

Dariusz Bęben*, Jan Jewulski, Andrzej Janocha***

OCENA ZAGROŻENIA WYDZIELANIA SIĘ SOLI Z ROPY NAFTOWEJ NA PRZYKŁADZIE WYBRANYCH KRAJOWYCH KOPALŃ

1. WSTĘP

Ropa naftowa wydobywana z odwiertu zawierać może zanieczyszczenia mechaniczne i oraz solankę, które należy usunąć przed transportem i jej dalszą przeróbką. Sole zanieczyszczające ropę naftową to głównie chlorek sodu (NaCl), chlorek potasu (KCl), chlorek wapnia (CaCl₂), chlorek magnezu (MgCl₂), a także słabo rozpuszczalne w wodzie siarczany i węglany wapnia, baru i strontu (scale). Rodzaj soli obecnych w ropie zależy od jej pochodzenia.

Aby uniknąć wytrącania się tych soli lub wydzielania się wysokozmineralizowanych solanek z ropy w nieodpowiednich miejscach, należy sprowokować ten proces w separatorze lub tuż przed nim. W tym celu przeprowadza się odsalanie poprzez dodanie do ropy naftowej demulgatora i podgrzewania wstępnego, co powoduje częściowe rozdzielanie emulsji ropnej na część organiczną i roztwór soli. Innymi metodami odsalania ropy naftowej jest przemywanie jej wodą i/lub działaniem zmiennych pól elektrostatycznych.

Najbardziej zagrożonymi i niebezpiecznymi miejscami wypadania soli oraz wydzielania się wody złożowej z ropy jest górna część rur wydobywczych oraz początkowy odcinek rurociągów napowierzchniowych transportujących ropę do separatorów kopalnianych. W górnej części rur wydobywczych płyn złożowy ulega wyziębieniu co przyspiesza krystalizację soli, natomiast w początkowych odcinkach rurociągów napowierzchniowych tuż za głowicą i redukcją ciśnienia stosowane są podgrzewacze, które przyspieszają wydzielanie się solanki z ropy.

* Instytut Nafty i Gazu Kraków O/Krosno

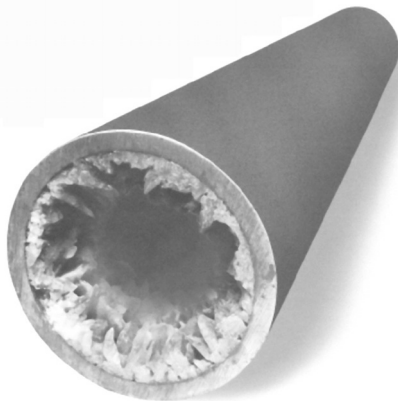
** Wydział Wiertnictwa, Nafty i Gazu AGH, Kraków

2. OPIS PROCESU WYTRĄCANIA SIĘ SOLI W ROPIE NAFTOWEJ

Problem wytrącania się osadów soli (rys. 1) w odwiertach i urządzeniach eksploatacyjnych instalacji napowierzchniowych występuje na wielu złożach i powoduje dużo trudności w czasie eksploatacji. Charakter chemiczny tych osadów jest bardzo zróżnicowany i zależy od składu chemicznego wody złożowej. Osady solne powstają wskutek wytrącania się mineralnych związków z przesyconych roztworów wodnych.

Wszystkie składniki mineralne lub organiczne wód znajdują się w stanie równowagi termodynamicznej w złożu. Z chwilą rozpoczęcia eksploatacji odwiertu stan równowagi zostaje zachwiany, następuje przesylenie roztworu. Przyczyną przesylenia może być odparowanie wody, zmiana temperatury lub ciśnienia, zmieszanie różnych roztworów, zmiana pH i inne zjawiska fizykochemiczne.

W czasie eksploatacji zawodnionych odwiertów ropnych, wraz z ropą wynoszone są znaczne ilości wody złożowej. Świadczą o tym wysokie wykładniki wodne. Woda ta wypływa w postaci kropelek cieczy emulsji zawieszonych w fazie ropnej. Spadek ciśnienia między złożem a głowicą odwiertu powoduje częściowe odparowanie wody. Dalszy spadek ciśnienia podczas przepływu głowica – separator powoduje dalsze odparowanie wody a zatem jej przesylenie, w skutek czego rozpoczyna się proces krystalizacji soli z roztworu. Zmiana temperatury również wpływa na przesylenie roztworu. Spadek jej między złożem a głowicą odwiertu (przeważnie zmniejszenie rozpuszczalności soli) powoduje wykrystalizowanie się z roztworu. W przypadku transportu ropy naftowej o dużym wykładniku gazowym w temperaturze niższej od temperatury tworzenia hydratów występuje możliwość wytworzenia się w rurociągu hydratów. Aby temu zapobiegać, obecnie stosuje się dozowanie metanolu do strumienia płynu złożowego. Metanol jest skutecznym środkiem w przeciwdziałaniu powstawania hydratów, ale jednocześnie powoduje zmniejszenie rozpuszczalności soli i ich szybsze wykrystalizowanie z roztworu. Wypadające sole tworzą korki solne, mostki odkładające się na ściankach rurociągu przewężeniach zwążają ich przekrój czynny. Osady mają różną strukturę – poczynając od sproszkowanej i spulchnionej warstwy do twardej skamieniałej krystalicznej substancji. Wszystko to prowadzi do groźnych komplikacji i dużych utrudnień w transporcie płynów złożowych.



Rys. 1. Zdjęcie przekroju rurociągu ropnego z osadami soli [1]

Początek i rozwój tworzenia osadów zachodzi w tych częściach instalacji, gdzie mogą zatrzymać się niewielkie kryształy soli. Odpowiednimi miejscami do tego są szczeliny i uszkodzenia w rurociągach.

Nagromadzenie się osadów soli na powierzchni instalacji możliwe jest:

- przez krystalizację soli z wody złożowej zwilżającej ścianki rur, bezpośrednio na powierzchni metalu i pokrywających go warstwach adsorpcyjnych;
- przez przyleganie do ścianki instalacji już gotowych kryształów zawieszonych w strumieniu wydobywanej ze złoża wody.

Możliwość przejścia kryształów soli ze stanu zawiesiny w cieczy na ściankę rury określa się energetyczną równowagą układu i potencjalnym stopniem zmniejszenia swobodnej powierzchni energii układu przy takim przejściu. To z kolei zależy od natury wzajemnie oddziałujących faz i stopnia zwilżenia kryształów soli i ścianki rury wodą.

Podczas kontaktu z powierzchnią dobrze zwilżoną wodą, krople cieczy mogą wejść w bezpośredni kontakt z nią, co powoduje możliwość kontaktu z powierzchnią także kryształów soli, które są zamknięte w kropelce wody. Jeśli więc kontakt kryształu soli z powierzchnią zostanie zachwiany, to osadzanie się cząsteczki na ścianie rury zależy od wzajemnego stosunku sił adhezji między nimi, a także od siły przesuwu działającej na cząsteczki od strony poruszającego się strumienia. Adhezja osadu solnego do powierzchni zależy od stopnia jej polarności i okazuje się tym większa, im bardziej polarna jest ta powierzchnia. Proces nagromadzenia osadów solnych przy niskiej adhezji soli do powierzchni może występować z ich częściowym odrywaniem, których możliwość zależy od rodzaju materiału powierzchni, jakości jej obróbki i hydrodynamicznych charakterystyk strumienia.

3. CHARAKTERYSTYKA BADANYCH WÓD I OSADÓW SOLNYCH Z NIEKTÓRYCH ODWIERTÓW ROPNYCH

Do badania wzięto wydzielone z ropy naftowej wody złożowe z niektórych odwiertów krajowych kopalń z Niżu Polskiego. Wyselekcjonowano ropy naftowe, które zawierały najwięcej soli, i stwierdzono, że mineralizacja wód złożowych odzwierciedla zawartość chlorków w ropie naftowej, dlatego postanowiono prowadzić badania na wodach złożowych. Na podstawie analiz wód złożowych można ogólnie stwierdzić, że są one wysokozmineralizowane. Ich mineralizacja przekracza nawet 400 g/dm^3 . Wyniki wybranych analiz wód złożowych towarzyszących ropie naftowej zamieszczono w tabeli 1.

Na podstawie zestawienia przebadanych wód złożowych (tab. 1) można stwierdzić, że główny udział w wodach mają chlorki sodu i potasu stanowiące do 85% składu soli, a następnie chlorek wapnia do 40%. Występuje również pewna ilość chloreku magnezu oraz niewielkie ilości „scale”. Spośród tych soli największą rozpuszczalność w wodzie wykazuje chlorek wapnia i chlorek magnezu. Najmniejszą rozpuszczalność mają siarczany baru, siarczany i węglan wapnia, ale ich zawartość jest na granicy rozpuszczalności w wodzie. Wynika stąd, że największe prawdopodobieństwo wykrystalizowania dużych ilości soli z roztworu będzie miał chlorek sodu.

Tabela 1

Skład wód złożowych towarzyszących ropie naftowej

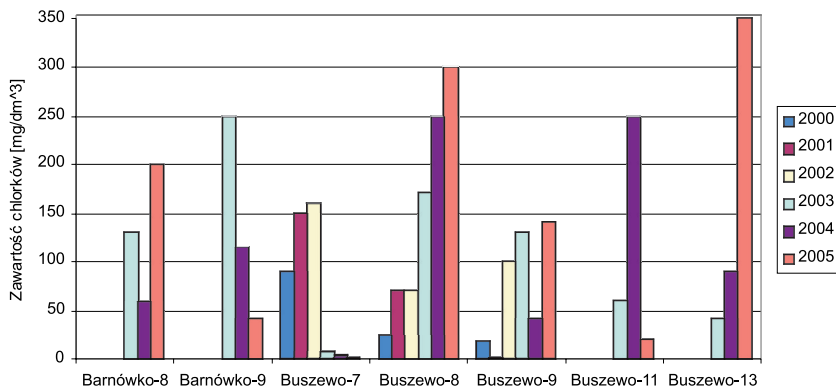
Kopalnia	Odwiert	Gęstość [g/cm ³]	pH	Zawartość jonów [g/dm ³]				
				Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻
KRNiGZ Buk	Buk 14	1,226	5,05	28,156	8,083	6,88	209	0,71
KRNiGZ Dębno	Buszewo-6	1,183	6	21,5	1,87	4,8	170	3,57
KRNiGZ Dębno	Barnówko-8	1,18	6,6	9,16	2,3	5,2	131	7,23
KRN Kije	Kije-11	1,232	4,4	33,9	35,1	10	217	1,44
KRN Kosarzyn	Kosarzyn-2	1,158	5,7	n.o	11,8	n.o.	152	0,2
KRN Kosarzyn	Retno-1	1,268	4,2	n.o.	47,8	n.o.	255	1,79
KRNiGZ Karlıno	Białogard-3	1,17	5,5	15,5	21,3	7,2	161	1,32

n.o. – nie oznaczano

Można więc stwierdzić, że wytrącające się w urządzeniach napowierzchniowych kopalń osady solne są osadami chlorku sodu (wzbogacone śladowymi ilościami „scale”) i trzeba mieć na względzie ich zapobieganie wytrącaniu się lub likwidację.

4. SPOSOBY ZAPOBIEGANIA I LIKWIDACJI OSADÓW SOLI W NAPOWIERZCHNIOWYCH INSTALACJACH EKSPLOATACYJNYCH

Zawartość chlorków w ropie rośnie w trakcie jej wydobywania. Na rysunku 2 przedstawiono średnioroczne zawartości chlorków w ropie na KRNiGZ Dębno po pierwszym stopniu separacji. W niektórych przypadkach odwierty musiały być zatrzymywane, ponieważ chwilowe zawartości przekraczały nawet 1000 mg/m³.



Rys. 2. Średnioroczne zawartości chlorków w ropie na KRNiGZ Dębno

W literaturze zagranicznej szeroko omawiane jest zagadnienie występowania osadów solnych i metody ich zwalczania. Jednakże dotychczas stosowane sposoby dotyczą głównie zapobiegania w tworzeniu się osadów w odwiertach gazowych i gazowo-kondensacyjnych szczególnie w rurociągach wydobywczych, rzadziej natomiast problem ten obejmuje urządzenia powierzchniowe kopalni, eksploatującej zawodnione odwierty ropne i ropno-gazowe. Poza tym największe trudności powodują osady nierozpuszczalne lub trudno rozpuszczalne w wodzie takie jak węglany wapnia i magnezu, siarczan wapnia i baru. Problematyce tym ostatnim osadom literatura światowa poświęca najwięcej uwagi.

Przeciwdziałaniu z powstawaniem osadów soli węglanu wapnia, wypadających z niestabilności wód złożowych, stosuje się roztwór heksametafosforanu sodu [1]. Absorbowany na powierzchni mikrokryształów węglanu wapnia heksametafosforan hamuje ich dalszy wzrost, stabilizuje wodę i tym samym zmniejsza odkładanie soli. Wypróbowano również inne odczynniki – trójfosforan sodu $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ [1]. Stwierdzono, że trójfosforan sodowy posiada jak heksametafosforan analogicznie hamujące działanie na wypadanie trudno rozpuszczalnych soli. Poza tym na świecie (w Rosji, Kuwejcie, Arabii Saudyjskiej i USA) stosuje się również fosforany opóźniające proces wypadania soli. Na spodzie odwiertu tworzy się wkładkę z krystalicznych fosforanów, które powoli rozpuszczają się, zasilając wodę w odpowiednie jony. Wykonano szereg reagentów o różnym składzie, które są mieszaninami fosforanów, ich dawkowanie (roztworów wodnych) w przeliczeniu zużycie czystej substancji na 1 m^3 wody złożowej powinno wynosić 10 g. Periodyczność dawkowania wodnego roztworu związku była wyznaczona eksperymentalnie w warunkach przemysłowych.

Podobne badania nad wpływem na proces krystalizacji CaSO_4 z przesyconego roztworu rodzimego była prowadzona z poliakryloamidem, hydrolizowanym poliakrylonitrylem, polikompleksem. W Rosji opracowano kompleksowy inhibitor dla ochrony rurociągów i instalacji, pozwalający znacznie zwiększyć okres pracy instalacji, skrócić okres prac remontowych [2]. W skład kompleksowego inhibitora hydratów i korozji wprowadzono związek odkładania się soli (głównie CaCO_3 i CaSO_4) – kwas nitrylotrójmetylofosforowy (NTF). Rezultaty badań laboratoryjnych ujawniły wysokie ochronne właściwości inhibitora NTF – około 90% przy koncentracji jego w roztworze 20 mg/dm^3 . Belgijska firma Epurex jest współwłaścicielem patentu na urządzenie magnetyczne do zwalczania osadów soli w wodzie złożowej [3]. W swoich prospektach podaje szereg rozwiązań i układów tego urządzenia na różne wydajności przepływu i stężenia. Wszystkie te rozwiązania dotyczą jednak tylko węglanów i siarczanów wapnia oraz węglanów baru i magnezu. Nie wspomniano nic o chlorku sodu, który dominuje w naszych osadach [4]. Dla zapobiegania wytrącania się osadu chlorku sodu w odwiertach w patencie amerykańskim proponuje się użycie nowego gatunku szkliwa fosforowego posiadającego kontrolowany stopień rozpuszczalności [5]. W patencie przewiduje się wprowadzenie kadmu i ołowiu do szkliwa fosforanowego, co umożliwi stopniowe zasilanie solanki jonami kadmu i ołowiu przez bardzo długi okres czasu. Proponuje się zapuszczenie na spód odwiertu lub w inne miejsce poniżej punktu wytrącania się soli ładunku szkliwa fosforanowego zabezpieczając odwiert przed osadzeniem się soli. W Niemczech dla usuwania osadów solnych utworzonych z chlorku sodowego stosuje się jedynie przemywanie odwiertów wodą słodką, co daje dobre chwilowe wyniki [6]. Zarówno w światowym, jak i krajowym przemyśle naftowym podstawową metodą walki z osadami typu chlorkowego (NaCl , CaCl_2) jest okresowe dawkowanie wody słod-

kiej [5, 6] Chlorek sodu jest rozpuszczany w wodzie, dlatego dla usuwania tych soli z odwiertów przeprowadza się ich okresowe przemywanie wodą słodką. Zabieg ten skutecznie usuwa korki solne, lecz konieczne jest powtarzanie go, gdyż w czasie eksploatacji po krótkim okresie czasu znów tworzą się osady. Mając na uwadze zapobieganie powstawaniu korków solnych, należy w sposób ciągły dozować na spód odwiertu małe ilości wody. Poprzez badania laboratoryjne ustalono że dodatek 3÷10% słodkiej wody do wydobywanego płynu czyni solankę nienasyconą, a tym samym zapobiega krystalizacji soli i ich wypadaniu [5]. Proces krystalizacji można w pewnym stopniu regulować. Autorzy proponują aby zastosować sposób wprowadzenia do nasyconego roztworu substancji wpływającej na przebieg krystalizacji tzw. modyfikatorów krystalizacji. Jako modyfikator krystalizacji używane są między innymi substancje powierzchniowo czynne, których cząsteczki są absorbowane na powierzchni zarodka krystalizacji hamując jego wzrost [7] W wyniku działania modyfikatora następuje zarówno zmiana postaci kryształów, jak i częściowe zahamowanie ich wzrostu, co powoduje przedłużenie czasu krystalizacji. Zmodyfikowane kryształy tworzą luźny szlam nieprzylegający do ścian urządzeń. W wyniku badań przeprowadzonych przez wielu autorów ustalono, że dobrymi modyfikatorami krystalizacji są sole kadmu, ołowiu lub żelaza [7, 8]. Badania wykonano w odniesieniu do osadów chlorku sodu. Wybrano związek powierzchniowo czynny demulgator ze względu na jego najlepsze zdolności mieszania się z ropą naftową i wodą złożową. Do odwiertu zatłoczono 7÷10 m³ roztworu 2÷4% demulgatora. Kryształy utworzone z dodatkiem demulgatora tracą swoją formę objętościową, przyjmując kontury zaokrąglone lub bardzo drobne formy rozgałęzione.

5. DOBÓR ŚRODKÓW CHEMICZNYCH I ICH MINIMALNEJ DAWKI W CELU ZAPOBIEGANIA WYPADANIA SOLI Z ROPY NAFTOWEJ

W pierwszym etapie przeprowadzono badania laboratoryjne nad doбором substancji chemicznych dla zapobiegania tworzenia się osadów solnych z wydzielającej się z ropy stężonej wody złożowej, której głównym zanieczyszczeniem jest chlorek sodowy. Do badań wybrano wodę złożową, eksploatowaną wraz z ropą naftową z odwiertu Buk oraz uzyskaną wodę z emulsji tego odwiertu, która jest bardzo nasycona (mineralizacja ok. 422 g/ dm³).

Przebadano kilka grup substancji chemicznych wpływających na proces krystalizacji. Środki powierzchniowo czynne oraz demulgator A przebadano w celu ustalenia przydatności jako modyfikatorów krystalizacji. Jako środki zapobiegające względnie hamujące proces krystalizacji zastosowano dostępne demulgatory, a także przebadano kilka dostępnych na rynku rozpuszczalników soli.

Badania rozpoczęto próbami jakościowymi. Obserwacje przeprowadzono używając roztworu chlorku sodowego oraz wody złożowej z odwiertu Buk. Istota metody polega na obserwowaniu przyczepiania się kryształów soli na nitce zanurzonej w roztworze chlorku sodu. W tym celu sporządzono sztucznie nasycony roztwór NaCl w temperaturze 80÷90°C i jeszcze gorący umieszczono w cylindrach pojemności 100 cm³, na osi których zawieszono były nitki. Wcześniej do cylindrów wprowadzono badane demulgatory i modyfikatory procesu krystalizacji. Podczas oziębiania roztworu zaczynają wytrącać się kryształy soli, które opadają bądź przyczepiają się do nitki lub osiadają na dnie.

Wyszczególnienie badanych modyfikatorów, ich dodatek do solanki oraz poczynione obserwacje zamieszczono w tabeli 2.

Tabela 2

Wpływ demulgatorów i modyfikatorów na krystalizację soli z nasyconego roztworu NaCl

Nazwa środka	pH środka	Czas	Uwagi
B	5	Po 24 godzinach kryształy	Kilka dużych kryształów
D	6	Po 15 min kryształy	
C	6	Po 12 min kryształy	
A	6	Brak kryształów	
Solanka	5	Po 10 min kryształy	

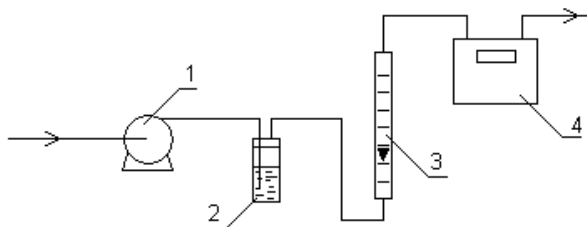
Z przeprowadzonych badań wynika, że tylko demulgator A i B może być zastosowany jako modyfikator procesu krystalizacji ponieważ hamują lub spowalniają krystalizację. Spośród pozostałych przebadanych ZPCz i modyfikatorów żaden nie zapobiega, ani nie modyfikuje procesy krystalizacji o czym świadczą grube formy krystaliczne przyrzupecone do nitki. W przypadku demulgatora A nie stwierdzono wytrażeń kryształów z badanej solanki natomiast przy zastosowaniu ZPCz B stwierdzono opóźnienie w powstawaniu kryształów soli. W wyniku przeprowadzonych prób jakościowych, do dalszych badań ilościowych wybrano demulgator A. Celem tych badań było określenie minimalnej ilości, która będzie zapobiegać osadzaniu się kryształów soli na nitce. Tak jak poprzednie badania przeprowadzono przy użyciu solanki z kopalni Buk. Wyniki badań zestawiono w tabeli 3.

Tabela 3

Badania ilości ZPCz dozowanego do solanki w celu zapobiegania osadzania się kryształów

Ilość dodawanego roztworu [ml]	Stężenie roztworu [%]	Ilość demulgatora A w solance [g]	Obserwacje po ochładzaniu solanki
1	10	0,001	Brak kryształów soli
1	5	0,0005	Brak kryształów soli
1	2,5	0,00025	Niewielka liczba kryształów
1	1,25	0,000125	Duża liczba kryształów
Czysta solanka		–	Duża liczba kryształów

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że minimalna ilość, jaką należy dodawać do solanki z kopalni Buk, wynosi od 0,0005 g do 0,0015 g na 100 cm³ solanki. Mniejsza ilość środka nie zapobiega osadzaniu się kryształów soli. Po zakończeniu badań statycznych przeprowadzono badania dynamiczne procesu krystalizacji soli. W tym celu wykonano zestaw pomiarowy, którego schemat przedstawiono na rysunku 3.



Rys. 3. Stanowisko do badań procesu krystalizacji soli
Objaśnienia w tekście

Gas ziemny tłoczony pompą (1) przepływa przez płuczkę z solanką i ropą (2) porywa drobne cząstki wody i węglowodorów, powodując zagęszczenie solanki. W wyniku zagęszczenia następuje krystalizacja soli w rotametrze (3). W celu porównania działania ZPCz (inhibitorów i modyfikatorów) mierzono czas, prędkość i ilość przepływającego gazu (4).

Do badań użyto solankę i ropę z odwiertu Buk i wykonano z nią kilka prób. W pierwszej próbie do badań użyto emulsji bez dodatków, w kolejnych próbach dodawano 1% różnych środków chemicznych. W każdej próbie ustalono jednakową prędkość przepływu gazu, która wynosiła ok. 0,0014 l/s oraz ustalano jednakową ilość emulsji w płuczce.

Podczas wykorzystywania prób obserwowano osadzanie się kryształów soli w płuczce. Wyniki badań zestawiono w tabeli 4.

Tabela 4

Wydzielanie się kryształów soli podczas testu dynamicznego

	Ilość śr. chem. [%]	Ilość gazu [m ³]	Czas próby [min]
Emulsja	–	0,379	45
Emulsja + B	1	0,9135	108
Emulsja + D	1	0,223	26
Emulsja + C	1	0,392	46
Emulsja + A	1	1,998	237

Na podstawie powyższych wyników stwierdzono, że środki A i B zmniejszają szybkość osadzaniu rur kryształami soli o ponad 500%. Potwierdzają się zatem badania statyczne, z których wynika duża skuteczność działania środka A i B.

6. PODSUMOWANIE

Z przebadanych rop naftowych i towarzyszącym im wód złożowych (solanek) stwierdzono, że zawiera w swoim składzie zanieczyszczenia związkami chemicznymi jak NaCl, KCl, MgCl₂, CaCl₂ powodujące pogorszenie jej jakości. Stosunek CaCl₂ i MgCl₂, jest róż-

ny, ale zazwyczaj ilość CaCl_2 jest o wiele większa niż MgCl_2 . Gdy zawartość soli jest bardzo duża, a zawartość wody niewielka, to może zdarzyć się, że roztwór wodny jest przesycony i część chlorków znajduje się w formie kryształów w ropie naftowej. Oczyszczanie ropy naftowej z kryształów chlorków jest trudniejsze niż rozpuszczonych chlorków w roztworze wodnym.

W wyniku poszukiwań substancji chemicznych, które zapobiegałyby wytrącaniu się osadów z ropy naftowej i wody złożowej kopalni Buk wytypowano demulgator A i B jako modyfikator procesu krystalizacji soli. Badania wykazały że demulgator A należy dodawać w ilości nie mniejszej niż 0,001% w stosunku do wydobywanej solanki kopalni Buk. Dozowanie demulgatora A lub modyfikatora B powinno odbywać się w sposób ciągły. Innym sposobem zapobiegającym krystalizacji i powstawania osadów solnych jest dozowanie wody słodkiej. Badania ZPCz i modyfikatorów kryształów soli należy dobrać indywidualnie dla każdego rodzaju wody złożowej i ropy naftowej.

LITERATURA

- [1] Sefmallin R.Ch.: *Isledowanie na laboratoria ustanowkie wazmożnostiej pradatwraszenie obrazowanie solnych otłozenij*. Nieftie i Gazodobuwojuszczēja Ppromyslenost Nr 3, 1969
- [2] Unitet Station Patent Office 3. 341, 453 Patent Sept. 12, 1967
- [3] Wodzińska-Glazar J.: *Zwalczanie osadów solnych w odwiertach naftowych*. Nafta nr 2, 1975
- [4] Bęben D.: *Badanie wpływu demulgatorów na układ woda – ropa naftowa w celu uzyskania rozdziału faz*. Praca statutowa 411/E-271/S/2006/29 2006
- [5] Vaillant F.X.: *Production et traitements des petroles bruts sales*. Paryż, 1976
- [6] Kleinitz W., Dietzsch G., Köhler M.: *Halite Scale Formation in Producing Wells*. Journal of Crystal Growth, Special Issue: Oil and Natural Gas Production 60(2), 2003, 389–392
- [7] Kim S., Myerson A.S.: *Metastable Solution Thermodynamic Properties and Crystal Growth Kinetics*. Industrial Engineering and Chemical Research, 35, 1996, 1078–1084
- [8] Leszczyński S.: *Krystalizacja w przemyśle chemicznym*. Warszawa, PWT 1996