coal feedstock. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2021;156:105097. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105097>.
30. Akhmetov M.M. *Production of low-sulfur cokes from sulphur crude oils*. Ufa: Joint - Stock Company Institute of Petroleum refining and Petrochemistry; 2010, 180 p. (In Russ.).
31. Al-Haj-Ibrahim H., Morsi B.I. Desulfurization of petroleum coke: a review. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 1992;31(8):1835-1840. <https://doi.org/10.1021/ie00008a001>.
32. Luo Pen, Chen Zhengjie, Chen Xiuhua, Ma Wenhui. Deep desulfurization of high-sulfur petroleum coke via alkali catalytic roasting combined with ultrasonic oxidation. *Materials*. 2024;17(11):2609. <https://doi.org/10.3390/ma17112609>.
33. Li Fu-Min, Hua Ming-Qing, Wei Yan-Chen, Liu Ji-Xing, Gong Jia-Hong, Wang Chao, et al. Insight into the oxidative desulfurization of high-sulfur petroleum coke under mild conditions: a journey of vanadium-substituted Dawson-type phosphotungstic acid. *Petroleum Science*. 2021;18(3):983-993. <https://doi.org/10.1007/s12182-021-00553-2>.
34. Gong Jiahong, Xu Huanhuan, Liu Jixing, Liu Hui, Hua Mingqing, Yang Ning, et al. Interface engineering of quaternary ammonium phosphotungstate for efficient oxidative desulfurization of high-sulfur petroleum coke. *Petroleum Science and Technology*. 2023;41(1):86-103. <https://doi.org/10.1080/10916466.2022.2032740>.
35. Hua Mingqing, Gong Jiahong, Wang Yan, Lu Shichao, Wu Peiwen, Cheng Huifang, et al. Mechanochemistry assisted oxidative desulfurization of high-sulfur petroleum coke over HPMo coupled binary deep eutectic solvent. *Separation and Purification Technology*. 2025;356(A):129882. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.129882>.
36. Luo Pen, Chen Zhengjie, Chen Xiuhua, Ma Wenhui, Gan Xiaowei, Xie Rui. Study on desulfurization and modification of high-sulfur petroleum coke via reduced iron powder catalytic roasting. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2024;12(6):114860. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.114860>.
37. Wang Yan, Luan Hao, Gong Jiahong, Hua Mingqing, Wu Peiwen, Cheng Huifang, et al. Mechanochemical driven oxidative desulfurization of high-sulfur petroleum coke over [Bpy]PMoV_n coupled with amide-based binary deep eutectic solvents. *Chemical Engineering Science*. 2025;304:121021. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2024.121021>.

38. Askari H., Khorasheh F., Soltanali S., Tayyebi S. Desulfurization of high sulfur petroleum coke by molten caustic leaching. *Egyptian Journal of Petroleum*. 2019;28(2):225-231. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2019.04.001>.
39. Shan Jie, Huang Jie-jie, Li Jia-zhou, Li Guang, Zhao Jian-tao, Fang Yi-tian. Insight into transformation of sulfur species during KOH activation of high sulfur petroleum coke. *Fuel*. 2018;215:258-265. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.09.117>.
40. Litvinova T.E., Tsareva A.A., Poltoratskaya M.E., Rudko V.A. The mechanism and thermodynamics of ethyl alcohol sorption process on activated petroleum coke. *Journal of Mining Institute*. 2024;268:625-636. (In Russ.). EDN: YUGLTO.
41. Xiao Jin, Zhang Yanbing, Zhong Qifan, Li Fachuang, Huang Jindi, Wang Bingjie. Reduction and desulfurization of petroleum coke in ammonia and their thermodynamics. *Energy and Fuels*. 2016;30(4):3385-3391. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b02929>.
42. Zhong Qifan, Zhang Yu, Shabnam S., Xiao Jin, Van Duin A.C.T., Mathews J.P. Reductive gaseous (H_2/NH_3) desulfurization and gasification of high-sulfur petroleum coke via reactive force field molecular dynamics simulations. *Energy and Fuels*. 2019;33(9):8065-8075. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b01425>.
43. Tsareva A.A., Litvinova T.E., Gapanyuk D.I., Rode L.S., Poltoratskaya M.E. Kinetic calculation of sorption of ethyl alcohol on carbon materials. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2024;98:421-430. <https://doi.org/10.1134/S0036024424030312>.
44. Buzunov V., Mann V., Khramenko S., Johnson J. Influence of calcination temperature and sulfur level on coke properties. In: Ratvik A. (eds.). *Light Metals*. Cham: Springer; 2017, p. 1151-1156. https://doi.org/10.1007/978-3-319-51541-0_138.
45. Tomkute V., Lossius L.P., Gulbrandsen K., Frosta O.E. TeqMapping: a test developed to map the impact of baking temperatures on calcined petroleum cokes (CPC). In: Edwards L. (eds.). *Light Metals*. Cham: Springer; 2025, p. 950-958. https://doi.org/10.1007/978-3-031-80676-6_118.
46. Gapanyuk D.I. Ethyl alcohol sorption on activated petroleum coke. In: *SNK-2023: materialy LXXIII otkrytoj Mezhdunarodnoj studencheskoj nauchnoj konferencii Moskovskogo Politekhna = SSC-2023: materials of the 73^d open International student scientific conference of Moscow Polytechnic University*. 3–20 April 2023, Moscow. Moscow: Moscow Polytechnic University; 2023, p. 111-113. (In Russ.). EDN: IKZTSW.
47. Gao Shoulei, Xue Jilai, Lang Guanghui, Liu Rui, Bao Chongai, Wang Zhiguo, et al. Experimental study on preparation of prebake anodes with high sulfur petroleum coke desulfurized at high temperatures. In: Chesonis C. (eds.). *Light Metals*. Cham: Springer; 2019, p. 1301-1309 https://doi.org/10.1007/978-3-030-05864-7_160.
48. Edwards L.C., Neyrey K.J., Lossius L.P. A review of coke and anode desulfurization. In: Tomsett A., Johnson J. (eds.). *Essential Readings in Light Metals*. Cham: Springer; 2016, p.130-135. https://doi.org/10.1007/978-3-319-48200-2_18.
49. Gao Shoulei, Xue Jilai, Lang Guanghui, Liu Rui, Bao Chongai, Wang Zhiguo, et al. Study on the calcination performance and desulfurization mechanism of petroleum cokes with different sulfur contents between 700 and 1100 °C. In: Martin, O. (eds.). *Light Metals*. Cham: Springer; 2018, p. 1179-1187. https://doi.org/10.1007/978-3-319-72284-9_154.
50. Yu Xin, Yu Dunxi, Yu Ge, Liu Fangqi, Han Jingkun, Wu Jianqun, et al. Temperature-resolved evolution and speciation of sulfur during pyrolysis of a high-sulfur petroleum coke. *Fuel*. 2021;295:120609. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120609>.
51. Zhong Qifan, Mao Qiuyun, Xiao Jin, Van Duin A., Mathews J.P. Sulfur removal from petroleum coke during high-temperature pyrolysis. Analysis from TG-MS data and ReaxFF simulations. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2018;132:134-142. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.03.007>.
52. Gao Shoulei, Xue Jilai, Lang Guanghui, Liu Rui, Bao Chongai, Wang Zhiguo, et al. Study on the property and desulfurization mechanisms of petroleum cokes with different sulfur contents from 1200 to 2800 °C. In: Martin O. (eds.). *Light Metals*. Cham: Springer; 2018, p. 1303-1313. https://doi.org/10.1007/978-3-319-72284-9_171.
53. Edwards L., Harp K., Kuhnt C. Use of thermally desulfurized shaft CPC for anode production. In: Ratvik A. (eds.). *Light Metals*. Cham: Springer; 2017, p. 1173-1181. https://doi.org/10.1007/978-3-319-51541-0_141.
54. Tripathi N., Singh R.S., Hills C.D. Microbial removal of sulphur from petroleum coke (petcoke). *Fuel*. 2019;235:1501-1505. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.08.072>.
55. Koyunoğlu C., Karaca H. Microbial desulphurisation of coal: a review. *International Journal of Sustainable Energy*. 2023;42(1):1-24. <https://doi.org/10.1080/14786451.2023.2167998>.
56. Li Xin, Yang Fuqiang, Zhao Jiale, Ge Fanliang. Mapping the knowledge domain of microbial desulfurization application in fuels and ores for sustainable industry. *Environmental Science and Pollution Research*. 2023;30(53):113151-113174. <https://doi.org/10.1007/s11356-023-30236-x>.
57. Zhang Tong, Zhang Jintao, Wang Zhi, Liu Junhao, Qian Guoyu, Wang Dong, et al. Review of electrochemical oxidation desulfurization for fuels and minerals. *Fuel*. 2021;305:121562. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121562>.
58. Chen Zhengjie, Ma Wenhui, Wei Kuixian, Wu Jijun, Li Shaoyuan, Zhang Cong, et al. Detailed vacuum-assisted desulfurization of high-sulfur petroleum coke. Separation and purification technology. 2017;175:115-121. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.11.035>.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Бажин Владимир Юрьевич,
д.т.н., профессор,
заведующий кафедрой металлургии,
Санкт-Петербургский горный университет
императрицы Екатерины II,
199106, г. Санкт-Петербург, 21-я линия В.О., 2, Россия
bazhin-alfoil@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0001-8231-3833>

Матыльский Бронислав Эдуардович,
аспирант,
Санкт-Петербургский горный университет
императрицы Екатерины II,
199106, г. Санкт-Петербург, 21-я линия В.О., 2, Россия
✉ bronislav98@mail.ru

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Vladimir Yu. Bazhin,
Dr. Sci. (Eng.), Professor,
Head of the Metallurgy Department,
Empress Catherine II Saint-Petersburg
Mining University,
2, 21 Line, Saint Petersburg, 199106, Russia
bazhin-alfoil@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0001-8231-3833>

Bronislav E. Matylsky,
Postgraduate Student,
Empress Catherine II Saint-Petersburg
Mining University,
2, 21 Line, Saint Petersburg, 199106, Russia
✉ bronislav98@mail.ru

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Информация о статье

Статья поступила в редакцию 28.12.2024 г.; одобрена после рецензирования 03.02.2025 г.; принята к публикации 11.04.2025 г.

Authors' contribution

The authors contributed equally to this article.

Conflict of interests

The authors declare no conflict of interests.

The final manuscript has been read and approved by all the co-authors.

Information about the article

The article was submitted 28.12.2024; approved after reviewing 03.02.2025; accepted for publication 11.04.2025.