

Stanisław Stryczek*, Andrzej Gonet*, Przemysław Czapik*

KSZTAŁTOWANIE WŁAŚCIWOŚCI TECHNOLOGICZNYCH ZACZYNÓW USZCZELNIAJĄCYCH ZA POMOCĄ PYŁÓW CEMENTOWYCH**

1. WSTĘP

Przemysł cementowy jest potencjalnie emitentem wielkiej ilości pyłów mineralnych do środowiska, co narzuca konieczność stosowania w nim odpowiednich urządzeń do ich wychwytywania. Według danych polskiego Stowarzyszenia Producentów Cementu [5] w 2007 roku emisja pyłów z instalacji objętych Zintegrowaną Kontrolą i Zapobieganiem Zanieczyszczeniom IPPC wyniosła 2260,2 ton, co przekłada się na emisję równą 0,13 kg pyłu na tonę wyprodukowanego cementu. Z tego powodu pojawił się problem zagospodarowania tak uzyskanego produktu ubocznego, co w jednych przypadkach jest proste, ale w innych dość skomplikowane. Zastosowanie w cementowni urządzeń odpylających, dzięki którym znacznie ograniczono emisję pyłów, wiąże się też z koniecznością utrzymania odpowiedniego przepływu surowca i powietrza w instalacji produkującej cement.

W procesach technologicznych produkcji cementu, w zależności od miejsca powstawania wydzielają się [1, 2, 3, 5, 11, 14, 15]:

- pyły powstające z surowców, jak pyły z wapienia, margla, gliny, dodatków żelazonośnych, żużla, gipsu,
- pyły powstające podczas mieszanin surowców,
- pyły węglowe,
- pyły z pieców do wypalania klinkieru:
 - pyły z instalacji odpylania pieca,
 - pyły z by-passu,
- pyły klinkierowe,
- pyły cementowe.

* Wydział Wiertnictwa, Nafty i Gazu AGH, Kraków

** Praca została wykonana w ramach badań statutowych nr. 11.11.190.01 na Wydziale Wiertnictwa, Nafty i Gazu Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie

Skład pyłów cementowych otrzymywanych w instalacji odpylania pieca różni się od składu mączki surowcowej podawanej do pieca, bowiem powstaje on na całej długości walczaka pieca.

W literaturze światowej pyły pozyskiwane w instalacji odpylania pieca zwykle się określać skrótem CKD od angielskiej nazwy *Cement Kiln Dust*. Są one zawsze wytwarzane w procesie produkcji cementu w przeciwieństwie do pyłów pochodzących z by-passu, które zwykle się określać skrótem CBPD od angielskiego *Cement By-Pass Dust*, gdyż instalacja ta jest używana tylko w pewnych specyficznych wypadkach. Ponadto pyły by-passowe można podzielić na dwa rodzaje w zależności od miejsca, z którego są pobierane. Pierwszym rodzajem tych pyłów stanowią pyły odbierane zaraz przy zimnym końcu pieca, a drugim po dodaniu mączki wapiennej w celu zapobieżeniu zatykania przewodów [1, 2, 5, 6].

W Polsce podjęto próbę zastąpienia nazwy pyłów by-passowych, polską nazwą, np. pyły z bocznikowania, lub pyły z upustu alkaliów. Jednak w warunkach przemysłowych w dalszym ciągu używa się nazwy pyły z by-passu, albo potocznie i popularnie by-passowe.

2. PYŁY CEMENTOWE Z BY-PASSU

Pył pochodzący z by-passu jest produktem o zróżnicowanym składzie chemicznym zależnym od technologii wypalania klinkieru, jak również stosowanych surowców oraz paliw. Po odbiorze z pieca posiada on dużo składników lotnych nadających im zasadowego charakteru, szczególnie chlorków, które mogą się zlepiać i oblepiać ścianki urządzeń oraz stwarzając trudności w transporcie. Z tego powodu dodaje się do uzyskanego pyłu, mączkę surowcową. Po dodaniu mączki skład pyłów winien mieścić się w granicach podanych w tabeli 1 [6, 10]. Na podstawie analizy wyników zawartych w tabeli można zauważyć występującą różnicę między pyłami by-passowymi, a pyłami pochodzącymi z odpylania pieca. Różnice te dotyczą przede wszystkim w zawartości chloru, który w CKD powinien być składnikiem marginalnym. Kolejną istotną różnicę widać w koncentracji K_2O i SO_3 , które są składnikami mogącymi aktywować właściwości hydrauliczne żużli a tym samym również cementy hutnicze.

Tabela 1

Skład chemiczny pyłów z instalacji by-pass według Woltrona, Potocana i Tessadri oraz skład pyłów z odpylania pieca wg Cockburn Cement [6, 10, 13]

Składnik chemiczny	Typowa koncentracja w pyłach by-passowych [% masowy]	Typowa koncentracja w pyłach z odpylania pieca [% masowy]
CaO*	10–60	10–50
SiO ₂ *	< 25	1–17
Al ₂ O ₃	< 8	< 12
Fe ₂ O ₃	< 8	< 5
MgO	< 2	< 1
SO ₃	2–20	1–12
Cl	2–20	–
K ₂ O	2–48	1–20
Na ₂ O	< 5	< 5

* – stosunek C/S = 2,2–2,8

Problem pyłów by-passowych łączy się z suchą metodą wytwarzania klinkieru portlandzkiego z zastosowaniem wymienników ciepła. Zasadniczym działaniem w celu zagospodarowania tych pyłów jest ich dodawanie, w niewielkiej ilości, jako składnika drugorzędowego do produkowanego cementu. Obecnie prowadzone są próby aplikacji tych pyłów w różnych działaniach inżynierskich, ze względu na to że posiadają one właściwości, które predysponują je do wykorzystania w roli stabilizatora pucolanowego, wypełniacza mieszanek asfaltowych i cementowych, do kondycjonowania wilgotnych i zobojętniania kwaśnych gruntów, zestalania i stabilizacji odpadów. Patrząc na skład chemiczny tych pyłów, można jednak zauważyć, że mogą one zawierać znaczne ilości alkaliów i siarczków, czyli czynników aktywujących hydratację żużli wielkopieczowych [4, 7, 8, 11, 12, 15].

W tabeli 2 przedstawiono skład tlenkowy cementu portlandzkiego, hutniczego i pyłu z by-passu, pod kątem wskazania na możliwości wykorzystania tego rodzaju spoiw do sporządzania zaczynów uszczelniających.

Tabela 2

Porównanie składu tlenkowego przykładowego cementu portlandzkiego, cementu hutniczego i pyłu z by-passu [1]

Tlenek	Cement portlandzki [%]	Cement hutniczy A [%]	Pył z by-passu [%]
SiO ₂	21,06	21,81	13,37
Al ₂ O ₃	5,43	6,18	3,36
Fe ₂ O ₃	3,41	3,25	2,29
CaO	64,00	60,24	42,99
MgO	0,75	2,14	1,90
SO ₂	2,48	2,43	5,10
Na ₂ O	0,10	0,53	3,320
K ₂ O	0,12	0,11	3,320
Cl	0,01	0,02	7,50
Wolne wapno CaO _w	0,22	–	2,59
L.O.I.	2,42	–	15,96
Powierzchnia właściwa [m ² /kg]	300	352,8	318

3. BADANIA LABORATORYJNE

Celem badań laboratoryjnych było określenie wpływu koncentracji pyłów cementowych z cementowni Małogoszcz na właściwości reologiczne zaczynów uszczelniających sporządzonych na osnowie cementu hutniczego CEM III/A 32,5N – LH/HSR/NA produkcji Górażdże Cement S.A.

3.1. Metodyka badań laboratoryjnych

Badania laboratoryjne związane z pomiarem parametrów reologicznych świeżych zaczynów uszczelniających przeprowadzono według następujących norm:

- 1) API Recommended Practice for Testing Oil-Well Cements and Cement Additives. API RP 10 B. April 1997.
- 2) PN-EN 197-1: 2002, Cement. Część 1. Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku.
- 3) PN-EN ISO 10426-2. Przemysł naftowy i gazowniczy. Cementy i materiały do cementowania otworów. Część 2: Badania cementów wiertniczych. 2003.

3.2. Charakterystyka surowców służących do sporządzania zaczynów uszczelniających

Badane zaczyny uszczelniające zostały sporządzone przy zastosowaniu współczynnika stosunku wody do suchej mieszanki, w/s wynoszącym 0,5 i 0,6. Zaczyny sporządzono odpowiednio dla trzech przyjętych zawartości pyłów by-passowych wynoszących 20, 30 i 40%. Ponadto jako próbki porównawcze przygotowano zaczyny na samym cemencie hutniczym CEM III/A 32,5N – LH/HSR/NA produkcji Góraždźce Cement S.A.

Cement hutniczy CEM III/A 32,5N – LH/HSR/NA, jest obecnie najpopularniejszym przedstawicielem cementów tego rodzaju, które to zyskują coraz szersze zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu. Cement tego rodzaju ma charakteryzować się normalną wytrzymałością wczesną oraz niskim ciepłem hydratacji, wysoką odpornością na siarczany i niską koncentracją alkaliów, zgodnie z tabelą 3.

Tabela 3

Wymagania dla cementu CEM III/A 32,5N – LH/HSR/NA [5, 85]

Oznaczenie	Właściwość	Wymagania
LH	Niskie ciepło hydratacji	Ciepło hydratacji po 41 godzinach ≤ 270 J/g, oznaczone wg PN-EN 196-9
HSR	Wysoka odporność na siarczany	Udział żużla granulowanego $\geq 55\%$ Wartość ekspansji w roztworze Na_2SO_4 po 1 roku $\leq 0,5\%$
NA	Niskoalkaliczność	$\leq 1,10\% \text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$

Wszystkie powyżej wymienione cechy, w połączeniu z dobrymi właściwościami reologicznymi i wydłużonym czasem wiązania są pożądane podczas prowadzenia prac wiertniczych i geoinżynierskich co czyni powyższy cement odpowiednim kandydatem na osnowę zaczynów uszczelniających wykorzystywanych podczas takowych robót.

Zastosowane pyły by-passowe pochodziły z cementowni Małogoszcz. Odnaczały się one zawartością SO_3 w granicach 8,16%, Na_2O – 0,53%, K_2O – 11,97%, Cl^- – 6,366%. Dla porównania uśredniona zawartość tych składników w odniesieniu do pyłów z odpylania pieca obrotowego pozyskiwanych w tej samej cementowni wynosi odpowiednia dla SO_3 –

1,62%, Na₂O – 0,15%, K₂O – 1,37%, Cl⁻ – 0,315% [5]. Jako ciecz zarobową stosowano wodę wodociągową.

W celu przebadania wpływu pyłów by-passowych na stwardniały zaczyn zdecydowano się na zaformowanie czterech serii belek o wymiarach 40×40×160 mm. Dwie serie, różniące się współczynnikiem wodno-mieszaninowym wynoszącym 0,5 i 0,6, stanowiły spoiwa zawierające po 30% pyłów z bocznikowania. Pozostałe dwie były próbkami porównawczymi i nie posiadały w swym składzie badanych pyłów. Próbki przez dwa dni dojrzewały w foremkach, po czym zostały rozformowane i umieszczone w pojemnikach wypełnionych wodą, w których dalej dojrzewały przez pięć dni. Po ich upływie zostały one poddane dwóm cyklom autoklawizacji, po 12 godzin każdy, które miały odzwierciedlać warunki panujące w otworach hydrotermalnych. Autoklawizacje przeprowadzano się przy ciśnieniu 1,1–1,3 MPa i w temperaturze 180°C. Parametry mechaniczne zostały określone poprzez przeprowadzenie testów wytrzymałości na zginanie oraz ściskanie [5].

4. WYNIKI Z BADAŃ LABORATORYJNYCH

W tabelach 4 i 5 przedstawiono parametry technologiczne świeżych zaczynów uszczelniających z dodatkiem 20, 30 i 40% pyłu by-passowego dla współczynników wodno-mieszaninowych (w/s) 0,5 oraz 0,6.

Tabela 4

Wyniki badań laboratoryjnych właściwości technologicznych świeżych zaczynów uszczelniających z różną koncentracją pyłów by-passowych, przy zastosowaniu różnych współczynników w/s

Lp.	Koncentracja pyłu by-passowego [%]	w/s	Gęstość [kg/m ³]	Rozlewność wg stożka AzNII [mm]	Lepkość względna wg Kubka Forda nr 4 [s]	Odstój [%]	Filtracja właściwa [ml/s]
1	0	0,5	1,82	170	108,00	2,2	46,5/36,03
2	0	0,6	1,72	200	32,60	5,0	67/20,28
3	20	0,5	1,85	140	–	4,4	53,5/24,11
4	20	0,6	1,75	210	–	10,8	72/14,43
5	30	0,5	1,84	115	–	2,0	60,5/40,00
6	30	0,6	1,75	160	–	3,4	68/20,40
7	40	0,5	1,85	110	–	2,0	56,6/57,81
8	40	0,6	1,74	160	–	3,0	69/23,38

Tabela 5
Czasy wiązania zaczynów uszczelniających

Lp.	Zawartość pyłów by-passowych	w/s	Początek wiązania	Koniec wiązania	Czas wiązania
1	0	0,5	6 h 40 min	10 h 30 min	3 h 50 min
2	0	0,6	9 h 40 min	13 h 50 min	4 h 10 min
3	20	0,5	9 h 15 min	13 h 00 min	3 h 45 min
4	20	0,6	11 h 15 min	15 h 45 min	4 h 30 min
5	30	0,5	9 h 10 min	13 h 40 min	4 h 30 min
6	30	0,6	12 h 00 min	16 h 30 min	4 h 30 min
7	40	0,5	9 h 30 min	14 h 00 min	4 h 30 min
8	40	0,6	12 h 30 min	17 h 20 min	4 h 50 min

W tabelach 6 oraz 7 przedstawiono wyniki obliczeniowe z programu Rheosolution odnośnie doboru modeli reologicznych oraz ich parametrów dla badanych zaczynów w funkcji współczynnika wodno-mieszaninowego oraz koncentracji dodawanych popiołów cementowych z cementowni Małogoszcz.

Tabela 6
Parametry reologiczne zaczynów uszczelniających o współczynniku w/s = 0,5 określane dla różnych modeli reologicznych w temperaturze 20°C

Parametry reologiczne		Koncentracja pyłu cementowego %			
		0	20	30	40
Model Newtona	Lepkość dynamiczna Newtona [Pa·s]	0,1374	0,0851	0,0985	0,1344
	Współczynnik korelacji [-]	0,8869	0,5325	0,0	0,6529
	Lepkość pozorna przy 600 obr/min [Pa·s]	0,1374	0,0851	0,0985	0,1344
Model Binghama	Lepkość plastyczna [Pa·s]	0,1131	0,0595	0,0592	0,0986
	Granica płynięcia [Pa]	15,7127	16,5112	25,3882	23,0821
	Współczynnik korelacji [-]	0,9666	0,8756	0,8147	0,8792
Model Ostwalda de Waele	Współczynnik konsystencji [Pa·s ⁿ]	3,6125	4,1826	8,5302	5,0409
	Wykładnik potęgowy [-]	0,5012	0,4226	0,3350	0,4633
	Współczynnik korelacji [-]	0,9994	0,9752	0,9653	0,9738
Model Cassona	Lepkość Cassona [Pa·s]	0,0810	0,0386	0,0322	0,0702
	Granica płynięcia [Pa]	6,6466	8,4360	15,5204	10,3756
	Współczynnik korelacji [-]				
Model Herschela-Bulkleya	Granica płynięcia [Pa]	1,1922	0,0	0,0	0,0
	Współczynnik konsystencji [Pa·s ⁿ]	3,0104	14,9587	55,3766	19,4224
	Wykładnik potęgowy [-]	0,5295	0,2445	0,1201	0,2729
	Współczynnik korelacji [-]				

Tabela 7

Parametry reologiczne zaczynów uszczelniających o współczynniku w/s = 0,6 określone dla różnych modeli reologicznych w temperaturze 20°C

Parametry reologiczne		Koncentracja pyłu cementowego %			
		0	20	30	40
Model Newtona	Lepkość dynamiczna Newtona [Pa·s]	0,0619	0,0485	0,0675	0,0884
	Współczynnik korelacji [-]	0,8878	0,9420	0,5711	0,8409
	Lepkość pozorna przy 600 obr/min [Pa·s]	0,0619	0,0485	0,0675	0,0884
Model Bingham	Lepkość plastyczna [Pa·s]	0,0506	0,0418	0,0675	0,0702
	Granica płynięcia [Pa]	7,3428	4,3635	12,7887	11,7459
	Współczynnik korelacji [-]	0,9761	0,9871	0,8912	0,9578
Model Ostwalda de Waele	Współczynnik konsystencji [Pa·s ⁿ]	2,0608	1,1401	3,2168	2,8874
	Wykładnik potęgowy [-]	0,4574	0,5051	0,4265	0,4703
	Współczynnik korelacji [-]	0,9920	0,9859	0,9789	0,9967
Model Cassona	Lepkość Cassona [Pa·s]	0,0335	0,0297	0,0307	0,0447
	Granica płynięcia [Pa]	3,5262	1,8579	6,5298	5,4291
	Współczynnik korelacji [-]	0,9916	0,9965	0,9303	0,9779
Model Herschela-Bulkleya	Granica płynięcia [Pa]	2,4658	1,7802	0,0	0,6656
	Współczynnik konsystencji [Pa·s ⁿ]	0,8458	0,3562	10,8895	2,6616
	Wykładnik potęgowy [-]	0,5943	0,6899	0,2540	0,4805
	Współczynnik korelacji [-]	0,9986	0,9993	0,9972	0,9968

Po autoklawizacji zauważono, że belki wykonane z zaczynów zawierających w swym składzie 30% pyłów by-passowych są w bardzo złym stanie. Były one spęcznione i w znacznym stopniu spękane, a szerokość szczelin przekraczała 1 mm. Wynikiem tego była też ich znaczna deformacja, objawiająca się wyboczeniem w poziomie, co znacznie utrudniało badania wytrzymałości na zginanie. W gorszym stanie otrzymano próbki cechujące się współczynnikiem ilorazu wody do spoiwa 0,5, a niżeli te, dla których wynosił on 0,6. Na podstawie analizy wyników wytrzymałościowych można stwierdzić, że dodatek pyłów by-passowych do badanych zaczynów powoduje znaczące obniżenie parametrów wytrzymałościowych stwardniałych zaczynów (tab. 8).

Tabela 8

Parametry wytrzymałościowe autoklawizowanych stwardniałych zaczynów

Lp.	Koncentracja pyłów by-passowych [%]	w/s	Wytrzymałość na zginanie [MPa]	Wytrzymałość na ściskanie [MPa]
1	0	0,5	8,3	34,0
2		0,6	9,7	26,1
3	30	0,5	1,0	10,4
4		0,6	2,4	10,2

5. WNIOSKI KOŃCOWE

Na podstawie przeprowadzonych badań laboratoryjnych oraz analizy uzyskanych wyników można stwierdzić, że dodatek pyłów by-passowych z cementowni Małogoszcz do zaczynów cementowych sporządzanych na osnowie cementu hutniczego CEM III/A 32,5N – LH/HSR/NA powoduje:

- nieznaczny wzrost gęstość zaczynów;
- zwiększenie temperatury hydratacji zaczynów;
- spadek rozlewności zaczynów (koncentracja 30%), co świadczy o wzroście konsystencji spowodowanej dużą wodożądnością pyłów, wynikającej ze znacznej mialkości, które nie w pełni uległy procesowi hydratacji;
- wzrost rozlewności zaczynów (koncentracja 20%), co się tłumaczy się działaniem aktywującym pyłów na żużlu granulowany;
- spadek odstoju dobowego (koncentracja 30%) zaczynów, co się tłumaczy lepszym upakowaniem cząstek cementu i pyłu, który zawiera w sobie składniki nie ulegające przereagowaniu;
- wzrost odstoju dobowego (koncentracja 20%) zaczynów, co się tłumaczy działaniem aktywującym pyłów na żużlu granulowany, i szybszym przereagowanie drobnych, reaktywnych części pyłów;
- wzrost szybkości filtracji (koncentracja do 20%) zaczynów, natomiast zwiększenie dodatku pyłów powoduje jej obniżenie;
- zmianę modelu reologicznego z binghamowskiego na model Hershela–Bulkleya;
- wydłużenie zarówno początku jak i końca czasu wiązania zaczynów, co się tłumaczy zastąpieniem części faz klinkierowych przez wolniej wiążące wolne wapno;
- znaczący spadek parametrów wytrzymałościowych zaczynów po stwardnieniu, w skrajnych przypadkach prowadzący do rozpadu stwardniałego zaczynu cementowego. Tłumaczy się to wprowadzeniem do zaczynu chlorków i siarczanów zawartych w pyłe z boczniowania, co skutkuje wytworzeniem się podczas hydratacji mieszanki ettringitu

oraz soli Friedela. Duże kryształy ettringitu powstające w okresie po zakończeniu wiązania zaczynu prowadzą do uszkodzenia jego szkieletu i wytworzenia mikropęknięć, są też odpowiedzialne za pęcznienie. Z kolei obecność soli Friedela obniża odporność zaczynu na korozję. Obniżenie parametrów mechanicznych i zaobserwowany rozpad próbek o wysokiej zawartości pyłów by-passowych może być też związane z długotrwałą reakcją wolnego wapna zawartego w mieszance, również prowadzącą do uszkodzenia struktury zaczynu. Zmniejszenie wytrzymałości stwardniałego zaczynu może być też skutkiem wytworzonych naprężeń cieplnych, które prowadzą do wytworzenia mikrospekkań.

Reasumując, można stwierdzić, że dodatek pyłów cementowych, z instalacji by-passa znacząco wpływa na właściwości technologiczne zaczynu uszczelniającego na bazie cementu CEM III/A 32,5N – LH/HSR/NA.

LITERATURA

- [1] Al-Jabri K.S., Taha R.A., Al-Ghassani M.: *Use of cooper slag and cement by-pass dust as cementitious materials*. Cement Concrete and Aggregates 24, 2002, 7–12
- [2] Al-Jabri K.S., Taha R.A., Al-Hashmi A., Al-Harthy A.S.: *Effecct of copper slag and cement by-pass dust addition on mechanical properties of concentrate*. Construction and Building Materials 20, 2006, 322–331
- [3] Bethke S.: *Utylizacja pyłów z pieców obrotowych*. Cement, Wapno, Gips, 7, 1976, 196–202
- [4] Brylicki W., Stryczek S., Rzepka M.: *Trwałość zaczynów cementowych sporządzonych z cementu hutniczego CEM III/A oraz cementu WG w warunkach korozji chlorkowej i chlorkowo-magnezowej występujących w głębokich otworach wiertniczych*. Wiertnictwo, Nafta, Gaz (rocznik AGH), 22, 2005, 89–96
- [5] Czapik P.: *Wpływ koncentracji pyłów cementowych na właściwości technologiczne zaczynów uszczelniających sporządzanych na osnowie cementu CEM III/A – 32,5*. Praca niepublikowana, Wydział Wiertnictwa, Nafty i Gazu AGH
- [6] El-Didamaony H., Helmy I.M., Amer A.A.: *Utilization of cement dust in blended cement*. Pakistan Journal of Scientific and Industrial Research 35, 1993, 304–308
- [7] Fiertak M., Stryzewska T.: *Trwałość betonu na cemencie hutniczym*. VIII Sympozjum Naukowo-Techniczne, Górażdże Cement S.A., Gliwice, 2006
- [8] Giergiczny Z.: *Cement, kruszywa betony w ofercie grupy Górażdże*. Grupa Górażdże, Chorula, 2007
- [9] Grzeszczyk S.: *Reologia zawieszin cementowych*. Warszawa, PWN 1999
- [10] Heikal M., Aiad I., Helmy I.M.: *Portland cement clinker, granulated slag and by-pass cement dust composites*. Cement and Concrete Research 32, 2002, 1805–1812
- [11] Kurdowski W.: *Chemia materiałów budowlanych*. Kraków, AGH 2003
- [12] Małolepszy J. i inni.: *Materiały budowlane. Podstawy technologii i metody badań*. Kraków, AGH 2008

- [13] Mostafa H.M., Rashed E.M., Mostafa A.H.: *Utilizations of by-pass kiln dust for treatment of tanneries effluent wastewater*. 9th International Water Technology Conference, Sharm El-Sheikh, Egipt , 2005
- [14] Neville A.: *Właściwości betonu*. Polski Cement, Kraków, 2000
- [15] Peurkert S.: *Cementy powszechnego użytku i specjalne*. Polski Cement, Kraków, 2000
- [16] Wisniowski R.: *Metodyka określania modelu reologicznego cieczy wiertniczej*. Wiertnictwo, Nafta, Gaz (rocznik AGH), 18/1, 2001, 247–261