

Д. Н. Файзуллина (магистрант), А. Д. Бадикова (д.т.н., проф., зав. каф.)

РАЗРАБОТКА СПОСОБОВ ПОЛУЧЕНИЯ И АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ СУЛЬФИРОВАННОГО БУРОВОГО РЕАГЕНТА

Уфимский государственный нефтяной технический университет
кафедра физической и органической химии
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: fayzullina.d@bk.ru

D. N. Faizullina, A. D. Badikova

DEVELOPMENT OF METHODS FOR OBTAINING AND ANALYTICAL CONTROL OF SULFONATED DRILLING REAGENT

Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: fayzullina.d@bk.ru

Представлены результаты исследования процесса сульфирования тяжелых нефтяных фракций концентрированной серной кислотой с целью получения сульфированного бурового реагента, обладающего поверхностно-активными свойствами. Экспериментально определены оптимальные условия синтеза, разработана методика кондуктометрического титрования, позволяющая быстро и количественно определять серную кислоту и сульфокислоты в реакционной смеси без разделения. Методами ИК-спектроскопии подтверждено наличие сульфогрупп (полосы поглощения 1095-1177 см⁻¹). Термогравиметрический анализ показал высокую термостабильность реагентов. Полученные результаты позволяют рекомендовать разработанный способ как эффективный метод переработки тяжелых нефтяных остатков в ценные буровые реагенты, а предложенную аналитическую методику – для экспресс-контроля процесса сульфирования.

Ключевые слова: буровой реагент; гравиметрия; ИК-спектроскопия; кондуктометрия; ПАВ; сульфокислоты; сульфирование; термогравиметрия; тяжелая нефтяная фракция

Сульфированные реагенты – это органические соединения, содержащие сульфоновые группы –SO₃H, получаемые путем химического сульфирования углеводородных соединений.

Сульфированные реагенты применяются в нефтегазовой отрасли для снижения поверхностного натяжения и интенсификации добычи нефти; в водоподготовке для очистки сточных вод, удаления тяжелых металлов; в химической промышленности для производства ПАВ, моющих

The paper studies the processes of sulfonation of heavy oil fractions (THF-1 and THF-2) with concentrated sulfuric acid in order to obtain a sulfonated drilling reagent with surface-active properties. The optimal synthesis conditions have been experimentally selected. A conductometric titration method has been developed that allows for the rapid and quantitative determination of sulfuric acid and sulfonic acids in the reaction mixture without separation. The presence of sulfonic groups (absorption bands 1095-1177 cm⁻¹) was confirmed by IR spectroscopy. Thermogravimetric analysis showed high thermostability of the reagents. The obtained results allow recommending the developed method as an effective method for processing heavy oil residues into valuable drilling reagents, and the proposed analytical technique – for express control of the sulfonation process.

Key words: conductometry; drilling reagent; gravimetry; heavy oil fraction; IR spectrometry; sulfonation; sulfonic acids; surfactants; thermogravimetry

средств; в металлургии для обработки поверхности; в кожевенной промышленности для обработки кожи¹.

По данным MarketsandMarkets, объем мирового рынка сульфированных ПАВ в 2025 г. составил 2.17 млрд долл., прогнозируется рост до 3.28 млрд долл. к 2031 г., что соответствует среднегодовому темпу роста (CAGR) около 7.0%².

Распределение мирового рынка производства сульфированных реагентов представлено на рис. 1².

Дата поступления 16.01.26

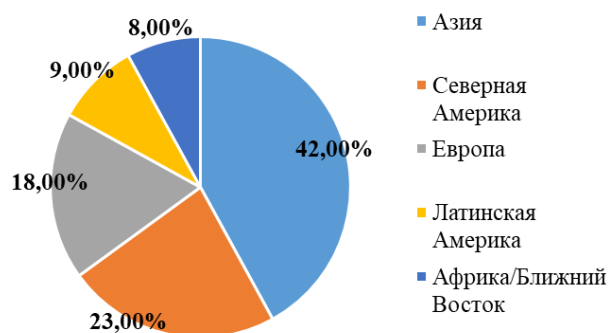


Рис. 1. Мировой рынок производства сульфированных реагентов

Сульфированные реагенты получают, как правило, при химическом взаимодействии ароматических углеводородов, смол или асфальтенов с помощью сульфлирующих агентов, таких как олеум, SO_3 или хлорсульфоновая кислота ^{3,4}.

Такие реагенты обладают поверхностно-активными свойствами и часто используются в составе буровых растворов. Такой тип реагента обладает рядом уникальных физико-химических и технологических свойств, которые делают его незаменимым компонентом в бурении скважин, строительстве и других отраслях промышленности ⁵.

Сульфированный реагент обладает комплексом свойств, обеспечивающих его высокую эффективность в составе буровых растворов. Благодаря наличию полярной сульфогруппы $-\text{SO}_3\text{H}$ и неполярного углеводородного радикала он характеризуется высокой поверхностной активностью, снижая поверхностное натяжение на границе раздела фаз «вода-нефть» и «вода-твердая частица». Это способствует стабилизации дисперсных систем, предотвращает расслоение бурового раствора и обеспечивает эффективное эмульгирование. При оптимальной концентрации поверхностное натяжение может снижаться до 25–35 мН/м ⁵.

После нейтрализации щелочами (NaOH , KOH) сульфогруппа переходит в форму сульфоната ($-\text{SO}_3\text{Na}^+$), что значительно повышает растворимость реагента в воде и его способность взаимодействовать с минеральными частицами. Благодаря этому реагент проявляет ингибирующие свойства по отношению к глинистым породам, снижая их набухание и повышая устойчивость стенок скважины ⁶.

Важным преимуществом сульфированного реагента является также высокая диспергирующая способность реагента. Он обеспечивает равномерное распределение твердых частиц в буровом растворе, предотвращает их агрегацию и оседание, что положительно влияет на реологические характеристики и фильтрационные свойства системы ⁷.

Дополнительными преимуществами сульфированных реагентов на основе тяжелых нефтя-

ных фракций являются способность проникать в пористые горные породы, снижать трение между бурильной колонной и стенками скважины, а также умеренное пенообразование, не требующее введения антивспенивающих добавок ⁸. Благодаря хорошей совместимости с полимерами, ингибиторами коррозии, регуляторами pH и другими поверхностно-активными веществами сульфированный реагент может применяться в различных типах буровых растворов – от водоглинистых до сложных полимерных и эмульсионных систем ⁹.

Для ПАВ и увеличения нефтеотдачи, сульфокатионитов для сорбции и катализа, а также буровых реагентов в последнее время все большее внимание уделяется химической модификации тяжелых остатков, в частности, процессам сульфирования ^{3,4,10–13}.

Однако известные способы отличаются использованием дорогих реагентов, высокими температурами процесса и значительным расходом вспомогательных веществ. К тому же контроль процесса переработки сырья сложного углеводородного состава (нефтяные фракции) требует детального подхода, как в тщательном подборе параметров процесса, так и в аналитическом контроле реакционной смеси и продуктов.

В этой связи, целью данной работы является разработка способа получения сульфированного бурового реагента на основе тяжелых нефтяных остатков и методики аналитического контроля реакционной смеси.

Материалы и методы

В качестве сырья использовали тяжелые нефтяные фракции ТНФ₁ и ТНФ₂, характеристики которых представлены в табл. 1.

Таблица 1

Фракционный состав и физико-химические свойства ТНФ

Показатели	ТНФ ₁	ТНФ ₂
Плотность, г/см ³	1.0624	0.985
Коксуемость, % мас.	10.8	0.3
Содержание серы, % мас.	0.14	0.83
Фракционный состав		
- температура Н.К., °С	195	350
- 10 % перегоняется при, °С	216	400
- 20 % перегоняется при, °С	226	422
- 50 % перегоняется при, °С	332	450
- 72 % перегоняется при, °С	400	550
Групповой углеводородный состав, % мас.		
- парафино-нафтеновые углеводороды	4.5	45.5
- ароматические углеводороды, в т.ч.:		
- легкие	1.3	18.9
- средние	7.8	7.2
- тяжелые	54.3	20.5
- смолы, в т.ч.:	16.9	2.8
- асфальтены	15.2	5.1

Фракционный состав ТНФ₁ и ТНФ₂ характеризуется преобладанием высококипящих фракций с температурой начала кипения выше 190 °С, содержание ароматических соединений варьирует в диапазоне от 54.5 до 95.5 %, асфальтенов – 5–15 %.

Сульфирование ТНФ₁ и ТНФ₂ проводили на лабораторной установке периодического действия при условиях: температура 60–180 °С, продолжительность 1–7 ч, массовое соотношение «сырье:H₂SO₄» – 1:0.75–1:5. Окончание реакции контролировали кондуктометрическим методом. Полученный продукт (сульфированный буровой реагент) нейтрализовали 35%-ным раствором гидроксида натрия до pH 7-8, высушивали при температуре 80–100 °С и анализировали по растворимости в воде и характерным сигналам ИК-спектроскопии и термогравиметрического анализа (ТГА).

Кондуктометрическим методом измеряли значение удельной электропроводности продукта (сульфированного бурового реагента) в виде водного раствора при титровании 0.25 М водным раствором гидроксида натрия и последующим титрованием данной пробы 0.1 М водным раствором хлорида бария. По полученным точкам эквивалентности на кривых титрования определяли суммарное содержание серной и сульфокислот, и отдельно количество серной кислоты, позволяющее рассчитать массовую долю сульфогрупп.

Массовую долю растворимого в воде сульфированного реагента определяли гравиметрическим методом по отношению массы образца после высушивания к массе исходного образца в % ¹⁴.

Инфракрасные спектры продукта (сульфированного бурового реагента) регистрировали на инфракрасном Фурье-спектрометре i-Red 7800 u-L, оснащенном приставкой нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО-алмаз), в диапазоне волновых чисел 4500-400 см⁻¹ при разрешении 4 см⁻¹. Навеску образца массой 0.0100 г взвешивали на аналитических весах ВЛР-200 с дискретностью 0.0001 г и относительной погрешностью не более ±0.0002 г. После взвешивания образец помещали на кристалл приставки НПВО-алмаз инфракрасного спектрометра i-Red 7800 u-L. Обработку спектральных данных осуществляли с применением программного обеспечения SiLab WSI, выполняя корректировку базовой линии, сглаживание и нормализацию спектров.

Исследования термических свойств продукта (сульфированного бурового реагента) проводили термогравиметрическим методом (ТГА) с использованием анализатора DZ-STA300 (Nanjing Dazhan) в интервале температур 20–900 °С в атмосфере воздуха.

Результаты и их обсуждение

В экспериментах по синтезу сульфированного бурового реагента выбор ТНФ в качестве исходного сырья обусловлен, с нашей точки зрения, доступностью как по объемам выработки на НПЗ, так и ценовой политикой. Также являлось значимым рассмотреть сульфирование разных классов углеводородов в достаточно сложных многокомпонентных источниках сырья, таких как ТНФ₁ и ТНФ₂. К тому же рассмотрение ИК-спектров продуктовых смесей выявило бы наличие групп SO₃H в различных углеводородных компонентах.

Результаты экспериментов представлены в табл. 2 и 3.

Из табл. 2 и 3 видно, что показатели растворимости для ТНФ₁ варьируются от 83.63 до 98.25 % (табл. 2), а для ТНФ₂ от 63.23 до 94.24 % (табл. 3). По зависимости растворимости реакционной смеси от соотношения сырья можно увидеть, что с увеличением серной кислоты растворимость также повышается, однако растворимость смеси повышается не за счет увеличения сульфогрупп в реакции, а за счет преобладания избыточной серной кислоты, которая не вступила в реакцию. Исходя из этого, можно сделать вывод, что данная вариация соотношений исходных продуктов, даже имея высокую растворимость, не обусловлена качеством продукта.

Увеличение времени проведения процесса сульфирования от 180 до 540 мин приводит к уменьшению содержания сульфогрупп в реакционной смеси, так как начинает идти процесс десульфирования из-за выделения воды в процессе. Повышение температуры процесса сульфирования от 60 до 180 °С способствует снижению показателя растворимости. Можно сделать вывод, что лучшим показателем температуры из всего диапазона является 90 °С, так как при ней достигается лучший показатель растворимости.

Таким образом, выявлены образцы реагентов с лучшими показателями – 45.98% (ТНФ₁), 40.24% (ТНФ₂) содержание сульфокислот, 97.93% (ТНФ₁), 94.42% (ТНФ₂) растворимость, конверсия 93.80% (ТНФ₁), 83.26% (ТНФ₂), полученные при следующих условиях: соотношение ТНФ:H₂SO₄ 1:2, температура процесса – 90 °С, время процесса для ТНФ₁ – 180 мин, а для ТНФ₂ – 240 мин.

Для контроля содержания образующихся сульфокислот в реакционной смеси процесса сульфирования ТНФ₁ и ТНФ₂ разработана методика кондуктометрического титрования смеси серной кислоты и сульфокислот (рис. 2).

По результатам кондуктометрического титрования строили графики зависимости удельной

Таблица 2

Получение сульфированного реагента из ТНФ₁

№ серии	№ опыта	Образец	Исходные реагенты, г		Параметры процесса			Характеристики продукта				
			ТНФ ₁	H ₂ SO ₄ (конц)	соотношение [ТНФ ₁]:[H ₂ SO ₄]	температура, T, °C	время, t, мин	растворимость, %	содержание, %			конверсия, %
1	1	1/1 ТНФ ₁	10	7.5	1:0.75	90	180	84	38	41	16	71
	2	1/2 ТНФ ₁	10	10	1:1			90	44	46	10	80
	3	1/3 ТНФ ₁	10	15	1:1.5			97	45	52	3	93
	4	1/4 ТНФ ₁	10	20	1:2			98	46	52	2	94
	5	1/5 ТНФ ₁	10	25	1:2.5			98	41	57	2	94
2	1	2/1 ТНФ ₁	10	20	1:2	60	180	95	37	59	5	86
	2	2/2 ТНФ ₁	10	20		90		98	46	52	2	94
	3	2/3 ТНФ ₁	10	20		120		97	43	55	3	92
	4	2/4 ТНФ ₁	10	20		150		97	40	56	5	90
	5	2/5 ТНФ ₁	10	20		180		94	36	59	6	83
3	1	3/1 ТНФ ₁	10	20	1:2	90	60	98	41	57	2	94
	2	3/2 ТНФ ₁	10	20			180	98	46	52	2	94
	3	3/3 ТНФ ₁	10	20			300	98	44	54	2	94
	4	3/4 ТНФ ₁	10	20			420	98	42	56	2	94
	5	3/5 ТНФ ₁	10	20			540	97	40	58	2	91

Таблица 3

Получение сульфированного реагента из ТНФ₂

№ серии	№ опыта	Образец	Исходные реагенты, г		Параметры процесса			Характеристики продукта				
			ТНФ ₂	H ₂ SO ₄ (конц)	соотношение [ТНФ ₂]:[H ₂ SO ₄]	температура, T, °C	время, t, мин	растворимость, %	содержание, %			конверсия, %
1	1	1/1 ТНФ ₂	10	10	1:1	60	240	70	28	42	30	39
	2	1/2 ТНФ ₂	10	10	1:1	90		76	34	43	24	53
	3	1/3 ТНФ ₂	10	10	1:1	120		89	41	48	11	78
	4	1/4 ТНФ ₂	10	10	1:1	180		87	39	47	15	76
2	1	2/1 ТНФ ₂	10	10	1:1	90	180	63	13	50	37	26
	2	2/2 ТНФ ₂	10	20	1:2			76	20	56	24	28
	3	2/3 ТНФ ₂	10	50	1:5			92	14	78	8	52
3	1	3/1 ТНФ ₂	10	20	1:2	90	180	76	20	56	24	28
	2	3/2 ТНФ ₂	10	20	1:2		240	94	40	54	6	83
	3	3/3 ТНФ ₂	10	20	1:2		300	80	27	53	20	40
	4	3/4 ТНФ ₂	10	20	1:2		420	80	29	51	20	41
	5	3/5 ТНФ ₂	10	20	1:2		540	76	27	49	24	28

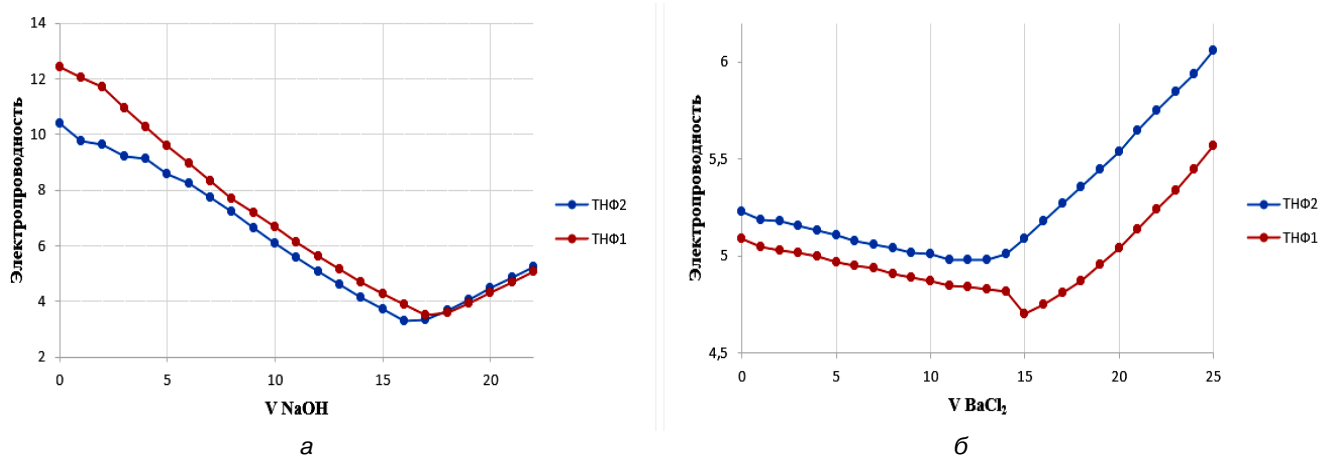
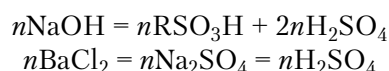


Рис. 2. Кривые кондуктометрического титрования серной кислоты и сульфокислот в реакционной смеси: а – титрование раствором NaOH; б – титрование раствором BaCl₂

электропроводности (мСм/см) от объема титранта (см³). Точки эквивалентности определяли по изломам кривых. По точке эквивалентности на первом графике определяли суммарную концентрацию серной кислоты и сульфокислоты. По точке эквивалентности на второй кривой титрования отдельно определяют содержание серной кислоты в пробе. Далее рассчитывали массовый процент серной кислоты и сульфокислоты в реакционной смеси.

Согласно рис. 2, точки эквивалентности для ТНФ₁ и ТНФ₂ использовали в расчетах после пересчета объемов титрантов в число молей (*n*) с учетом соотношений:



В дальнейшем массовые доли серной кислоты и сульфокислоты рассчитывали по формулам:

$$W_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{n(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4)}{n(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4) + n(\text{RSO}_3\text{H}) \cdot M(\text{SO}_3\text{H})} \cdot 100\% = 59.3\%;$$

$$W_{\text{RSO}_3\text{H}} = \frac{n(\text{RSO}_3\text{H}) \cdot M(\text{SO}_3\text{H})}{n(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4) + n(\text{RSO}_3\text{H}) \cdot M(\text{SO}_3\text{H})} \cdot 100\% = 40.7\%;$$

Исходя из рис. 2 определили количественное содержание серной кислоты 59.3% и содержание сульфокислоты 40.3% в составе ТНФ₁, содержание серной кислоты 54% и содержание сульфокислоты 46% в составе ТНФ₂. Результаты, полученные кондуктометрическим методом, сравнили с табл. 2 и 3, где содержание серной кислоты и сульфокислоты проверяли гравиметрическим методом. Результаты двух методик показали хорошую сходимость, что говорит о том, что заявленная методика кондуктометрического титрования может быть применена для количественного определения серной кислоты и сульфокислоты в смеси. Преимуществом данной методики является ее экспрессность. Также сульфированный буровой реагент характеризовали методом ИК-спектроскопии (рис. 3).

Установлено, что в ИК-спектрах полосы поглощения, соответствующие группе –SO₃H, находятся в диапазоне волновых чисел 1095–1177 см^{–1} и 1170, 1105, 1039 см^{–1}, которые говорят о наличии группы –SO₃H в составе сульфированного реагента на основе ТНФ₁. Также для сульфированного реагента на основе ТНФ₂ подтверждено наличие группы –SO₃H, которая характеризуется сигналами 1105 и 1045 см^{–1}.

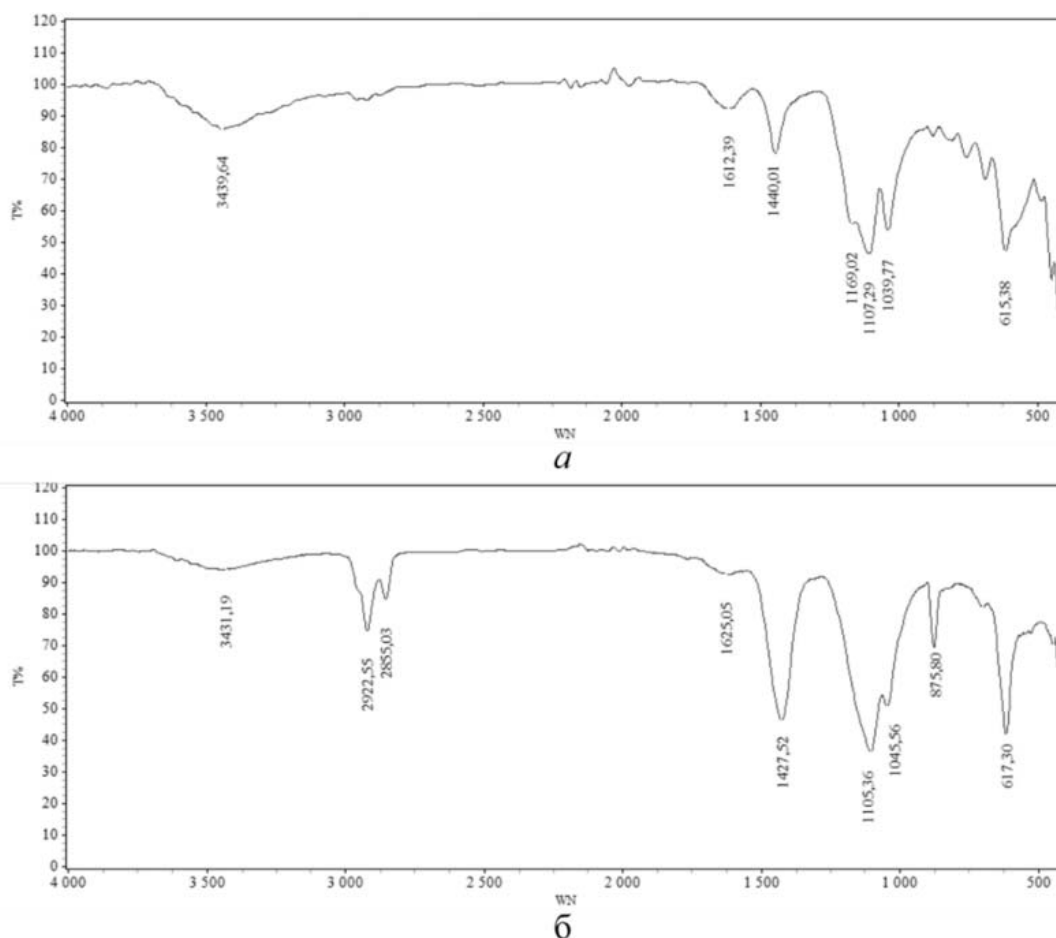


Рис. 3. ИК-спектры сульфированных буровых реагентов, полученных на основе ТНФ: а – ТНФ₁; б – ТНФ₂

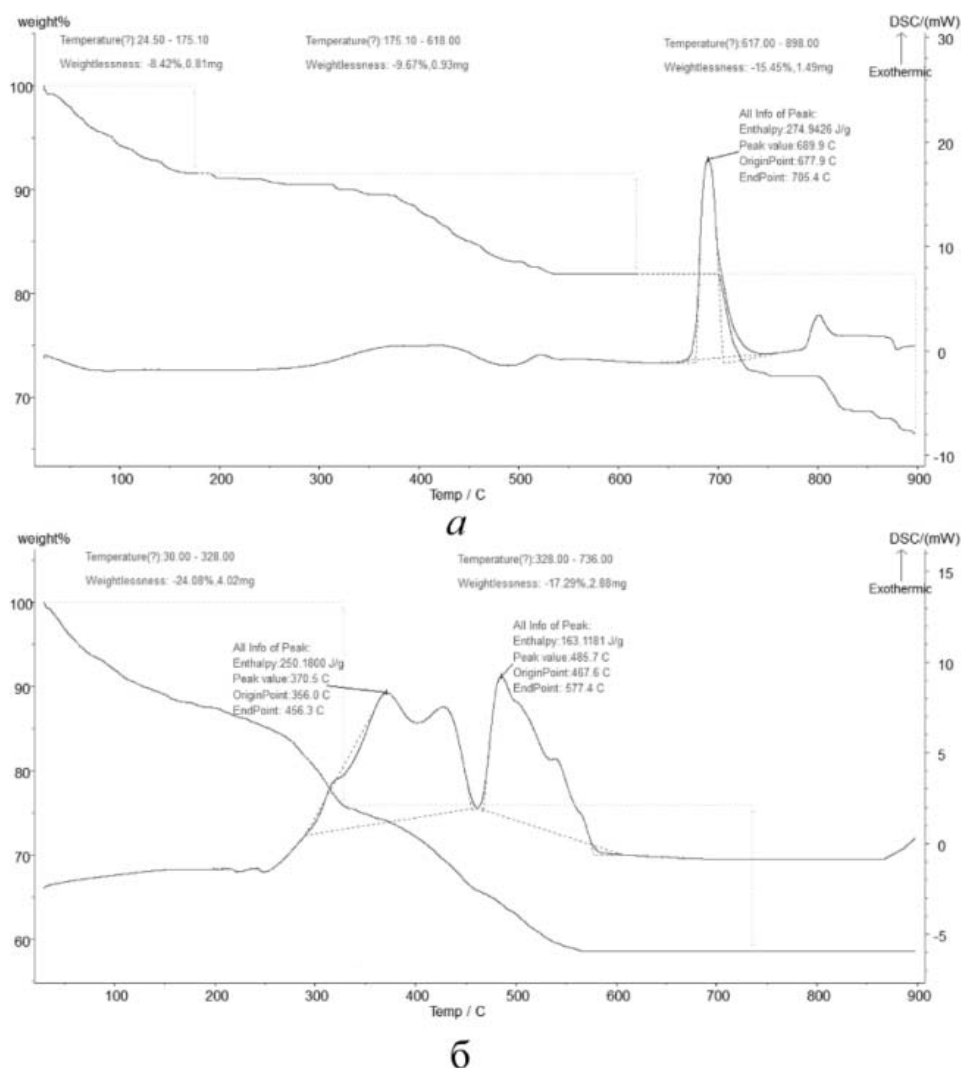


Рис. 4. ТГА/ДСК сульфированных буровых реагентов, полученных на основе ТНФ: а – ТНФ₁; б – ТНФ₂

По результатам ТГА (рис. 4) сульфированные реагенты на основе ТНФ₁ и ТНФ₂ отличаются высокой термостабильностью (потеря массы варьируется в диапазоне от 33 до 41 % при нагреве до 900 °С).

Также наблюдается потеря массы продукта 20–30 % в диапазоне температур от 350 до 500 °С, что соответствует температуре разложения асфальтенов¹⁵.

Литература

1. Химические реагенты, добавки для нефтегазодобывающей, нефтеперерабатывающей промышленности. URL: <https://www.neftegaz-expo.ru/ru/articles/2016/himicheskie-reagenty-dobavki-dlya-neftegazodobyvayushhej-neftepererabatyvayushhej-promyshlennosti/> (дата обращения 03.04.2026)
2. PFAS Filtration Market Report 2025-2031 URL: www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/pfas-filtration-market-98118970.html (дата обращения: 05.05.2026)
3. Патент №2622652 РФ. Способ получения нефтяных сульфонов / Коновалов В. В., Ширяев А. К., Бабицкая К. И., Жидкова М. В., Склюев П. В., Кириллов А. С. // Оpubл. 19.06.2017.
4. Патент №2700772 РФ. Способ получения анионных поверхностно-активных веществ / Ширяев

References

1. <https://www.neftegaz-expo.ru/ru/articles/2016/himicheskie-reagenty-dobavki-dlya-neftegazodobyvayushhej-neftepererabatyvayushhej-promyshlennosti/> (accessed 03.04.2026).
2. PFAS Filtration Market Report 2025-2031. Available at: www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/pfas-filtration-market-98118970.html (accessed 05.05.2026).
3. Konovalov V.V., Shiryayev A.K., Babitskaya K.I., Zhidkova M.V., Sklyuev P.V., Kirillov A.S. *Sposob polucheniya neftyanykh sulfonатов* [Method for producing petroleum sulfonates]. Patent RF no.2622652, 2017.
4. Shiryayev A.K., Sklyuev P.V., Sergeeva O.A., Rozenberg D.A., Kondrashin S.K., Khayrutdinov M.R. *Sposob polucheniya anionnykh poverkhnostno-*

- А.К., Склюев П.В., Сергеева О.А., Розенберг Д.А., Кондрашин С.К., Хайрутдинов М.Р. // Оpubл. 20.09.2019.
5. Янгиров Ф.Н., Яхин А.Р., Дихтьяр Т.Д., Логинова М.Е., Чудновская А.В., Шмагель М.А. Исследование поверхностно-активных веществ, применяемых при бурении скважин // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов.– 2018.– № 1(111).– С.61-68.
6. Патент №2688694 РФ. Способ получения сульфонов / Бадикова А.Д., Федина Р.А., Мустафин А.Г., Сидельников А.В. // Оpubл. 22.05.2019.
7. Nagre R. D., Zhao L., Frimpong I., Owusu P.A. M.K. Evaluation of sulfonated acrylamide-based tetrapolymer as a rheology modifier in water-based drilling fluid // *Journal of Applied Polymer Science*.– 2015.– №57(2).– Pp.93-100.
8. Бабушкин Э. В., Буянова М. Г., Аглиуллин А. Х., Конесев Г.В., Тептерева Г.А. Разработка ингибирующих буровых растворов для повышения эффективности строительства скважин в сложных горно-геологических условиях // *Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал*.– 2018.– Т.10, №2.– С.42-62.
9. Патент №2708428 РФ. Способ получения бурового реагента для глинистых растворов / Федина Р.А., Бадикова А.Д., Мустафин А.Г., Сахибгареев С.Р. // Оpubл. 06.12.2019.
10. Патент №2766217 РФ. Способ получения сульфированных асфальтенов / Мусин Л.И., Фосс Л.Е., Шабалин К.В., Нагорнова О.А., Борисов Д.Н., Якубов М.Р. // Оpubл. 09.02.2022.
11. Патент №2576432 РФ. Способ получения фуллеренполи-сульфокислоты сульфированием асфальтенов / Козеев А.А. // Оpubл. 10.03.2016.
12. Патент №2623574 РФ. Способ получения сульфокатионитов из тяжелых нефтяных остатков / Якубов М.Р., Грязнов П.И., Якубова С.Г., Милордов Д.В., Борисов Д.Н., Миронов Н.А., Синяшин К.О. // Оpubл. 28.06.2017.
13. Патент №2230058 РФ. Способ получения сульфонов / Варшавский О.М., Зайченко Л.П., Хадарцев А.Ч. // Оpubл. 10.06.2004.
14. ГОСТ 21119.2-75 Общие методы испытаний пигментов и наполнителей. Определение массовой доли веществ, растворимых в воде.– М.: Стандартинформ, 1977.– 5 с.
15. AlHumaidan F.S., Rana M.S., Lababidi H.M.S., Hauser A. Pyrolysis of Asphaltenes Derived from Residual Oils and Their Thermally Treated Pitch // *ACS Omega*.– 2020.– №5(38).– Pp.24412-24421.
- aktivnykh veshchestv [Method for producing anionic surfactants]. Patent RF no.2700772, 2019.
5. Yangirov F.N., Yakhin A.R., Dikhtyar T.D., Loginova M.E., Chudnovskaya A.V., Shmagel' M.A. *Issledovaniye poverkhnostno-aktivnykh veshchestv, primenyayemykh pri burenii skvazhin* [Investigation of surfactants used in well drilling]. *Problemy sbora, podgotovki i transporta nefi i nefteproduktov* [Problems of Gathering, Treatment and Transportation of Oil and Petroleum Products], 2018, no.1(111), pp.61-68.
6. Badikova A.D., Fedina R.A., Mustafin A.G., Sidel'nikov A.V. *Sposob polucheniya sul'fonatov* [Method for producing sulfonates]. Patent RF no.2688694, 2019.
7. Nagre R.D., Zhao L., Frimpong I., Owusu P.A.M.K. [Evaluation of sulfonated acrylamide-based tetrapolymer as a rheology modifier in water-based drilling fluid]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, no.57(2), pp.93-100.
8. Babushkin E.V., Buyanova M.G., Agliullin A.Kh., Konesev G.V., Teptereva G.A. *Razrabotka ingibiruyushchikh burovyykh rastvorov dlya povysheniya effektivnosti stroitel'stva skvazhin v slozhnykh gorno-geologicheskikh usloviyakh* [Development of inhibiting drilling muds to increase the efficiency of well construction in difficult mining and geological conditions]. *Nanotehnologii v stroitel'stve* [Nanotechnologies in Construction], 2018, vol.10, no.2, pp.42-62.
9. Fedina R.A., Badikova A.D., Mustafin A.G., Sakhibgarееv S.R. *Sposob polucheniya burovogo reagenta dlya glinistykh rastvorov* [Method for producing a drilling reagent for clay muds]. Patent RF no.2708428, 2019.
10. Musin L.I., Foss L.E., Shabalin K.V., Nagornova O.A., Borisov D.N., Yakubov M.R. *Sposob polucheniya sul'firovannykh asfal'tenov* [Method for producing sulfonated asphaltenes]. Patent RF no.2766217, 2022.
11. Kozeev A.A. *Sposob polucheniya fullerенполи-sul'fokisloty sul'firovaniem asfal'tenov* [Method for obtaining fullerene polysulfonic acid by sulfonation of asphaltenes]. Patent RF no.2576432, 2016.
12. Yakubov M.R., Gryaznov P.I., Yakubova S.G., Milordov D.V., Borisov D.N., Mironov N.A., Sinyashin K.O. *Sposob polucheniya sul'fokationitov iz tyazhelykh neftyanykh ostatkov* [Method for producing sulfocationites from heavy petroleum residues]. Patent RF no.2623574, 2017.
13. Varshavsky O.M., Zaychenko L.P., Khadartsev A.Ch. *Sposob polucheniya sul'fonatov* [Method for producing sulfonates]. Patent RF no.2230058, 2004.
14. *GOST 21119.2-75. Obshchie metody ispytaniy pigmentov i napolniteley. Opredelenie massovoy doli veshchestv, rastvorimyykh v vode* [State Standard 21119.2-75. General methods of testing pigments and extenders. Determination of matter soluble in water]. Moscow, Standartinform Publ., 1977, 5 p.
15. AlHumaidan F.S., Rana M.S., Lababidi H.M.S., Hauser A. [Pyrolysis of Asphaltenes Derived from Residual Oils and Their Thermally Treated Pitch.] *ACS Omega*, 2020, no.5(38), pp.24412-24421.