

ТЕРМОСТІЙКІ ТАМПОНАЖНІ МАТЕРІАЛИ

Для якісного розмежування пластів у нафтових і газових свердловинах застосовують переважно тампонажні цементи, в яких основним в'язучим матеріалом є портландцемент. Залежно від хіміко-мінералогічного складу, тампонажні портландцементи розділяють на класи для різних температурних умов експлуатації від 288 до 423 К. Актуальною є задача розробки термостійких тампонажних матеріалів з високими технологічними властивостями на основі низькоактивних композицій з метою підвищення якості розмежування гірських порід і нафтогазоносних горизонтів у глибоких свердловинах. Наведено характеристику чинників, що впливають на якість розмежування пластів. Проведено аналіз якості цементування обсадних колон на бурових підприємствах України. Запропоновано нові термостійкі тампонажні матеріали, що розширюються при твердінні, для цементування глибоких нафтових і газових свердловин.

На основі проведених досліджень встановлено, що суміші золи висококальцієвої, яка містить в'язучу основу - вільні оксиди кальцію, і золи кислоти, в якій міститься активний кремнезем, можуть бути основою термостійких тампонажних матеріалів. Дослідженнями фізико-механічних властивостей встановлено, що оптимальними співвідношеннями золених сумішей є рецептури, які вміщують 30-70 % золи висококальцієвої і 70-30 % золи кислоти.

Ключові слова: цементне кільце, термостійкий тампонажний матеріал, гідротермальна дія.

Проблема та її зв'язок з науковими та практичними завданнями. На сьогодні для якісного розмежування пластів у нафтових і газових свердловинах застосовують переважно тампонажні цементи, в яких основним в'язучим матеріалом є портландцемент. Залежно від хіміко-мінералогічного складу, тампонажні портландцементи розділяють на класи для різних температурних умов експлуатації від 288 до 423 К.

Дослідження ряду авторів [1-3] показали, що при застосуванні портландцементів в геотермальних умовах глибоких свердловин виникають проблеми довговічності тампонажного каменю. Висока активність портландцементу є причиною температурної нестабільності тампонажного каменю, що викликає деструктивні процеси, зокрема утворення гідросилікату $C_2SH(A)$, внаслідок чого поступово знижується міцність і підвищується проникність, навіть у термостійких цементів. Це може стати причиною формування шляхів газонафтоводопроводів (ГНВП).

Автор [4] вважає, що граничним діапазоном температури при якому можна використовувати тампонажні портландцементи для помірних температур 363-368 К. У працях [5,6] стверджується, що тампонажний портландцемент відповідає своєму призначенню до температури близько 358 К, тобто до глибини 2500-3000 м. За даними досліджень [1] уже при температурі 348 К через 28 діб твердіння тампонажного портландцементу міцність каменю починає знижуватись.

З огляду на викладене актуальною є задача розробки термостійких тампонажних матеріалів з високими технологічними властивостями на основі низькоактивних композицій з метою підвищення якості розмежування гірських порід і нафтогазоносних горизонтів у глибоких свердловинах.

Аналізостанніх досліджень і публікацій. Вперше термостійкий тампонажний цемент одержали шляхом добавки до тампонажного портландцементу тонкомеленого кварцового піску [3]. Такі суміші одержали широке застосування завдяки універсальності домішки піску, який добре поєднується з різними типами цементів і практично не впливає на інші властивості тампонажного розчину.

Сьогодні відомий широкий спектр малоактивних кальцієвмісних компонентів, які присутні у відходах металургійної, енергетичної, гірничорудної і хімічної промисловості (шлаки, шлами, огарки, золи, пил, горілі породи та ін.). Цементи на основі таких матеріалів найбільш економічні і термостійкі [7,8]. Для тампонажних композицій найширше застосування серед техногенних матеріалів знайшли доменні шлаки. Їх хімічний склад близький до складу портландцементного клінкера і відрізняється, як правило, меншим вмістом оксиду кальцію. Доменні шлаки, в залежності від коефіцієнта якості і хімічного складу, діляться на три сорти. Коефіцієнт якості враховується при оцінці їх гідралічних властивостей. При підвищених температурах процеси гідролізу і гідратації доменних шлаків значно інтенсифікуються і вони стають достатньо активними

в'яжучими матеріалами [9-11]. Враховуючи ці якості, на основі доменних шлаків розроблені шлакові та піщано-шлакові цементи для високотемпературних (до 473 К) свердловин [2,10,12].

Фізико-механічні властивості цементних розчинів на основі доменних шлаків залежать від хіміко-мінералогічного складу вихідного шлаку і способу його охолодження. Для температурних умов 373-473 К використовують шлаки з коефіцієнтом якості не меншим 1,65, для температур 473-573 К - не меншим 1,45. При температурах, нижчих за 373 К, для активації шлаків добавляють тампонажний портландцемент [13,14]. Основним недоліком тампонажних розчинів на основі доменних шлаків, який обмежує їх використання, є велика густина (1800-2000 кг/м³) внаслідок чого зменшується висота підйому тампонажного розчину в глибоких свердловинах в одну ступінь.

Для низьких, нормальних і помірних температур використовується тампонажний шлакопортландцемент з домішкою електротермофосфорного шлаку [15].

Відомі тампонажні композиції для цементування свердловин у температурному інтервалі 393-473 К, в процесі твердіння яких задіяні фізико-хімічні процеси взаємодії в системах CaO-SiO₂-H₂O; $\beta = C_2S$ -CaO-H₂O [1]. До цієї групи належать вапняно-піщані, нефеліново-піщані (беліто-кремнеземисті) в'яжучі матеріали та ін. [1-3].

Широко застосовуються cemento-зольні тампонажні суміші, в яких для підвищення термостійкості використано пуцоланову домішку - кислу золу-винос теплових електростанцій (ТЕС) [16-19]. Доведено можливість використання таких композицій в термічному інтервалі 323-473 К [20].

На сьогодні найбільш повно досліджені шляхи використання зол горючих сланців, кам'яного і бурого вугілля. Їх застосування розвивається в трьох основних напрямках: використання зол в якості сировинного компонента при одержанні клінкеру [21-24], використання в якості активної мінеральної домішки до цементів [21,25,26,27], у виробництві будівельних деталей при автоклавній обробці з використанням в'яжучих властивостей золи [28,29,30].

Залежно від хімічного складу і фазового стану пиловидні золи розділені на три групи [29]:

висококальцієві низькосульфатні золи, що утворюються при спалюванні торфу бурого вугілля і містять CaO більше 20 %, SO₃ менше 5 %;

висококальцієві сульфатні золи, які утворюються при спалюванні горючих сланців із вмістом CaO більше 20 %, SO₃ більше 5 %;

низькокальцієві кислі і надкислі золи, які утворюються при спалюванні антрациту, кам'яного і бурого вугілля, торфу і містять CaO менше 20 %.

Такий поділ зол обумовлено різним вмістом CaO, SO₃ і безпосередньо пов'язаний з відмінностями у процесах твердіння золових в'яжучих та дією активаторів твердіння.

У роботах [29,31] установлені напрямки процесів твердіння в'яжучих на основі висококальцієвих торф'яних і сланцевих зол при їх автоклавній обробці з тиском 0,8-1,6 МПа. Гідратація клінкерних мінералів золи $\beta - C_2S$ та алюмоферитної фази відбувається з утворенням, за рахунок двокальцієвого силікату, спочатку гідросилікату кальцію C₂SH(A), потім гідросилікату кальцію CSH(B) і гідрогранатів за рахунок алюмоферитної фази. Гідроліз алюмосилікатної аморфізованої речовини золи і шламового скла в лужному середовищі відбувається з кристалізацією гідрогранатів і виділенням гелевидних низькоосновних гідросилікатів кальцію. Взаємодія гідрату окису кальцію з кварцом відбувається з поступовим утворенням гідросилікатів кальцію C₂SH(A) і CSH(B). Домішка до золотого в'яжучого гіпсу пришвидшує гідроліз і збільшує кількість гелевидних новоутворень, частина гіпсу виділяється у вигляді ангідриду.

При гідратації в'яжучого на основі пиловидної золи в газобетоні утворюються α -гідрат C₂SH і низькоосновні волокнисті гідросилікати. При домішці глинисто-золотого і глинистого аглопориту у співвідношенні 1:1 утворюється тоберморитова фаза [30].

У праці [19] відзначено, що при гідротермальних реакціях з участю золи-виносу утворюються гідрогранати, які різко знижують концентрацію вапна.

Експериментальні дослідження, проведені з в'яжучими на основі низькокальцієвих пиловидних зол [32,29] показали, що вони характеризуються зниженою гідравлічною активністю, але при активації вапном і гіпсом на їх основі можна одержати в'яжучі матеріали в умовах пропарювання або автоклавного твердіння. При автоклавній обробці паром в температурному інтервалі 448-473 К і вище, суміші вапна і зол енергійно взаємодіють між собою з утворенням гідрогранатів середнього складу 3CaO·Al₂O₃(0,5-0,7)SiO₂(5-4,6)H₂O, а також обумовлюючих їх

твердіння гідросилікатів кальцію. Якість зол погіршується при наявності в них домішок вугілля, яке не згоріло, та сірчаного ангідриду SO_3 . Достатньої стійкості такі в'язучі матеріали набувають при низькому вмісті в золах органічних речовин (до 7-10 % при спалюванні вугілля і до 5 % при спалюванні торфу). Вміст сірчаного ангідриду в золах, який викликає сульфатну корозію цементного каменю, діючим стандартом обмежений до 3 %.

Огляд доповідей VII Міжнародного конгресу з хімії цементів свідчить, що використання зол сприяє підвищенню міцності бетонів, особливо у пізні терміни їх твердіння [33]. Встановлено, що мінералогічний і гранулометричний склади зол впливають на міцність, довговічність і сульфатостійкість цементного каменю [34-38].

Виділення невирішених проблем. Аналіз досліджень багатьох авторів дає підстави стверджувати, що попередження ГНВП внаслідок деструктивних процесів у цементному камені, можна досягти підвищенням термостійкості тампонажних матеріалів у глибоких свердловинах шляхом застосування малоактивних тампонажних композицій на основі широкого спектру мінеральних відходів промислового комплексу.

Такими матеріалами є золи-виносу ТЕС. Вони є перспективною сировиною для виробництва термостійких тампонажних сумішей. Золи - виносу відносно дешеві й доступні, вони не потребують транспортування на великі відстані оскільки ТЕС розміщені у багатьох регіонах України. Золи утворюються при спалюванні твердих мінеральних палив (горючих сланців, кам'яного вугілля та ін.) на ТЕС і у великих кількостях накопичуються в системі фільтрової очистки газоподібних продуктів згорання. За хімічним і мінералогічним складом золи близькі до обпалених глин. Їх активність залежить від температури, якій вони піддавались в процесі спалювання палива, а хімічний склад - від виду мінерального палива. З підвищенням температури утворення, активність золи знижується [32].

У більшості випадків золи від спалювання вугілля вміщують значну кількість SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , а золи горючих сланців - CaO , MgO [28]. Деякі золи відрізняються підвищеною нерівномірністю складу, оскільки вони вміщують CaO не лише у зв'язаному, але й у вільному стані (CaO_v). Наприклад, золи Кансько-Ачинського вугільного басейну (Росія) містять CaO_v до 20 %, а естонських сланців - до 14,1 % [21,28].

Тому на даний час актуальною проблемою, яка потребує вирішення є створення термостійких тампонажних матеріалів на основі низькоактивних мінеральних відходів промисловості, зокрема, золи-виносу ТЕЦ.

Формулювання мети статті. Метою статті є розробка низькоактивних термостійких тампонажних матеріалів на основі зол - виносу ТЕС для підвищення якості цементного каменю в глибоких нафтових і газових свердловинах.

Виклад основного матеріалу. Найважливішою умовою термостійкості цементу є утворення в процесі його твердіння термодинамічно стійких при високих температурах сполук. Необхідно також, щоб ці сполуки мали добрі структуроутворюючі властивості, оскільки без цього не можна одержати високої міцності і низької проникності цементного каменю [7].

З метою розробки термостійких тампонажних композицій проведено дослідження висококальцієвої золи від спалювання естонських горючих сланців і кислої золи від спалювання кам'яного вугілля на ТЕС та різних співвідношень їх сумішей.

Фізико-хімічною особливістю зол є їх амфотерна структура і наявність значної кількості скловидних частинок. Зола складається з вихідної вугільної речовини, коксових частинок, різномірних частинок, сплавлених в агрегати, скловидних частинок, які повністю пройшли стадію розплаву та ін. [19].

Хімічний склад золи розглядають переважно як характеристику її потенційної здатності до гідратації, але при цьому значна роль належить її мінералогічним показникам. Основне значення мають кількість і склад золотого скла, наявність в деяких золах аморфізованих глинистих алюмосилікатів, вільного CaO (CaO_v) та нерозкладеного карбонату, який знижує в'язучі властивості. Пуцоланова активність золи залежить від її дисперсності, хімічного та фазового складу, особливо від вмісту скловидної фази [39].

Встановлено[40], що в'язучі властивості висококальцієвої пиловидної золи естонських горючих сланців, яка складається з клінкерних мінералів $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, вільного вапна, ангідриду (CaSO_4), склофази та нерозчинних у кислотах мінералів, залежать від взаємного співвідношення цих фаз і складу склофази. При формуванні цементного каменю, основними ком-

понентами є склофаза, клінкерні мінерали та нерозчинна частина, яка складає близько $\frac{2}{3}$ від маси золи. Але активність сланцевої золи реалізується лише при наявності в ній певної кількості активаторів твердіння вільного CaO_v і CaSO_4 . Її гідравлічна активність тим вища, чим вища активність склофази, тобто чим більший вміст глинозему і кремнезему.

Процес твердіння висококальцієвої сланцевої золи включає: взаємодію $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ з гіпсом, гідrataцію $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, активізацію склофази вапняно-гіпсовим розчином, що утворюється при замішуванні золи з водою - шламове твердіння, взаємодію гідроксиду кальцію, який утворюється при гідrataції CaO з наявними в золі найдрібнішими зернами кварцу – пуцоланове твердіння [41]. Виходячи з мінералогічного складу висококальцієвих пиловидних зол, прийнято вважати, що при нормальних умовах їх твердіння відбувається за рахунок цементних мінералів, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ та утворення гідросульфоалюмінату кальцію [31].

Дослідження [26,41] показали, що полімінеральний склад сланцевих пиловидних зол найповніше використовується в умовах автоклавного твердіння при підвищеному тиску.

Основними критеріями вибору оптимального співвідношення компонентів термостійких золових сумішей (ЗС) можуть бути параметри, залежні від їх термостійкості - величина граничної міцності тампонажного каменю, міцність контакту каменю з обмежувальною поверхнею, газопроникність і корозійна стійкість.

Для обґрунтування оптимального використання пиловидних зол ТЕС як в'язучих матеріалів і домішок до них звернемось до їх класифікації. На сьогодні існує декілька класифікацій шлаків та зол за походженням, хімічним і мінералогічним складом тощо, але жодна з них не дістала практичного застосування. Найчастіше використовувалася класифікація за модулем основності $M_{\text{осн}}$ й активності $M_{\text{акт}}$, покладена в основу ДСТУ Б В.2.7–261:2011 на доменні гранульовані шлаки для виробництва цементу. Але дослідження й досвід промисловості показали відсутність закономірності між величиною цих модулів і властивостями матеріалу [28]. Очевидно, це пов'язане з тим, що вони є виключно емпіричними коефіцієнтами, одержаними на основі статистичних даних у процесі дослідження конкретної групи матеріалів.

У цій праці, в процесі підбору оптимального кількісного складу ЗС, використано коефіцієнт основності $K_{\text{осн}}$, запропонований П.І. Боженівим,

$$K_{\text{осн}} = \frac{(\text{CaO} + 0,93\text{MgO} + 0,6\text{R}_2\text{O}) - (0,55\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,35\text{Fe}_2\text{O}_3 + 0,7\text{SO}_3 + 1,3\text{CO}_2)}{0,93\text{SiO}_2}$$

який враховує не лише співвідношення, але й деякою мірою динаміку реакції між найголовнішими оксидами в процесі твердіння [42]. Перший член чисельника $(\text{CaO} + 0,93\text{MgO} + 0,6\text{R}_2\text{O})$ показує загальний (валовий) вміст (у відсотках) “умовного” CaO , і чим його більше, тим активнішим є цей матеріал. Другий член чисельника $(0,55\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,35\text{Fe}_2\text{O}_3 + 0,7\text{SO}_3 + 1,3\text{CO}_2)$ визначає кількість CaO , яка зв'язується відповідними оксидами і не бере участі в утворенні силікатів. У цілому чисельник показує, скільки відсотків “умовного” CaO залишається вільним для утворення силікатів кальцію. Знаменник $0,93 \text{SiO}_2$ показує, скільки потрібно CaO (у відсотках) для зв'язування SiO_2 у моносилікат кальцію, і чим більший знаменник, тим більше в суміші може бути силікатів кальцію, а їх основність можна визначити за $K_{\text{осн}}$.

Відомо, що низькоосновні гідросилікати кальцію і магнію надають цементному каменю високу міцність, термо- й корозійну стійкість у баротермальних умовах глибоких свердловин. Тому необхідно добиватись їх кількісної переваги у складі цементуючої зв'язки. $K_{\text{осн}}$ золи висококальцієвої (ЗВ), яка утворюється при спалюванні горючих сланців на електростанціях, становить 0,823 та, за класифікацією П.І.Боженова, цей матеріал відносять до нейтральної сировинної групи (матеріали автоклавного твердіння) [28].

Згідно з дослідженнями [3], найбільша міцність і термостійкість каменю при тривалій гідротермальній обробці в чисто силікатній системі досягається при мольному відношенні $\text{CaO}/\text{SiO}_2 \leq 0,8$ для температур 333-363 К і $\text{CaO}/\text{SiO}_2 \leq 0,6$ для температур 363-393 К. Це в переважній більшості випадків відповідає $K_{\text{осн}} - 0,3 \div 0,7$ [28]. Розраховані значення $K_{\text{осн}}$ для різних складів золових сумішей показано в табл. 1. Аналізуючи одержані дані, можна передбачити, що найбільша міцність золотого каменю буде відповідати композиціям, які включають 20-50 мас. часток % домішки золи кислої (ЗК). Для перевірки цього передбачення зразки ЗС різного складу піддавались автоклавуванню протягом двох діб при температурі 348 К і тиску 30 МПа (див. табл. 1).

Визначення оптимального складу ЗС, що розширюються при твердінні

Тампонажний матеріал, мас. часток %		В/С	Коефіцієнт основності	Відносне лінійне розширення каменю, %	Границя міцності каменю при стисненні, МН/м ²	Міцність зчеплення каменю з металом, МН/м ²	Газопроникність каменю, мкм ² ×10 ⁻³	Коефіцієнт стійкості при вилугуванні через 360 діб
ЗВ	ЗК							
100	-	0,55	0,823	3,33	0,40	2,20	6,30	0,80
90	10	0,55	0,716	3,29	0,70	2,40	3,93	0,813
80	20	0,55	0,609	3,26	2,50	2,90	2,10	0,84
70	30	0,55	0,504	3,21	13,90	3,70	0,98	0,96
60	40	0,55	0,396	3,18	13,00	4,43	0,595	0,97
50	50	0,55	0,289	3,00	11,00	4,75	0,58	0,97
40	60	0,55	0,182	1,84	8,80	4,45	0,76	0,97
30	70	0,55	0,074	0,68	6,00	3,00	1,54	0,97
20	80	0,55	-0,031	0,045	0,90	0,43	3,50	0,85
10	90	0,55	-0,138	0,02	0,26	0,11	6,70	0,83
-	100	0,55	-0,245	-	-	-	-	-

В умовах тривалої гідротермальної дії на процеси твердіння і деструкції цементного каменю для його термостійкості, найважливіше значення мають процеси виникнення структуроутворюючих фаз. Дослідник Данюшевський В.С. [3] виділяє два можливих напрямки в одержанні стійких новоутворень на ранніх стадіях твердіння: а) вибір в'язучого з найменшою, але достатньою для забезпечення необхідної швидкості твердіння хімічною активністю; б) утворення довговічних в умовах високих температур і тисків гідросилікатів і гідрогранатів кальцію внаслідок реакції між портландцементом та введеними кремнеземом і глиноземом. Ця задача на практиці зводиться до розробки тампонажних композицій з малоактивними в'язучими матеріалами і домішками до них.

Висновки та перспективи подальших досліджень. На основі проведених досліджень встановлено, що суміші золи висококальцієвої, яка містить в'язучу основу - вільні оксиди кальцію, і золи кислоти, в якій міститься активний кремнезем, можуть бути основою термостійких тампонажних матеріалів. Дослідженнями фізико-механічних властивостей встановлено, що оптимальними співвідношеннями золових сумішей є рецептури, які вміщують 30-70 % золи висококальцієвої і 70-30 % золи кислоти. Камінь із золових сумішей має високі показники міцності та міцності зчеплення з металом обсадних труб, низьку газопроникність ($0,18-1,54 \text{ мкм}^2 \times 10^{-3}$), високу корозійну стійкість при знелуженні та в умовах дії більш жорсткої магнезійної агресії. Час прокачування золових сумішей легко регулюється за допомогою відомих хімічних реагентів, наприклад, нітрлотриметилфосфонові кислоти.

Список літератури

1. Крепление высокотемпературных скважин в коррозионно-активных средах / [В.М. Кравцов, Ю.С. Кузнецов, М.Р. Мавлютов, Ф.А. и др.]. – М.: Недра, 1987. – 192 с.
2. Шадрин Л.Н. Регулирование свойств тампонажных растворов при цементировании скважин / Шадрин Л.Н. – М.: Недра, 1969. – 240 с.
3. Данюшевский В.С. Проектирование оптимальных составов тампонажных цементов / Данюшевский В.С. – М.: Недра, 1978. – 293 с.
4. Гамзатов С.И. Применение вязущих веществ в нефтяных и газовых скважинах / Гамзатов С.И. – М.: Недра, 1985. – 148 с.
5. Мачинский Е.К. Многокомпонентные смеси для цементирования скважин / Е.К. Мачинский // Бурение скважин и разработка нефтяных месторождений: (сб. научн. трудов ГрозНИИ). - 1960. - № 6. - С. 113-121.
6. Бандур Р.В. Проблема подбора рецептура тампонажных розчинів для заданих вибійних умов / Р.В. Бандур, О.В. Лужаниця, С.Г. Михайленко [та ін.] // Питання розвитку газової промисловості України: (зб. наук. праць УкрНДІгаз). - Харків, 2005. - С. 135-137.
7. Горський В.Ф. Тампонажні матеріали і розчини / Горський В.Ф. - Чернівці: 2006. – 524 с.
8. Каримов Н.Х. Вязущие материалы, изготавливаемые из промышленных отходов и их применение при креплении скважин / Н.Х. Каримов, Б.Н. Хахаев, В.С. Данюшевский // Бурение: И.О. - М.: ВНИИОЭНГ. - 1982. - 48 с.
9. Булатов А.И. Цементы для цементирования глубоких скважин / Булатов А.И. - М.: Гостехтопиздат, 1962. - 202 с.
10. Булатов А.И. Цементирование глубоких скважин / Булатов А.И. – М.: Недра, 1964. - 297 с.
11. Мачинский Е.К. Цементно-песчаные растворы для тампонажа скважин / Е.К. Мачинский, А.И. Булатов. – Грозный: Чечено-Ингушское кн. изд-во, 1960. - 91 с.

12. **Мачинский Е.К.** Шлакопесчаные безобжиговые цементы для тампонажа скважин с забойными температурами до 200 °С / **Е.К. Мачинский, А.И. Булатов, А.И. Стафикуполо** // Нефтяное хозяйство. - 1958. - № 4. - С. 7-9.
13. **Мачинский Е.К.** Тампонажные свойства шлаковых смесей при температуре 100 - 130 °С / **Е.К. Мачинский, И.С. Финогенов** // Нефтепромысловое дело. - 1961. - № 2. - С. 13-15.
14. **Мачинский Е.К.** Исследование тампонажных цементов для глубоких скважин с большими забойными температурами и давлениями / **Е.К. Мачинский, И.С. Федулова** // Нефтепромысловое дело, 1961. - № 12. - С. 11-14.
15. **Криулин В.Н.** Использование отвального электротермофосфорного шлака / **В.Н. Криулин, Т.А. Федулова** // Цемент, 1987. - № 1. - С. 18.
16. **Зельцер П.Я.** Цементирование скважин цементно-золистыми тампонажными растворами / **П.Я. Зельцер, А.М. Бережной, И.С. Илованский** // Серия "Бурение": РНТС. - М.: ВНИИОЭНГ, 1971. - Вып. 6. - С. 10-12.
17. **Behsted John.** Oil Well cements / **John Behsted** // Cement and Ind. - 1983. - № 20. - P. 16-17.
18. **Nelson Erik B.** Portland cements characterized valuted / **Erik B. Nelson** // Oil and Gas Journal. - 1983. - № 6. - P. 81.
19. **Михайленко С.Г.** Оптимизация процессов цементирования скважин / **С.Г. Михайленко, А.С. Серяков, В.Н. Орловский** [и др.] // Техника и технология геологоразведочных работ, организация производства: О.И. - М.: ВИЭМС, 1988. - 26 с.
20. **Крых Б.В.** Повышение термостойкости тампонажных портландцементов добавками золы-уноса / **Б.В. Крых** // Термо- и солеустойчивые промывочные жидкости и тампонажные растворы: тезисы докладов первой украинской научно-техн. конференции: К.: Наукова думка, 1970. - Часть 1. - 168 с.
21. Применение топливных зол отходов ТЭС КАТЕКА в производстве в'язучих / **Киселев А.В., Аллилуева Е.И., Гальперина Т.Я.** [и др.] // Цемент. - 1988. - № 11. - С. 21-22.
22. **Макеев Ю.А.** Применение отходов горючих сланцев при производстве цемента / **Ю.А. Макеев, К.А. Вяжливцев** // Цемент. - 1989. - № 12. - С. 5.
23. **Дмитриев П.Н.** Подготовка к обжигу сырьевого компонента из золы отвалов ТЕЦ / **П.Н. Дмитриев, Л.С. Фрайман, К.А. Вежливцев** // Цемент, 1989. - № 12. - С. 7-8.
24. **Богомолов Б.Н.** Переход на двухкомпонентную сырьевую смесь с использованием золы ГРЕС / **Б.Н. Богомолов, В.И. Батраков** // Цемент. - 1990. - № 4. - С. 9-11.
25. **Дмитриев А.И.** Проблемы использования техногенных материалов при производстве цемента / **А.И. Дмитриев, В.Е. Каушанский** // Цемент. - 1988. - № 9. - С. 2-3.
26. **Караханиди С.Г.** Зола-унос ТЕЦ – активная минеральная добавка / **С.Г. Караханиди** // Цемент, 1987. - № 5. - С. 18-19.
27. **Высоцкий С.А.** Золосодержащие цементы и бетоны на их основе / **С.А. Высоцкий** // Цемент, 1989. - № 5. - С. 13 – 14.
28. **Боженев П.И.** Технология автоклавных материалов / **Боженев П.И.** - Л.: Стройиздат, 1978. - 367 с.
29. Бетоны и изделия из шлаковых и зольных материалов / **[А.В. Волженский, Ю.С. Буров, Б.Н. Виноградов** и др.]. - М.: Стройиздат, 1969. - 392 с.
30. **Иванов И.А.** Легкие бетоны на основе зол электростанций / **Иванов И.А.** - М.: Изд. лит. по строительству, 1972. - 128 с.
31. Цементы автоклавного твердения и изделия на их основе / **[П.И. Боженев, В.И. Кавалерова, В.С. Сальникова** и др.]. - М.: Госстройиздат, 1963. - 200 с.
32. **Волженский А.В.** Минеральные вяжущие вещества / **Волженский А.В., Буров Ю.С., Колокольников В.С.** - М.: Стройиздат, 1979. - 476 с.
33. **Calejja Jose.** Entorno a las cenizas voluntausen los cementas en lashormigones, a la luz de um trava jopresenta doen el 7 Congreso Internacional de la guimica de ios cementas / **Jose Calejja** // Chem-hormigon, 1982. - № 582. - P. 53.
34. **Этнин З.Б.** О гидратации и твердении цементов с золой / **З.Б. Этнин, Е.Т. Яшина, Г.Г. Лепешенкова** // Шестой Международный конгресс по химии цемента: (сб. научн. трудов). - М.: Стройиздат, 1976. - Т. 3. - С. 95-99.
35. **Ковач Р.** Процессы гидратации и долговечность зольных цементов / **Р. Ковач** // Шестой Международный конгресс по химии цемента: (сб. научн. трудов). - М.: Стройиздат, 1976. - Т. 3. - С. 99 – 103.
36. **Люр Х.П.** Влияние гранулометрического состава зол с низкими потерями при прокаливании на рост прочности бетона / **Х.П. Люр, Я. Эфес** // Шестой Международный конгресс по химии цемента: (сб. научн. трудов). - М.: Стройиздат, 1976. - Т. 3. - С. 103 – 109.
37. **Шуберт П.** Сульфатостойкость цементного раствора, содержащего золу / **П. Шуберт** // Шестой Международный конгресс по химии цемента: (сб. научн. трудов). - М.: Стройиздат, 1976. - Т. 3. - С.109-112.
38. **Кобояси М.** Использование золы для повышения прочности глиноземистого цемента в длительные сроки твердения / **М. Кобояси, Н. Мияке, М. Кокобу** // Шестой Международный конгресс по химии цемента: (сб. научн. трудов). - М.: Стройиздат, 1976. - Т. 3. - С. 119-122.
39. **Кокобу М.** Цементы с добавлением золы / **М. Кокобу, Д. Ямада** // Шестой Международный конгресс по химии цемента: (сб. научн. трудов). - М.: Стройиздат, 1976. - Т. 3. - С. 112 – 115.
40. Эффективные зольные цементы на основе летучих зол твердых топлив / **В.Х. Кикас, Э.И. Пиксарв, А.А. Хайн** [и др.] // Шестой Международный конгресс по химии цемента: (сб. научн. трудов). - М.: Стройиздат, 1976. - Т. 3. - С. 115-117.
41. **Галибина Е.А.** Роль шлакового стекла в гидравлической активности сланцевых зол / **Е.А. Галибина** // Шестой Международный конгресс по химии цемента: (сб. научн. трудов). - М.: Стройиздат, 1976. - Т. 3. - С. 117-119.
42. **Заславская С.А.** К вопросу оценки попутных продуктов для промышленности автоклавных материалов / **С.А. Заславская** // Строительные материалы из попутных продуктов промышленности: (сб. научн. трудов ЛИСИ). - Л., 1973. - Вып. 85. - С. 19-25.

Рукопис подано до редакції 14.04.15