



Нові тампонажні матеріали пониженої густини



Орловський В.М.

канд. тех. наук

Харківський національний
університет міського господарства
ім. О.М. Бекетова



Білецький В.С.

д-р тех. наук

Національний технічний
університет «Харківський
політехнічний інститут»



Похилко А.М.

канд. тех. наук

Національний технічний
університет «Харківський
політехнічний інститут»

УДК 622.245.42



Метою цієї роботи є підвищення якості розмежування гірських порід і нафтогазоносних горизонтів на геологорозвідувальних площах та промислових родовищах. Для досягнення цієї мети поставлені такі завдання досліджень:

- розроблення тампонажних матеріалів пониженої густини з широким температурним діапазоном із високими технологічними властивостями;
- вивчення технологічних властивостей тампонажних розчинів і каменю на основі тампонажних матеріалів пониженої густини;
- вивчення залежності технологічних властивостей каменю на основі тампонажних матеріалів пониженої густини від фізико-хімічних чинників, зокрема складу тампонажної суміші, температури, тиску на початкових термінах тужавіння.



МЕТОДИКА

Під час проведення досліджень використані теоретичні та експериментальні методи. Експерименти проведені на лабораторному обладнанні, яке моделює пластові умови. Вимірювання технологічних властивостей тампонажного розчину й каменю проводилося з використанням стандартної реєструючої апаратури. Зокрема, густина тампонажних розчинів визначалася з допомогою пікнометра, водосумішеве відношення розчинів визначалося за допомогою приладу КР-1 конструкції АЗНДІ, водовідділення тампонажних розчинів визначалося за стандартною методикою згідно з ДСТУ БВ.2.7-86-99, час загуснення тампонажних розчинів визначався на консистометрі КЦ-3, для вивчення адгезії використовувався лабораторний прес ПСУ-10 із гідравлічним приводом і спеціальною приставкою, визначення границь міцності каменю при вигині проводилося згідно з ДСТУ БВ.2.7-86-99 на приладі для випробування взірців-балочок на розтягування при вигині, при стискуванні – на пресі ПСУ-10. Кількість проведених експериментів достатня для одержання результатів із довірчою вірогідністю 0,95.



РЕЗУЛЬТАТИ

Розроблені полегшені і легкі тампонажні матеріали й композиції на основі стандартних тампонажних матеріалів із полегшувальними домішками та з використанням безклінкерних тампонажних матеріалів автоклавного твердіння.



НАУКОВА НОВИЗНА

Обґрунтовано методи зниження густини тампонажних розчинів із використанням стандартних тампонажних цементів з метою розроблення легких і полегшених тампонажних матеріалів із широким температурним діапазоном з високими технологічними властивостями.



ПРАКТИЧНА ЗНАЧИМІСТЬ

Результати роботи мають практичне застосування під час цементування глибоких нафтових і газових свердловин у складних гірничо-геологічних умовах геологорозвідувальних площ та промислових родовищ вуглеводневої силовини України.



КЛЮЧОВІ СЛОВА

легкий тампонажний матеріал, полегшений тампонажний матеріал, полегшувальна домішка, міцність каменю, адгезія.



Целью данной работы является повышение качества разграничения горных пород и нефтегазоносных горизонтов на геологоразведочных площадях и промышленных месторождениях. Для достижения этой цели поставлены следующие задачи исследований:

- разработка тампонажных материалов пониженной плотности с широким температурным диапазоном с высокими технологическими свойствами;
- изучение технологических свойств тампонажных растворов и камня на основе тампонажных материалов пониженной плотности;
- изучение зависимости технологических свойств камня на основе тампонажных материалов пониженной плотности от физико-химических факторов, в частности состава тампонажной смеси, температуры, давления в начальные сроки твердения.



МЕТОДИКА

При проведении исследований использованы теоретические и экспериментальные методы. Эксперименты проведены на лабораторном оборудовании, которое моделирует пластовые условия. Измерение технологических свойств тампонажного раствора и камня проводилось с использованием стандартной регистрирующей аппаратуры. Количество проведенных экспериментов достаточное для получения результатов с достоверной вероятностью 0,95.



РЕЗУЛЬТАТЫ

Разработаны облегченные и легкие тампонажные материалы и композиции на основе стандартных тампонажных материалов с облегчающими добавками и с использованием бесклінкерных тампонажных материалов автоклавного твердения.



КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

легкий тампонажний матеріал, облегченный тампонажний матеріал, облегчительная примесь, прочность камня, адгезия.



Objective. The purpose of this work is to improve the quality of differentiation of rocks and oil and gas horizons in exploration areas and industrial fields. To achieve this goal, the following research tasks have been set:

- development of low density borehole cements with a wide temperature range with high technological properties;
- study of technological properties of downhole cement slurries and stone based on low density cements;
- study of the dependence of the technological properties of stone based on low density borehole cements on physicochemical factors, in particular, the composition of the cement mixture, temperature, pressure at the initial stages of hardening.



METHODOLOGY

When conducting research experimental and theoretical methods are used. Experiments were carry out with the use of laboratory equipment that simulates reservoir conditions. Plugging mortar and stone technological properties measuring was carried out with standard recording equipment. The amount of experiments is sufficient to obtain results with confidence probability of 0.95.



RESULTS

Lightweight and light plugging materials and compositions on the base of standard plugging materials containing lightweight admixtures with the use of autoclave curing clinkerless plugging materials were developed.



KEY WORDS

light plugging material, lightweight plugging material, lightweight admixture, stone strength, adhesion.

ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМИ

У процесі цементування свердловин в умовах низьких і аномально низьких пластових тисків, схильних до поглинання промивальних рідин і тампонажних розчинів, та геостатичних температур 15–250 °С, а також у разі необхідності підняття тампонажного розчину на велику висоту в один прийом потрібні тампонажні матеріали з пониженою густиною цементного розчину.

Нині промисловістю України у заводських умовах виготовляється лише один вид полегшеного тампонажного цементу ПЦТІІІ-Пол5-100 із нижньою границею густини 1450 кг/м³, який призначений для температур, вищих за 50 °С [1]. Проте сьогодні на більшості нафтогазових родовищ України існують умови, які потребують застосування полегшених і легких тампонажних розчинів із різними технологічними характеристиками. Тому проводяться дослідження, спрямовані на розширення асортименту тампонажних матеріалів пониженої густини для застосування в різноманітних гірничо-геологічних умовах глибоких нафтогазових свердловин України.

АНАЛІЗ ОСТАННІХ ДОСЛІДЖЕНЬ І ПУБЛІКАЦІЙ

Тампонажні цементи з пониженою густиною цементного розчину належать до модифікованих матеріалів. З аналізу наукових джерел відомо, що існує декілька способів зниження густини тампонажних розчинів [2, 3]:

1. зниженням густини твердої фази шляхом додавання легкого наповнювача або використанням в'язучої речовини з меншою густиною;

2. підвищенням водосумішевого відношення з одночасним збільшенням водоутримуючої здатності розчину;
3. введенням у тампонажний розчин газової фази з одночасним її диспергуванням та стабілізацією утвореної піни:
 - а) шляхом аерації;
 - б) введенням штучних або природних мікрочасток (капсул);
 - в) введенням спеціально оброблених, спучених матеріалів із великим ступенем кавернозності та низькою насипною масою;
4. заміною частини води вуглеводневою рідиною меншої густини;
5. комбіновані або мішані способи.

Вибір того чи іншого методу зниження густини визначається умовами застосування та технологічними можливостями.

Серед найбільш поширених в Україні полегшених тампонажних матеріалів застосовуються матеріали, що відносяться до першого та другого способів або об'єднують у собі якості, притаманні одночасно композиціям першого та другого способів полегшення тампонажних розчинів. Спосіб одночасного зниження густини і збільшення водосумішевого відношення був застосований під час створення тампонажних матеріалів, які вироблялися в Україні у промислових масштабах.

У 1970-х рр. були розроблені полегшені тампонажні цементи ОЦГ – на основі суміші шлаку, портландцементного клінкеру і трепелу при співвідношенні компонентів 1:1 (за масою) та ОШЦ – на основі суміші шлаку і глини (наприклад, бентоніту). Діапазон густини тампонажних розчинів на основі ОЦГ – 1450÷1600 кг/м³, водосумішеве відношення (В/С) = 0,7÷1,1, допустимі температури використання – 40÷150 °С. Діапазон густини тампонажних розчинів на основі ОШЦ – 1450÷1550 кг/м³,

Таблиця 1

Технологічні властивості стабілізованих полегшених ЦЗС

Склад суміші, мас. част., %		Стабілізатор «Duoviz» від маси сухого мат., %	В/С	Густина, кг/м ³	Розтічність, м	Водовідділення, см ³	Міцність при стисканні через 2 доби, МПа			
ПЦТІ-100	ЗК						t = 50 °C, P = 20,0 МПа	t = 75 °C, P = 30,0 МПа	t = 100 °C, P = 40,0 МПа	t = 140 °C, P = 70,0 МПа
60	40	0,12	0,97	1460	0,18	5,5	0,8	1,0	1,8	
60	40	0,11	0,97	1460	0,19	6,0	0,9	1,1	2,0	
60	40	0,09	0,90	1490	0,19	6,0	1,0	1,3	2,3	
50	50	0,05	0,80	1495	0,20	3,0	1,4	1,5	3,5	3,7
50	50	0,04	0,70	1530	0,21	3,0	1,7	2,5	5,1	6,5
50	50	0,03	0,70	1530	0,22	8,0	1,8	2,5	5,2	6,7

В/С = 0,85÷0,95, рекомендована температура використання для ОШЦ-120 – 80÷160 °С, для ОШЦ-200 – 160÷220 °С [4, 5]. Цементи ОЦГ і ОШЦ вироблялись в Україні Констянтинівським ВАТ «Завод обважнювачів».

В Україні були розроблені також полегшені цементи ПЦТІІІ-Пол5-100 і ПЦТІІІ-Пол4-100, до складу яких входить 50% цементного клінкеру і 50% полегшувальної домішки – цеолітизованого туфу, а також 3% гіпсу [6]. Діапазон густини тампонажних розчинів на основі таких цементів – 1400÷1500 кг/м³ при В/С = 1±0,2. Рекомендована температура використання – 50÷100 °С.

ПОСТАНОВКА ЗАВДАННЯ

Завдання досліджень полягає у розширенні асортименту тампонажних матеріалів пониженої густини з широким температурним діапазоном для застосування в різноманітних гірничо-геологічних умовах глибких нафтових і газових свердловин.

ВИКЛАД ОСНОВНОГО МАТЕРІАЛУ І РЕЗУЛЬТАТИ

Колективом дослідників на лабораторній базі Полтавського відділення УкрДГРІ розроблено низку тампонажних матеріалів і рецептур із по-

ниженою густиною цементного розчину. Розглянемо означені розробки і на основі аналізу складу та властивостей тампонажних матеріалів оцінимо найбільш раціональні сфери їх застосування.

- 1. Полегшені цементно-глинисті тампонажні суміші (ЦГС) з добавками 3–30% бентонітового порошку як полегшувальної домішки** [7, 8]. За рахунок високого водосумішевого відношення (до 1,8) можливе доведення густини цементно-глинистих сумішей до 1300÷1350 кг/м³, але через невелику міцність, низьку термо- (до 75 °С) і корозійну стійкість та складність приготування (як правило, портландцемент замішують на раніше приготовленому глинистому розчині) в останні роки використання ЦГС практично припинилось.
- 2. Полегшені безклінкерні доломіто-зольні тампонажні суміші (ДЗС) із співвідношенням компонентів «доломітове борошно напівобпалене: кисла зола-винос ТЕС» – (50–60):(40–50)** [7, 9]. Густина таких тампонажних розчинів – 1540–1620 кг/м³ при В/С – 0,58–0,62. Термічний інтервал застосування – 60–100 °С. Перевагами ДЗС є розширення тампонажного матеріалу при твердінні. Недоліком є низька міцність цементного каменю.
- 3. Полегшені цементно-зольні тампонажні суміші (ЦЗС)** [7]. При домішці у ЦЗС від 40 до 60% (від маси сухого матеріалу) золи Курахівської ТЕС (ЗК) можна одержувати рецептури

Таблиця 2

Технологічні властивості тампонажних розчинів на основі цеолітового борошна

Склад суміші, мас. част., %		В/С	Густина, кг/м ³	Розтічність, м	Водовідділення, см ³	Час прокачування розчину (при t = 75 °C, P = 30,0 МПа), год – хв	Міцність каменю при вигині/ стисканні через 2 доби, МПа			Адгезія з металом через 2 доби, МПа	
ПЦТІ-100	ЦБ						t = 22 °C P = 0,1 МПа	t = 75 °C P = 30,0 МПа	t = 100 °C P = 40,0 МПа	t = 75 °C P = 30,0 МПа	t = 100 °C P = 40,0 МПа
70	30	0,70	1620	0,20	7,0	1 – 50	1,6/3,5	3,8/7,4	-	4,1	-
65	35	0,75	1580	0,20	8,0	2 – 15	1,2/2,5	2,5/5,2	2,1/5,0	4,0	3,8
60	40	0,80	1550	0,20	9,5	2 – 30	0,9/2,0	2,1/4,5	2,4/4,5	3,1	3,3
55	45	0,80	1515	0,20	7,0	2 – 50	0,7/1,6	1,7/3,6	2,0/3,8	3,0	2,9
55	45	1,0	1450	0,24	10,0	3 – 30	0,3/1,0	1,0/2,6	1,2/2,6	1,5	1,7

Технологічні властивості ПЛТР з домішками адсорбенту КОГ

Склад суміші, мас. Част., %		КОГ	В/С	Пластифікатор «Дофен», від маси сухого матеріалу, %	Густина, кг/м ³	Розтічність, м	Водовідділення, см ³	Міцність на стискування через 2 доби, МПа		
ПЦПТ-50	ПЦПТ-100							t = 20 °C P = 0,1 МПа	t = 40 °C P = 10,0 МПа	t = 75 °C P = 30,0 МПа
100	-	-	0,5	-	1800	0,210	6	6,5	11,8	-
-	100	-	0,5	-	1820	0,220	4	-	-	16,1
90	-	10	1,0	-	1340	0,215	0	1,2	1,9	-
85	-	15	1,0	-	1205	0,205	0	0,9	1,4	-
85	-	15	0,55	1,0	1400	0,200	0	2,8	4,5	-
-	90	10	1,0	-	1350	0,215	0	-	-	2,9
-	85	15	1,0	-	1210	0,200	0	-	-	2,2
-	85	15	0,55	1,0	1405	0,200	0	-	-	6,5

з густиною тампонажного розчину 1550±1650 кг/м³. ЦЗС відрізняються високою термо- і корозійною стійкістю, рекомендований температурний діапазон застосування – 50–160 °С. При зниженні густини ЦЗС до 1460 кг/м³ – 1530 кг/м³ у воду замішування вводять реагент-стабілізатор duoviz. Подальше зниження густини призводить до значного погіршення фізико-механічних властивостей цементного каменю.

Полегшені тампонажні розчини на основі цементно-зольної суміші з домішкою 0,04–0,11 масових часток % реагенту на основі ксантанової смоли duoviz [10, 11] наведено у таблиці 1. Термічний інтервал застосування – 50–140 °С. Переваги – висока стабільність тампонажного розчину, термостійкість і підвищена міцність каменю, висока корозійна стійкість у умовах полімінеральної агресії.

4. **Полегшені і легкі тампонажні розчини з добавкою 5–13% фільтроперліту як полегшувальної домішки** [7, 10]. Густина таких сумішей знаходилась у межах 1350–1550 кг/м³. Недоліком сумішей є невисокі фізико-механічні показники цементного каменю (за густини нижче 1470 кг/м³ його міцність не відповідає існуючим вимогам) та обмежений температурний інтервал використання (50–100 °С).
5. **Полегшені безклінкерні тампонажні суміші на основі зол-виносу ТЕС (ЗС) із співвідношенням компонентів «зола висококальцієва : зола кисла» – (30–70) : (30–70)** [12]. Густина тампонажних розчинів на основі таких сумішей – 1500–1620 кг/м³ при В/С – 0,54–0,56. Термічний інтервал застосування – 20–160 °С. Переваги – висока термостійкість і стабільність тампонажного розчину, розширення тампонажного матеріалу при твердінні.
6. **Полегшені тампонажні суміші (ПТС) із застосуванням як полегшувальної домішки тонкодисперсного цеолітового борошна (ЦБ) із співвідношенням компонентів ПЦПТ-100:ЦБ–(55–70):(30–45)** [10,13].
Густина тампонажного розчину 1450–1620 кг/м³ при В/С – 0,70–1,00. Термічний інтервал застосування – 20–100 °С. Перевагами таких сумішей є широкий термічний діапазон застосування, неусадковий цементний камінь із високими показниками адгезії, який за своїми фізико-механічними властивостями відповідає вимогам ДСТУ. Із зростанням температури газопроникність каменю знижується. Технологічні властивості тампонажних розчинів на основі цеолітового борошна наведено в табл. 2.
7. **Полегшені і легкі тампонажні суміші з домішкою дрібнозернистого пустотилого заповнювача – зольних мікросфер** [10].

Густина тампонажного розчину – 1100–1420 кг/м³, залежно від співвідношення компонентів у суміші. Термічний інтервал застосування сумішей – 20–160 °С. Переваги – висока термостійкість у поєднанні з наднизькою густиною розчину. Недоліки – при великій висоті стовпа тампонажного розчину зольні мікросфери руйнуються під дією гідростатичного тиску, що призводить до седиментаційної нестабільності розчину і значного водовідділення.

8. **Полегшені і легкі тампонажні розчини (ПЛТР) з добавками 10–15 масових часток % гідрофобізованого адсорбенту КОГ**, що викликає газонасичення тампонажного розчину [10, 14].

КОГ – являє собою гідрофобізований тонкодисперсний порошок білого (світло-жовтого) кольору, насипною масою 400 кг/м³, гідрофобізованість не менше 60%. Виготовляється на основі молотого каоліну, обробленого спеціальними поверхнево-активними речовинами.

Густина такого тампонажного розчину – 1200–1650 кг/м³ при В/С – 0,55–1,0. Термічний інтервал застосування – 20–150 °С. Переваги – низька густина тампонажного розчину, низька (як для полегшених сумішей) газопроникність. Недоліки – інтенсивне піноутворення у процесі приготування тампонажного розчину; під дією гідростатичного тиску 10 МПа густина розчину підвищується на 15–20%. Технологічні властивості ПЛТР з домішками адсорбенту КОГ наведено в табл. 3.

9. **Полегшені і легкі тампонажні композиції на основі портландцементу з домішкою 7–10 масових часток % слученого перлітового піску (СПП)** [10, 15].

Случений перлітовий пісок отримують шляхом термічної обробки вулканічної породи перліту (при температурах 800±1000 °С) згідно з вимогами. У процесі нагрівання частинки перліту, які мають шкаралупоподібну структуру, спучуються, з них видаляється 3÷5% зв'язаної води, й об'єм матеріалу збільшується в 10–20 разів.

За оксидами СПП складається з 65÷75 % SiO₂ і 10÷15% Al₂O₃, а також містить Fe₂O₃, CaO, MgO, Na₂O, K₂O.

Залежно від фракційного складу існує два види СПП: рядовий (СП-П(Р)) і дрібний (СПП(М)), у свою чергу в межах кожного із цих двох видів існує поділ за насипними масами 1 м³ матеріалу. СПП(Р) буває трьох марок: 75, 100, 150, СПП(М) – двох: 75, 100. Марка слученого перлітового піску відповідає масі 1 м³ матеріалу в кілограмах.

Таблиця 4

Технологічні властивості полегшених і легких тампонажних розчинів із домішками СПП

Масова частка компонентів у суміші, мас. часток %				В/С	Густина, кг/м ³	Розтічність, м	Водовідділення, мл
ПЦТІ-50	ПЦТІ-100	СПП (Р)	СПП (М)				
97	-	3	-	0,65	1510	0,220	1,5
95	-	5	-	0,70	1390	0,200	1,0
93	-	7	-	0,74	1340	0,215	0
90	-	10	-	0,90	1230	0,190	2,0
	95	5	-	0,70	1400	0,205	1,0
	93	7	-	0,75	1350	0,200	1,0
	90	10	-	0,90	1250	0,205	1,0
	88	12	-	0,95	1160	0,200	0
	95	-	5	0,75	1410	0,210	6,0
	92	-	8	0,80	1330	0,195	2,0
	90	-	10	0,95	1240	0,190	6,5

Особлива, шаралупоподібна структура зерен спученого перлітового піску (їх пористість становить 80÷90%) є передумовою втягнення повітря у процесі замішування тампонажного матеріалу.

Густина тампонажного розчину з домішками СПП – 1180–1450 кг/м³ при В/С – 0,65–0,95. Термічний інтервал застосування – 20–70 °С. Переваги – низька густина тампонажного розчину, низькі показники водовідділення. Недоліки – низька термостійкість, високі показники газопроникності каменю. Технологічні властивості полегшених і легких тампонажних розчинів із домішками СПП показано в табл. 4.

ВИСНОВКИ

Показана актуальність розроблення тампонажних матеріалів пониженої густини з широким температурним діапазоном із високими технологічними властивостями.

Вивчено технологічні властивості тампонажних розчинів і каменю на основі тампонажних матеріалів пониженої густини.

Досліджено залежності технологічних властивостей каменю на основі тампонажних матеріалів пониженої густини від фізико-хімічних чинників, зокрема складу тампонажної суміші, температури, тиску на початкових термінах тужавіння.

Викладені результати досліджень дають змогу здійснювати підбір оптимальних рецептур нових полегшених і легких тампонажних матеріалів.

Результати наукових розробок мають практичне застосування під час цементування глибоких нафтових і газових свердловин у складних гірничо-геологічних умовах промислових родовищ та геологорозвідвальних площ України.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ / REFERENCES

- Горський В.Ф. Тампонажні матеріали і розчини / В.Ф. Горський. – Чернівці – 2006 – 524 с.
- Данюшевський В.С. Справочное руководство по тампонажным материалам / В.С. Данюшевський, Р.М. Алиев, И.Ф. Толстых. – М.: Недра, 1987. – 373 с.
- Булатов А.И. Тампонажные материалы / А.И. Булатов, В.С. Данюшевський. – М.: Недра, 1987. – С. 164-167.
- Новохатский Д.Ф. Специальные тампонажные цементы / Д.Ф. Новохатский // РНТС «Бурение» – 1972. – № 6 – С. 26-28.
- Новохатский Д.Ф. Пути улучшения качества и перспективы производства тампонажных материалов для крепления нефтяных и газовых скважин / Д.Ф. Новохатский, В.А. Волошин // РНТС «Бурение» – 1978. – № 11 – С. 19-22.
- ТУ У729755.01-94 портландцемент тампонажный полегшений для нормальных і помірних температур.
- Оптимизация процессов цементирования скважин / С.Г. Михайленко, А.С. Серяков, В.Н. Орловский [и др.] // Техника и технология геологоразведочных работ, организация производства. – М.: ВИЭМС. – 1988. – 26 с.
- Тампонажные растворы для глубоких скважин / З.А. Балицкая, И.Г. Верещака, В.В. Сачков [и др.]. – Москва: Недра, 1976. – 120 с.
- Магнезиальные тампонажные вяжущие для глубоких скважин / А.З. Керцман, Н.Н. Круглицкий, А.С. Серяков [и др.] // Техника и технология геологоразведочных работ, организация производства. – М.: ВИЭМС. – 1984. – 46 с.
- Нові полегшені і легкі тампонажні матеріали :науковий вісник / В.М. Орловський, С.Г. Михайленко, О.В. Лужаниця // Івано-Франк. нац. тех. унів. нафти і газу. – 2010. – №3. – С. 10-14.
- Пат. 28441 Україна, МПК Е 21 В 33/138. Полегшений тампонажний матеріал / Лужаниця О.В., Михайленко С.Г., Орловський В.М., Мартинова Л.Б. (Україна); № у 2007 08569; Заявлено 26.07.07; Опубл. 10.12.07, Бюл. № 20.
- Орловський В.М. Тампонажні матеріали, що розширюються при твердінні монографія / В.М. Орловський. – Полтава, 2015. – 129 с.
- Пат. 35476 А Україна, МКВ Е 21 В 33/138. Облегщенный тампонажний матеріал / Михайленко С.Г., Орловський В.М., Лужаниця О.В. (Україна); № 99105679; Заявлено 18.10.99; Опубл. 15.03.01, Бюл. № 2.
- Пат. 68839 А Україна, МКВ Е 21 В 33/138. Легкий тампонажний розчин / Лужаниця О.В., Михайленко С.Г., Мартинова Л.Б., Орловський В.М., Бандур Р.В., Аниськовцев О.В., Баранецкий М.В. (Україна); № 20031110085; Заявлено 10.11.03; Опубл. 16.08.04, Бюл. № 8.
- Пат. 13254 Україна, МПК С 09 К 8/50. Тампонажна суміш / Лужаниця О.В., Михайленко С.Г., Орловський В.М., Мартинов Д.В. (Україна); – № у 2005 09726; Заявлено 17.10.05; Опубл. 15.03.06, Бюл. № 3.