

ZBRINJAVANJE TEHNOLOŠKOG OTPADA UTISKIVANJEM U PODZEMLJE

BRANIMIR JANKOVIĆ

*Rudarsko-geološko-naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Pierottijeva 6, Zagreb 10000, Hrvatska***Ključne riječi:** otpad, odlaganje, utiskivanje u podzemlje, utisne bušotine**Sažetak**

Primjena tehnologije razvijene u naftnom rudarstvu i konvencionalnom rudarstvu (pri indirektnom dobivanju mineralnih sirovina) za odlaganje tehnološkog otpada u podzemlje pokazala se uspješnom, ekonomičnom, te ekološki i tehnički prihvatljivom za zbrinjavanje otpada generiranog u naftnoj industriji kao i ostalim industrijskim granama.

U radu je opisana tehnologija utiskivanja u podzemlje, svojstva formacije odabrane za odlaganje otpada, te konstrukcije utisnih bušotina. Također, razmatran je utjecaj spomenute tehnologije na okoliš i ponudena su rješenja u smislu zbrinjavanja tehnološkog otpada u Hrvatskoj ili njenom bližem okruženju tehnologijom utiskivanja u podzemlje prema iskustvima iz zapadnih zemalja.

Uvod

Počeci primjene tehnologije utiskivanja u podzemlje sežu u srednji vijek (IX st. na području današnje Francuske i nešto kasnije u Kini), kada je korištena za pridobivanje soli. Napretkom dubokih bušenja tridesetih godina XX st. naftna industrija započinje s odlaganjem tekućeg tehnološkog fluida u podzemlje primjenom tehnologije utiskivanja na dubokim bušotinama. Fluid koji se tada utiskivao bila je slojna voda. Prvi dokumentirani projekt zbrinjavanja slojne vode utiskivanjem u geološku formaciju iz koje je iscrpljena, izveden je u Teksasu 1938. godine. Stimulacijski radovi na bušotinama, što uključuje utiskivanje vode ili drugog fluida u proizvodnu formaciju radi povećanja obroka crpljenja, vjerojatno su započeli u ranim 1930-im. Danas naftna industrija utiskuje milione m³/dan u podzemne formacije. Utiskivanje industrijskih otpadnih fluida kreće 1950. godine kada tvrtka Dow Chemical utiskuje prve kubne metre otpadne vode iz jednog od svojih pogona. Početkom 1960-ih DuPont Chemical Corporation počinje sa utiskivanjem određene količine svojeg tehnološkog otpada u podzemlje. U svijetu, posebice u SAD-u, mnoge se bušotine koriste za utiskivanje tehnološkog otpada generiranog ne samo u naftnoj industriji, nego i u ostalim industrijskim granama, posebice u kemijskoj, drvnoj i tekstilnoj industriji. Najviše utisnih bušotina za zbrinjavanje opasnog otpada nalazi se u Teksasu (78) i Luisiani (18).

U Republici Hrvatskoj, izgrađeno je preko 4300 istražnih i proizvodnih bušotina u kopnenim i podmorskim

Keywords: waste, disposal, subsurface injection, disposal wells**Abstract**

The application of oilfield and solution mining technology to subsurface disposal of technological wastes has proven to be an environmentally, technically and economically suitable method for the disposal of waste generated in petroleum industry as well as other industrial branches.

This paper describes the subsurface injection technology, the disposal formation characteristics, the waste disposal well design, evaluates the environmental impact of above mentioned technology and proposes a solution for disposing of technological wastes in Croatia or nearby region by implementing underground injection technology according to the world experience.

sedimentima. Zbrinjavanje tehnološkog otpada porijeklom iz naftnog gospodarstva utiskivanjem u negativne istražne ili iscrpljene proizvodne bušotine započeto je 90-tih godina u proizvodnoj praksi u R. Hrvatskoj. Tehnologija utiskivanja koja se tada primjenjivala sastojala se u tome što se samo tekuća komponenta otpada utiskivala u napuštenu, za tu svrhu, posebno odabranu bušotinu, dok se je kruti dio otpada solidificiranjem neutralizirao i odlagao na lokaciji bušotine u postojeće isplačne jame, ili za tu svrhu posebno izgrađene deponije. U posljednje vrijeme unaprjeđenjem navedene tehnologije i tekuća i kruta faza tehnološkog otpada trajno se zbrinjava utiskivanjem u pažljivo odabrane, geološki i tehnički pogodne negativne bušotine (Omrčen et al., 2001).

Razvitkom tehnologije utiskivanja u podzemlje stekli su se uvjeti da se riješi i problem trajnog zbrinjavanja tekuće i krute faze "naftaškog", industrijskog, pa i nisko i srednje-radioaktivnog otpada generiranog u zdravstvenim službama, te farmacijskoj i prehrambenoj industriji. Time se tehnološki otpad trajno zbrinjava na siguran i djelotvoran način, smanjuju se ukupni troškovi njegova zbrinjavanja i mogućnost zagađivanja pitkih voda otpadnim tvarima.

Vrste tehnološkog otpada

Tehnološki otpad je otpad koji nastaje u proizvodnim procesima u gospodarstvu, ustanovama i uslužnim djelatnostima, a po količinama, sastavu i svojstvima

razlikuje se od komunalnog otpada (Zakon o otpadu, N.N. 34/95).

Prema svojstvima moguće je razlikovati opasni otpad i inertni otpad.

Opasni otpad sadrži tvari koje imaju jedno od ovih svojstava: eksplozivnost, reaktivnost, zapaljivost, nagrizanje, nadražljivost, štetnost, toksičnost, infektivnost, kancerogenost, mutagenost, teratogenost, ekotoksičnost i svojstvo otpuštanja otrovnih plinova kemijskom reakcijom ili biološkom razgradnjom.

Inertni otpad je otpad koji uopće ne sadrži ili sadrži malo tvari koje podliježu fizikalnoj, kemijskoj i biološkoj razgradnji pa ne ugrožavaju okoliš.

Tehnološki otpad u naftnom rudarstvu

Tehnološki otpad koji nastaje u procesima naftnog rudarstva može se, prema porijeklu i volumenu stvorenog otpada, podijeliti na:

- primarni i
- sekundarni (popratni).

Primarni tehnološki otpad čine bušaći otpadni fluidi male toksičnosti, i to isplake i krhotine razrušenih stijena.

Sekundarni tehnološki otpad obuhvaća "ostale fluide" koji se koriste tijekom izvođenja "ostalnih rudarskih radova". To su:

- anorganske i organske kiseline,
- gelovi na bazi celuloznih derivata,

- gelovi na bazi nafte,
- kemijske supstance (hipoklorit i dr.),
- cementne kaše,
- tehnološka voda,
- otplinjena nafta,
- uljna isplaka,
- vodene otopine soli (otopine CaCl_2 , CaBr_2 , ZnBr_2 ili njihova kombinacija i dr.),
- vodena otopina soli na bazi sintetičkog gela i dr.

Industrijski tehnološki otpad

Ovisno o primijenjenom tehnološkom procesu, svaka industrija generira čitav niz nekomercijalnih nusprodukata koje je potrebno na odgovarajući način zbrinuti kako ne bi predstavljali opasnost za okoliš.

Uspješno utiskivanje otpada od strane kemijske industrije ukazuje da zbrinjavanje otpada odlaganjem u podzemlje nudi rješenje složene problematike odlaganja industrijskog otpada. U SAD-u su već do početka 1970-ih utiskivanjem u podzemlje ekonomično zbrinjavani otpadi poput: kiselina visokih koncentracija, vodenih otopina soli, organskih fosfata, fenola, kloriranih ugljikovodika i mješavina organskih i anorganskih otpada (Donaldson et al., 1970).

U Teksasu, gdje je i najznačajnija koncentracija utisnih bušotina za zbrinjavanje opasnog otpada, tijekom 1997. godine utisnuto je 17 miliona tona opasnog otpada putem tvorničkih postrojenja, a

Tablica 1. Kemikalije utisnute u podzemlje 1997. godine na području države Teksas
Table 1. Leading Chemicals Injected Underground in Texas, 1997

1	KEMIKALIJA CHEMICAL	TONA TONS
	Amonijak Ammonia	7.785,2
	Dušična kiselina Nitric Acid	6.494,8
	Nitratni spojevi Nitrate Compounds	3.704,1
	Acetonitril Acetonitrile	3.235,3
	Metanol Methanol	3.058,4
	Mravlja kiselina Formic Acid	2.102,4
	Akrilamid Acrylamide	1.621,2
	Akrlonitril Acrylonitrile	1.533,5
	Etilen-glikol Ethylene Glycol	1.475,9
	N-metil-II-pirolidon N-Methyl-2-Pyrrolidone	1.162,2
	Cikloheksanol Cyclohexanol	1.096,2

Izvor : Društvo za zaštitu okoliša, 1997; Baza podataka toksičnih onečišćivača, 1999, (Texas, SAD).
Source: Environmental Protection Agency, 1997; Toxics Release Inventory Database, 1999.

2	KEMIKALIJA CHEMICAL	TONA TONS
	Cijanidni spojevi Cyanide Compounds	884,3
	Fenol Phenol	576,2
	Krezol Cresol	559,3
	Acetamid Acetamide	509,5
	IV-butil-alkohol Tert-Butyl Alcohol	444,0
	Akrlina kiselina Acrylic Acid	362,4
	N-butil-alkohol N-Butyl Alcohol	304,1
	Cijanovodik Hydrogen Cyanide	298,4
	Etilbenzen Ethylbenzene	253,8
	Acetofenon Acetophenone	226,4
	Klorovodična kiselina (samo aerosoli) Hydrochloric Acid (Aerosols Only)	221,8

Izvor : Društvo za zaštitu okoliša, 1997; Baza podataka toksičnih onečišćivača, 1999, (Texas, SAD).
Source: Environmental Protection Agency, 1997; Toxics Release Inventory Database, 1999.

ostalih 200.000 tona utisnuto je na komercijalnim postrojenjima za zbrinjavanje otpada. Tablica 1 prikazuje pregled utisnutih kemikalija 1997. godine (TRI, 1999).

Prema prethodno iznesenom, tehnološki otpad generiran prilikom pridobivanja i proizvodnje nafte i naftnih derivata ili nekomercijalni nusproizvodi ostalih industrijskih grana mogu se uglavnom svrstati u opasni tehnološki otpad, te se s njim treba postupati na zakonom propisan način. Uz to, u svrhu trajnog zbrinjavanja istog potrebno je primijeniti najbolju dostupnu tehnologiju.

Tehnologija zbrinjavanja otpada utiskivanjem u podzemlje

Utiskivanje u podzemlje obuhvaća utiskivanje tehnološkog otpada ili kroz prstenasti prostor između dvije kolone zaštitnih cijevi ili kroz cijevi u zonu ili zone koje su pogodne za odlaganje tehnološkog otpada. Do razvoja navedene tehnologije došlo je paralelno s razvojem naftnog rudarstva, kada se s napretkom bušenja na veliku dubinu počinju javljati problemi odlaganja bušačkog otpada (isplaka, krhotine stijena te razni otpadni fluidi). Utiskivanje tehnološkog otpada obavlja se u bušotine koje su za tu svrhu odobrene i registrirane.

Tehnološki postupci zbrinjavanja otpada utiskivanjem u podzemlje

S obzirom na gradijent tlaka loma geološke formacije u koju se odlaže utiskivani otpad, moguće je metodu zbrinjavanja otpada utiskivanjem razdijeliti na dva tehnološka postupka i to:

I utiskivanje otpada u geološku formaciju pod tlakom manjim od tlaka loma formacije,

II utiskivanje otpada u geološku formaciju pod tlakom utiskivanja većim od tlaka loma formacije, što uzrokuje stvaranje frakture (pukotine) u koju se odlaže zbrinjavani otpad.

Poznavanje statičkog slojnog tlaka i gradijenta tlaka frakturiranja, kao i drugih geoloških, litostratigrafskih, tektonskih, geomehaničkih te relevantnih fizikalnih parametara formacije u koju se utiskuje otpad, izuzetno je važno za izbor podzemne i površinske opreme neophodne za realizaciju postupka utiskivanja. Primjera radi, za utiskivanje otpada u formaciju sa slojnim tlakom nižim od hidrostatskog rabi se niskotlačna površinska i podzemna oprema, dok je za odlaganje otpada frakturiranjem nužna visokotlačna površinska i podzemna oprema (agregat za utiskivanje, visokotlačni vodovi, odgovarajuća bušotinska glava i dr.) (Omrčen et al., 2001).

Utiskivanje pod tlakom manjim od tlaka loma formacije

Postupak utiskivanja bez hidrauličkog frakturiranja naslaga prvenstveno se koristi za utiskivanje fluida bez čestica, a razvijen je u naftnom rudarstvu radi trajnog

i sigurnog zbrinjavanja tehnoloških otpadnih voda iz isplačnih jama koje se već godinama utiskuju u podzemlje. Prvi put se primjenjuje za utiskivanje proizvedene slojne vode (Donaldson et al., 1970). S razvojem industrije šezdesetih se godina istim postupkom počinju zbrinjavati i otpadni fluidi iz kemijske industrije.

Utiskivanje se obavlja ili kroz prstenasti prostor kanala bušotine (nije dosad izvedeno u proizvodnoj praksi u R. Hrvatskoj), ili kroz cijevi, odnosno perforacije u koloni zaštitnih cijevi u formacije koje su izolirane od izvora pitke vode i ležišta ugljikovodika. Za utiskivanje industrijskih otpadnih fluida u pravilu se koriste u tu svrhu projektirane ili prenamjenjene istražne i/ili negativne duboke bušotine.

Konvencionalno utiskivanje fluida bez čestica temelji se na mehanizmima protjecanja i premještanja u kontinuiranom poroznom mediju. Uspjeh procesa utiskivanja otpadnog fluida ovisi prvenstveno o sposobnosti (kapacitetu) propusne formacije da prihvati i zadrži utisnuti fluid (naslage predviđene za utiskivanje moraju imati odgovarajuća geološko-fizikalna i litostratigrafska svojstva). Kada se u formaciju utiskuje tekuća faza tehnološkog otpada održavanje integriteta formacije od primarne je važnosti. Drugim riječima, hidrauličko frakturiranje formacije nije poželjno niti je dozvoljeno, to jest, vrijedi uvjet:

• tlak utiskivanja fluida manji je od tlaka loma formacije.

Pridržavanjem prethodno navedenog uvjeta sprečava se nastajanje pukotina u formaciji, odnosno u stijenama podine i krovine formacije u koje odlažemo tehnološki fluid (Gaurina-Međimurec et al., Feb. 1998). Primjena ove metode uvjetovana je postojanjem nepropusnih naslaga neposredno iznad i ispod utisnog intervala.

U slučaju slabijih fizikalnih kolektorskih svojstava slojeva u koje se utiskuje otpadni fluid, potrebno je obaviti pripremu tekuće faze prije utiskivanja.

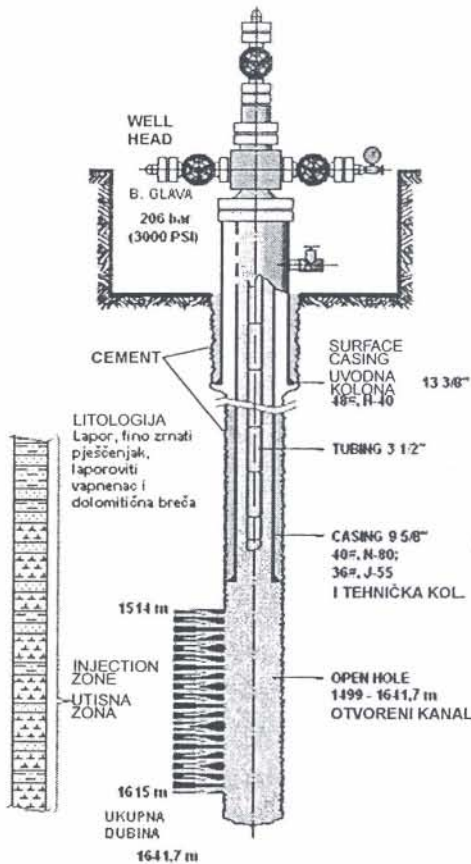
Osnovni uvjet za čistoću tekuće faze koja se utiskuje, je veličina čvrstih čestica sadržanih u tekućoj fazi. Njihovu dozvoljenu veličinu određuje poroznost i propusnost stijene u koju se utiskuje.

Prije utiskivanja tekuće faze tehnološkog fluida u bušotinu, a radi smanjenja sadržaja čvrstih čestica u njoj, preporučuje se provođenje bar jedne od slijedećih fizikalno-kemijskih obrada:

- sedimentacija,
- filtracija,
- sedimentacija i filtracija zajedno,
- centrifugiranje brzohodnim centrifugama uz

dodavanje flokulanta.

Navedenim postupkom moguće je zbrinuti i veće količine tekuće i krute faze tehnološkog otpada (otpadne kaše) ukoliko se utiskivanje izvodi u formacijama vrlo visoke propusnosti i sekundarne poroznosti, te statičkog slojnog tlaka nižeg od hidrostatskog. Primjer je utiskivanje tehnoloških otpada generiranih iz prerade nafte i pirolize koksa u bušotini Cremušina-1, Hrvatska (Sl. 1.), gdje je utiskivanje izvedeno kroz tubing u nezacijevljeni dio kanala bušotine (Omrčen et al., 2001).



Sl. 1. Konstrukcija bušotine Cremušina-1 i litološki stup (Omrčen et al., 2001)

Fig. 1. Cremušina-1 well construction and the characteristics of geological formations (Omrčen et al., 2001)

Utiskivanje pod tlakom većim od tlaka loma formacije (frakturno utiskivanje)

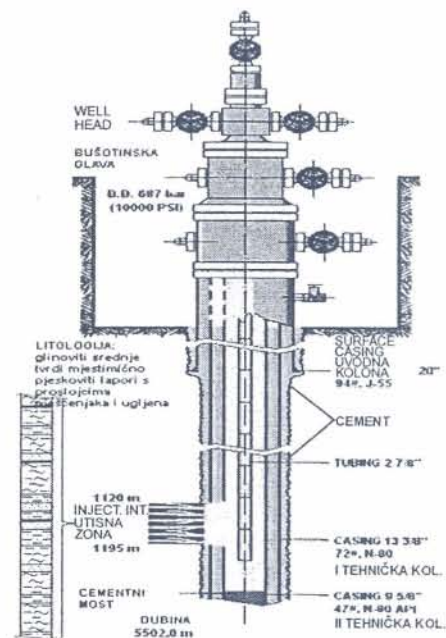
Postupak frakturnog utiskivanja podrazumijeva odlaganje otpadne kaše u pukotine umjetno stvorene u slabopropusnim stijenkama. Izraz "otpadne kaše" odnosi se na suspenzije koje sadrže različite koncentracije čvrstih čestica, od manje od 1 % do preko 20% volumno. Utiskivanje otpadne kaše u pravilu podrazumijeva frakturiranje zona za utiskivanje, često i u slučajevima kad su odabrane zone vrlo velike propusnosti, reda veličine od nekoliko Darsija ($1D = 0,9868 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$) i malog slojnog tlaka (Gaurina-Medimurec et al., 1999).

Postupak počinje formiranjem suspenzije čvrstih čestica s fluidom nosiocem, zatim se nastavlja reduciranjem sadržaja čvrstih čestica i potom utiskivanjem pripremljene suspenzije u pogodnu podzemnu formaciju pod tlakom višim od tlaka loma formacije. Pri tome se stvara fraktura u koju se odlaze utiskivani otpad.

Ovaj postupak primjenjuje se za utiskivanje otpadnih kaša koje tvore relativno fine čestice krute faze u formacijskim intervalima koji posjeduju manja in situ tlačna naprezanja od susjednih naslaga u krovini i podini. To značajno smanjuje nekontrolirano širenje pukotina za moguću migraciju utisnutog otpada izvan zone odlaganja. Uz to, poželjno je da spomenuti interval posjeduje veću propusnost od krovinskih i podinskih naslaga. Također, imperativ je da izdvajanje tekuće faze iz pripremljene suspenzije traje dovoljno dugo da omogući transport čvrstih čestica do najudaljenijih pukotina. Na taj način stvara se nepropusna zona na određenoj udaljenosti od bušotine što ograničava rasprostiranje utisnute tekuće faze.

Utiskivanje se izvodi ili kroz prstenasti prostor između dva niza zaštitnih cijevi (utiskivanje kroz anular – koristi se u Meksičkom zaljevu), ili kroz cijevi odnosno perforirani interval.

Slikom 2 shematski je prikazana konstrukcija bušotine Dinjevac-1 na kojoj je po prvi puta u proizvodnoj praksi u Hrvatskoj tehnološki otpad iz naftnog gospodarstva trajno zbrinjavan utiskivanjem u pogodnu geološku formaciju ne samo uz tlakove niže od tlakova loma formacije, nego i uz tlakove koji su viši od tlakova loma formacije. Pri tome je stvorena fraktura u koju se odlagao utiskivani otpad. Za utiskivanje je upotrijebljen cementacijski agregat s kojim se, izravno iz cisterne, sumporni mulj dispergirani u bentonitnoj suspenziji preko razdjelnika i tlačnih vodova izravno utiskivao kroz tubing i perforirani interval od 1195-1155 m u odabranu geološku formaciju. Na toj bušotini utisnuto je preko 2000 m³ sumpornog mulja, te 16000 m³ različitih vrsta iskorištenih tehnoloških fluida



Sl. 2. Konstrukcija bušotine Dinjevac-1 i litološki stup (Omrčen et al., 2001)

Fig. 2. Dinjevac-1 well construction and the characteristics of geological formations (Omrčen et al., 2001)

generiranih u procesu bušenja, remonta, proizvodnje i prerade ugljikovodika (Omrčen et al., 2001).

Prethodno iznesena metoda zbrinjavanja otpadnih kaša iskazuje svoje prednosti kada se primjenjuje u naslagama veće propusnosti ali manjeg in situ tlačnog naprezanja od naslaga u krovini i podini utisne zone, a uz to krovinske naslage obuhvaćaju i relativno nepropusne slojeve. Međutim, određeni problemi nastaju kada se zahtijeva da odloženi otpadni materijal zbog svoje visoke toksičnosti i/ili radioaktivnosti ostane zarobljen u precizno određenom području geološke formacije.

Stalan napredak tehnologije zbrinjavanja otpada utiskivanjem u podzemne formacije donosi nova rješenja. Jedno od njih, opisano u zahtjevu za odobrenjem patenta (Patent Cooperation Treaty, 1997), danas se uz manje modifikacije koje suštinski ne odstupaju od dolje opisanog tehnološkog postupka primjenjuje u svjetskoj praksi.

Ovaj postupak odnosi se na metodu odlaganja često toksičnih i/ili radioaktivnih otpadnih kaša s značajnim postotkom čvrstih čestica u hidraulički frakturiranoj geološkoj formaciji na takav način da otpadni materijal ostane zarobljen u pukotini. Također, ovim postupkom se omogućuje poboljšanje metode zbrinjavanja otpadnih kaša utiskivanjem u pogodne podzemne formacije na način koji značajno smanjuje mogućnost migracije otpada iz predviđene zone odlaganja.

Spomenuti tehnološki postupak zbrinjavanja toksičnog otpada, uključujući i prirodne radioaktivne materijale, primjenjuje se pod uvjetom da postoji geološka formacija za prihvatanje otpadnog materijala čije je in situ tlačno naprezanje uzduž prikladne vertikalne dužine manje od in situ tlačnog naprezanja zona koje su neposredno iznad i ispod zone odlaganja. Poželjno je da se zona odlaganja nalazi relativno plitko kako bi se mogli primijeniti niži tlakovi utiskivanja i kako bi ukupni troškovi procesa zbrinjavanja otpada bili što niži (Patent Cooperation Treaty, 1997).

Nadalje, ovaj tehnološki postupak utiskivanja otpadnih kaša izvodi se tako da omogući nastajanje fluidiziranog, čvrsto prijanjavuće isplaćnog obloga na stjenkama pukotina pomoću frakturnog fluida koji prethodi utiskivanju otpadne kaše. Osim toga, cjelokupan proces izvodi se na način koji otpadni materijal potpuno odstranjuje iz bušotine i pukotina u neposrednoj blizini kanala bušotine. Povrh toga, za utiskivanje otpada odabiru se one formacije koje ne sadrže zalihe ugljikovodika i/ili ležišta drugih komercijalnih minerala.

Tehnološki proces utiskivanja otpada prema gore opisanoj metodi odvija se na slijedeći način:

1. otpadni materijal dispergira se u odgovarajućem fluidu tvoreći suspenziju finih čestica krute faze u fluidu nosiocu,
2. utiskuje se frakturni fluid pod tlakom većim od tlaka loma formacije koji inicira i širi pukotinu,
3. pomoću materijala sadržanog u frakturnom fluidu stvara se nepropusni sloj na stjenkama pukotina,
4. utiskuje se pripremljena suspenzija (otpadna kaša),

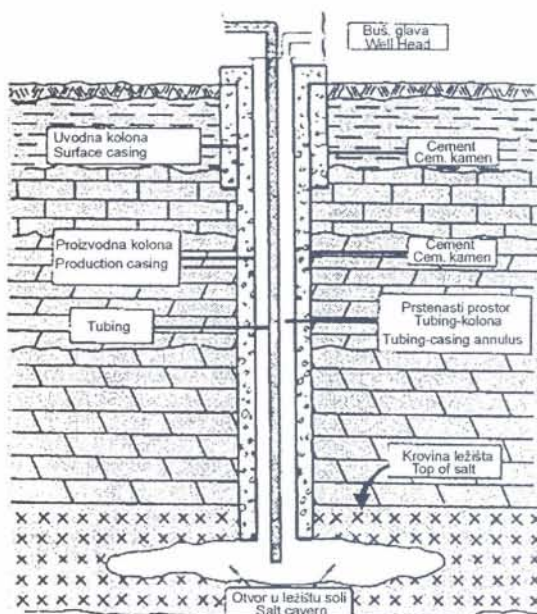
5. utiskuje se fluid za ispiranje (npr. morska ili čista voda) kojim se uklanja otpadni materijal iz kanala bušotine i pribušotinske zone,

6. smanjuje se tlak utiskivanja uslijed čega se pukotine zatvaraju i na taj način utisnuti otpad ostaje zarobljen u njihovoj unutrašnjosti.

Tehnološke faze od 2 do 5 se ponavljaju dok se ne utisne predviđena količina otpadne kaše.

Utiskivanje u podzemne prostore formirane ekstrakcijom mineralnih sirovina

U konvencionalnom rudarstvu ekstrakcija mineralnih sirovina tehnologijom indirektnog dobivanja koristi se prvenstveno za pridobivanje soli i sumpora. Najčešće, kod pridobivanja soli, proces ekstrakcije uključuje utiskivanje čiste i reciklirane vode u bušotinu kojom je raskriveno ležište, obično na dubinu od 150 do 1.500 metara. Otapanje soli rezultira formiranjem otvora u ležištu i stvaranjem solne otopine koja se potom crpi na površinu ili kroz tubing utisne bušotine, ili kroz proizvodne bušotine. Slika 3 prikazuje konstrukcijsku shemu utisne bušotine za ekstrakciju slanice.



Sl.3. Konstrukcija utisne bušotine za ekstrakciju soli
Fig. 3. Salt solution well construction

Nakon što se obustavi eksploatacija ležišta, na opisani način formirani prostor obično se koristi za uskladištenje strateških rezervi nafte ili nekog drugog proizvoda, a može poslužiti i za zbrinjavanje tehnološkog otpada bilo iz naftne ili neke od drugih industrijskih grana. U SAD-u, neki od ovih rudnika soli koriste se kao spremnici komprimiranog zraka za pogon generatorskih turbina.

Ministarstvo energetike SAD-a provodi projekt izgradnje pilot postrojenja za izolaciju nisko-radioaktivnog otpada u ležištu soli u Novom Meksiku (TRI, 1999).

Kao geološki medij, solna ležišta imaju dvije glavne prednosti u vezi s odlaganjem toksičnih krutih otpada. Prvo, odsutnost podzemnog vodenog toka sprečava razgradnju i posljedično migraciju otpadnih tvari i drugo, prostori otvoreni u solnim ležištima imaju tendenciju samozatvaranja, te na taj način izoliraju odloženi otpad iz biosfere (Jahic et al., 1999).

Odabir lokacije utisne bušotine i svojstva prihvatne formacije

Odabir lokacije utisne bušotine ovisi o geološkim i hidrogeološkim svojstvima terena. U postupku donošenja konačne odluke potrebno je razmotriti više pitanja. Najvažnije od njih je da li podzemna formacija može zadržati i izolirati utisnuti otpad. Formacija odabrana za utiskivanje tehnološkog fluida/kaša mora biti sposobna spremno prihvatiti utiskivani fluid/kašu, a isto tako mora biti i dovoljno masivna da smjesti utvrđeni volumen fluida/kaša.

Prije donošenja konačne odluke važno je prikupiti podatke o seizmičkoj aktivnosti promatranog područja. Utisne bušotine ne smiju biti smještene na geološki nestabilnom području. Također, važno je utvrditi postojanje napuštenih bušotina, rezervi mineralnih sirovina i pitke vode. Geološka formacija za odlaganje utisnutog otpada ne smije sadržavati ekonomski isplative zalihe mineralnih sirovina.

Napuštene bušotine koje se protežu kroz razmatranu geološku formaciju moraju biti propisno izolirane kako ne bi postojala mogućnost za eventualnu migraciju otpadnih tvari izvan zone odlaganja.

Odabrana formacija ne smije posjedovati frakture ili rasjede po kojima može komunicirati fluid do površine ili do formacija koje sadrže pitku vodu. Osim toga, formacija odabrana za utiskivanje tehnološkog fluida treba biti povezana s nekim tipom izolatora koji će ograničiti razmatranu formaciju (Gaurina-Medimurec et al., 1999).

Odabir lokacije i konstrukcija podzemnih prostora za zbrinjavanje otpada izgrađenih tehnologijom indirektnog dobivanja imaju važnu ulogu u sprečavanju stvaranja pukotina, što bi dovelo do zagađenja površinskih ili podzemnih zaliha pitke vode. U naftnoj industriji razvijen je detaljan skup normi i kriterija za lociranje, planiranje i izvođenje podzemnih skladišnih prostora, koji se mogu primijeniti i na prostore namijenjene odlaganju otpadnih tvari (Veil et al., 1996).

Izbor geološke formacije, pogodne za odlaganje tehnološkog otpada utiskivanjem u tehnički ispravne bušotine u Hrvatskoj trenutno se obavlja na osnovi kriterija i standarda, koje je izradio međunarodni Forum naftne industrije sastavljen od 52 zemlje članice, a objavljen je pod brojem No 2.56/187 od rujna 1992.

godine pod naslovom "Interim guidelines for the planning of downhole injection programmes for oil based mud wastes and associated cuttings from off shore wells". U skladu s tim normativima i kriterijima nedavno su (2000.) odabrane i bušotine: Dinjevac-1, Legrad 1-jug i Cremušina-1 putem kojih je INA-Naftaplin riješio trajno zbrinjavanje sumpornog mulja koji nastaje u procesu proizvodnje plina i kondenzata iz polja Molve, Kalinovac, Stari Gradac i Gola (Omrčen et al., 2001).

Konstrukcija bušotine kod utiskivanje kroz cijevi

Osnovni zahtjev pri konstrukciji utisne bušotine je da ona mora biti projektirana tako da osigura potpunu hermetičnost procesa utiskivanja stvaranjem višeslojnog zaštitnog prstena. Bušotina za utiskivanje opasnog otpada konstruira se u nekoliko faza. Prvo se počinje s bušenjem kanala bušotine promjera 304,8 – 457 mm (12" do 18") do dubine koja je najmanje 60 m (200 ft) ispod najdublje registriranog vodonosnika. Potom se uvodna kolona opremljena centralizerima spušta do dna bušotine. Prstenasti prostor između uvodne kolone i stijenki kanala bušotine ispunjava se cementnom kašom. Iskustva s utisnim bušotinama za zbrinjavanje slojne vode pokazala su da se na taj način akviferi zaštićuju od zagađenja do kojeg bi došlo u slučaju oštećenja kolone cijevi kroz koje se obavlja utiskivanje.

Nakon što je dovršeno postavljanje uvodne kolone nastavlja se bušenje krunom promjera od 203,2 – 304,8 mm (8" do 12") kroz potencijalnu zonu odlaganja. Potrebno je provesti postupak jezgrovanja radi prikupljanja uzoraka koji se šalju na laboratorijsko ispitivanje i izvesti karotažna mjerenja.

Pošto se odabere odgovarajuća formacija za prihvatanje tehnološkog otpada ugrađuje se zaštitna kolona cijevi i cementira do površine terena. Unutar zaštitne kolone postavlja se niz uzlaznih cijevi odnosno tubing. Tubing je na površini učvršćen bušotinskom glavom, a na dnu pakerom. Prstenasti prostor između tubinga i zaštitne kolone puni se nekorozivnim fluidom. Tlak u prstenastom prostoru neprekidno se prati. Promjena tlaka u prstenastom prostoru signalizira pojavu pukotine unutar sistema. U tom slučaju bušotina se zatvara prije nego dođe do onečišćenja nekog od vodonosnika.

U području zone odabrane za odlaganje otpadnih fluida/kaša, bušotina može biti opremljena na različite načine ovisno o prirodi formacije i vrsti otpada koji će se utiskivati. Najčešće se koriste tri metode opremanja bušotine: perforirana kolona, otvoren kanal i šljunčani zasip.

Prvi tip opremanja ugradnjom kolone zaštitnih cijevi u kanal bušotine koristi se s ciljem učvršćenja stijenki kanala bušotine, ako je formacija lomljiva, što upućuje na mogućnost zarušavanja stijenki i zapunjavanja dna kanala zarušenim materijalom.

Za ovaj tip opremanja, kanal bušotine se izrađuje do dna formacije odabrane za odlaganje otpadnog fluida,

ugrađuje se kolona zaštitnih cijevi i cementira do vrha. Nakon toga se kolona zaštitnih cijevi perforira u području najpropusnijeg dijela odabrane formacije (Sl. 2). Ukoliko je otpadni fluid jako korozivan, donji dio kolone zaštitnih cijevi, koji se nalazi u području zone odlaganja, treba biti izrađen od legura otpornih na koroziju kao što su nehrđajući čelik ili monel.

Kanal bušotine se može ostaviti otvorenim kada je zona odlaganja dobro konsolidirani pješčenjak ili kavernozna karbonatna formacija (Sl. 1). Kolona zaštitnih cijevi ugrađuje se do vrha utisne formacije i cementira do površine. Nakon toga se nastavlja bušenje kroz odabranu formaciju do njenog dna. Opremanje metodom otvorenog kanala koristi se i u slučaju utiskivanja korozivnih otpadnih fluida, jer proizvodi korozije kolone zaštitnih cijevi mogu čepiti utisnu formaciju. Zbog korozije može doći i do drobljenja cementnog kamena te punjenja kanala s krhotinama čime se smanjuje djelotvornost utiskivanja otpadnog fluida.

Treći tip opremanja utisne bušotine odnosi se na šljunčani zasip koji se koristi u nekonsolidiranim pijescima radi sprečavanja punjenja pijeskom donje sekcije kolone zaštitnih cijevi ili tubinga, što bi za posljedicu imalo ograničeno protjecanje otpadnog fluida.

Ponekad se otpadni fluid utiskuje direktno kroz kolonu zaštitnih cijevi, što nije preporučljivo za slučaj utiskivanja korozivnog otpada. Kolona zaštitnih cijevi kroz koju se utiskuje najbolje se štiti na način da se u nju ugradi tubing. Najpopularniji materijal za izradu tubinga je stakleno vlakno – smola (fiber glass-epoxy) zbog visoke otpornosti na korozivne medije i male težine (Gaurina-Međimurec et al., 1998).

Konstrukcija bušotine kod utiskivanja kroz prstenasti prostor

Utiskivanje fluida odvija se kroz prstenasti prostor između uvedne i slijedeće ugrađene (proizvodna ili međukolona) kolone zaštitnih cijevi, koji u ovom slučaju nije cementiran (Sl. 4). Uvodna kolona se cementira do površine radi zaštite zona pitke vode. Dubina ugradnje uvedne kolone može varirati od oko 90 do 600 m.

U bušotinama u koje nije ugrađena međukolona zaštitnih cijevi, fluid se protiskuje kroz prostor ispod uvedne kolone i iznad vrha cementnog kamena koji štiti proizvodnu kolonu i dalje utiskuje u zone najmanjeg otpora odabrane formacije (Sl. 4-A). Obično su zone najmanjeg otpora neproizvodni pijesci malog slojnog tlaka (Gaurina-Međimurec et al., 1998).

U bušotinama s ugrađenom međukolonom i proizvodnim lajnerom međukolona (tehnička kolona) zaštitnih cijevi cementira se samo od dna do podine utisne formacije tako da postoji otvoreni interval ispod Pete uvedne kolone zaštitnih cijevi do vrha cementa (Sl. 4-B). Otpadni fluid protiskuje se kroz prostor između uvedne kolone i međukolone u sloj za odlaganje.

Utjecaj zahvata na okoliš

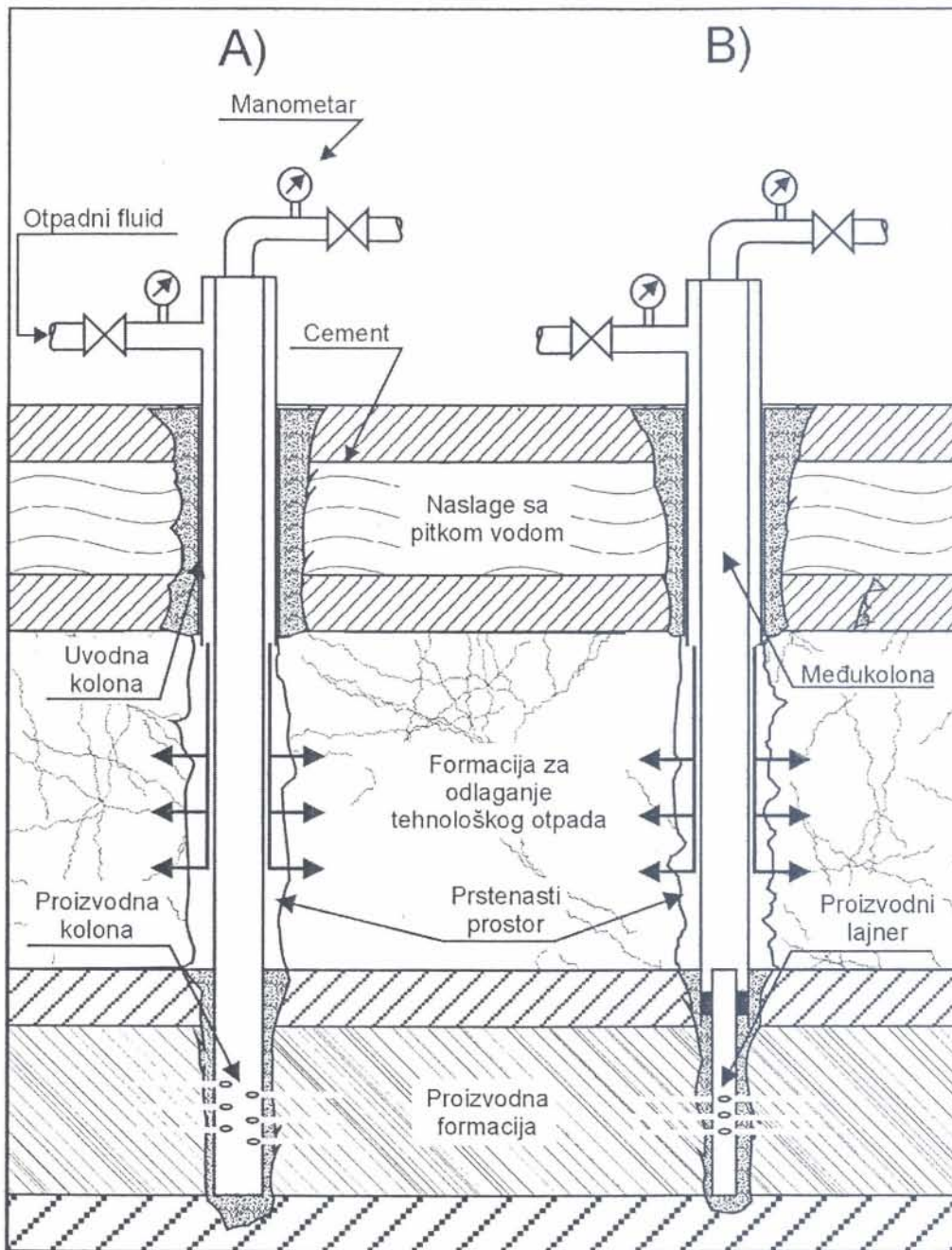
Utiskivanje tehnološkog otpada i utisna bušotina kao objekt za odlaganje tehnološkog otpada predstavljaju zahvat u okoliš pri čemu je zahvat u okoliš svako trajno ili privremeno djelovanje čovjeka koje može narušiti ekološku stabilnost (sposobnost okoliša da prihvati promjene prouzročene vanjskim utjecajem i da zadrži svoja prirodna svojstva) ili biološku raznolikost okoliša (sveukupnost živih organizama, koja obuhvaća raznolikost unutar vrsta, među vrstama i ekosustavima na određenom području) ili na drugi način može nepovoljno utjecati na okoliš.

Pravilno izvedene utisne bušotine predstavljaju u potpunosti zatvoreni sustav transporta kaša/fluida, koji je obratnog toka nego kod pridobivanja ugljikovodika. Upravo hermetičnost procesa uzrokuje činjenicu da kod normalnog rada nema utjecaja na okoliš. Potencijalno zagađivanje okoliša predstavljaju moguća propuštanja koja se mogu javljati u intervalu od neznatnih ispuštanja tehnološkog fluida do nekontrolirane erupcije iz bušotine kod akcidenta. Zbog toga je primarni zadatak sa stanovišta zaštite okoliša izbjeći stvaranje vertikalnih fraktura i protjecanje otpadnih i/ili slojnih fluida prema površini, te zadržati postojeću cjelovitost i hermetičnost prstenastog prostora kanala bušotine.

Pri zahvatu utiskivanja tehnoloških fluida u duboke bušotine izuzetno je bitno da ne postoji hidraulička veza između slojeva u koje se predviđa utiskivanje otpadnih fluida sa vodonosnim naslagama. Osnovni zahtjev sa stanovišta očuvanja okoliša je dugotrajno zatvaranje utisnutih otpadnih kaša/fluida unutar odabranih naslaga.

Osnovne geološke studije i kriterij za odabir lokacije bušotine u pravilu su dovoljni za eliminaciju opasnosti od odlaganja otpadnih tvari u neadekvatne formacije iz kojih bi moglo doći do izbijanja otpadne vode i migracije u slojeve bliske površini koji sadrže zalihe pitke vode a nalaze se u blizini postrojenja za odlaganje. U SAD-u se zbog smanjenja opasnosti od zagađenja pitke vode otpadnim tvarima posebno za bušotine I kategorije zahtijeva da budu na odgovarajućoj udaljenosti od vodonosnika pitke vode.

Tlak i koncentracija otpadnih tvari dva su osnovna pokretačka mehanizma koja pogoduju migraciji otpadnih tvari, a imaju maksimalne vrijednosti u neposrednoj blizini utisnih bušotina. Stoga će do migracije otpadnih tvari najvjerojatnije doći iz utisne bušotine, ili na samom obodu kanala bušotine s vanjske strane kolone zaštitnih cijevi. Takva pojava značila bi prekid rada bušotine. Nastojanja kojima se žele izbjeći te pojave usmjerena su prema konstrukciji bušotine. Također, pridaje se pažnja stalnom praćenju tlaka na ušću prstenastog prostora bušotine i periodičnim ispitivanjima mehaničke postojanosti kolone zaštitnih cijevi, cementnog kamena, tubinga i brtvi pakera ispitivanjem pod povećanim tlakom, te drugim tehnikama snimanja i bilježenja radnih parametara bušotine.



Sl. 4. Konstrukcija bušotina kod utiskivanja kroz prstenasti prostor
Fig. 4. Disposal well completion for annular injection

Slijedeći potencijalan put za migraciju otpadnih tvari u podzemne zalihe pitke vode su nepravilno izvedene ili napuštene bušotine do kojih može migrirati utisnuti otpad. U SAD-u tijekom procesa izdavanja odobrenja za odlaganje opasnih otpadnih tvari, potrebno je identificirati sve bušotine koje mogu poslužiti kao provodnici za migraciju otpadnih tvari izvan dozvoljene zone odlaganja. Potrebno je odmah izolirati sve bušotine koje predstavljaju potencijalnu opasnost za okoliš.

Posljednji način migracije fluida izvan dozvoljene zone utiskivanja je kroz pukotine u izolatorskim stijenama smještenim iznad zone utiskivanja. Da bi se

utvrdila svojstva ovih stijena i njihova sposobnost za izoliranje zone odlaganja, potrebno je pribaviti podatke o njihovim fizičko-mehaničkim svojstvima postupkom jezgrovanja i pripadajućim analizama, ispitivanjem bušotine, karotažnim mjerenjima i u nekim slučajevima geofizičkim istraživanjima – refleksijskom seizmikom. Također, potrebno je ocijeniti litološke i mineraloške karakteristike, horizontalnu i vertikalnu propusnost i debljinu, eventualno postojanje rasjeda i poprečno prostiranje ovih slojeva. Primarne i sekundarne pukotine također se smatraju potencijalnim provodnicima za tok utisnutih otpadnih tvari izvan dozvoljene zone odlaganja.

Najučinkovitija metoda za ispitivanje geološke prikladnosti graničnih i izolacijskih slojeva s obzirom na in situ pukotinska svojstva je posebna vrsta ispitivanja u bušotinama: ispitivanje naprezanja in situ.

Ispitivanje naprezanja in situ

Raspodjela naprezanja u stijeni in situ od primarnog je utjecaja na njenu razlomljenost i glavni je faktor koji kontrolira iniciranje, širenje i orijentaciju umjetno izazvanih pukotina u podzemlju (Keckler, 1991). Da li će se neposredno priležeće naslage uz zonu odlaganja ponašati kao zapreka daljnjem širenju pukotina ovisi o razlici u naprezanjima in situ, pukotinskoj otpornosti, žilavosti, propusnosti i vezivu na prijelazu između formacija. Eksperimenti pokazuju da su razlike u naprezanju između slojeva svojstvo od najvećeg značaja za veličinu i rast pukotina u vertikalnom smjeru.

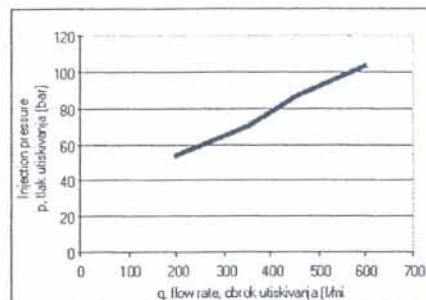
Mjerenjem naprezanja in situ u zoni utiskivanja kao i u graničnim slojevima na lokacijama utisnih bušotina moguće je na osnovi dobivenih podataka izračunati dozvoljene tlakove utiskivanja i projektirati primjereni postupak stimulacije, što će spriječiti stvaranje vertikalnih kanalića koji bi mogli poslužiti za migraciju otpadnih tvari izvan zone odlaganja. U SAD – u se također dobivenim podacima mogu potkrijepiti izvještaji u kojima se daje prikaz o pridržavanju važećim propisima relevantnim za utisne bušotine namijenjene odlaganju opasnog otpada.

Naprezanje in situ može se najtočnije odrediti analizom podataka o kretanju tlaka prikupljenim tijekom ispitivanja kontroliranim utiskivanjem, pri kojem se izolirani dio formacije hidraulički frakturira ili se dovodi do otvaranja primarnih pukotina. Prilikom istraživanja stanja naprezanja in situ, korisno je pratiti; rast hidraulički stvorenih mikro-pukotina i minipukotina, količine povratnog toka utisnutog fluida, zatvaranje pukotina i rezultate ispitivanja bušotine postupnim povećanjem volumena utiskivanog obroka. Za provođenje ispitivanja potreban je sklop dvostrukih pakera, pribor za zatvaranje bušotine i manometri za praćenje tlaka u bušotini. Postupak obuhvaća uzastopno povećanje i smanjenje tlaka u bušotini na izoliranom dijelu kanala bušotine. Prikupljeni podaci potom se analiziraju kako bi se utvrdio trenutak hidrauličkog loma naslaga i početak procesa širenja i procesa zatvaranja pukotina. Interpretacijom dobivenih podataka moguće je odrediti svojstva stijena i stanje naprezanja.

Test primanja

Ovim jednostavnim i djelotvornom testom moguće je utvrditi relevantne parametre neophodne za vrednovanje volumena, odnosno količine tehnološkog otpada koju je moguće utisnuti, te da li odabrana formacija prihvaća utiski-vani fluid uz frakturiranje ili bez frakturiranja. Ispitivanja su neophodna jer omogućuju precizno projektiranje postupaka odlaganja tehnološkog otpada utiskivanjem. Analiza prikupljenih podataka obročnog

utiskivanja izvodi se na osnovi dobivene krivulje tlaka utiskivanja stabiliziranog obroka. Tada je moguće interpretirati tlak loma formacije iz točke infleksije koja odgovara smanjenju nagiba. Isto tako, registriranje tlakova na dnu bušotine daje točniju sliku o tlaku frakturiranja.



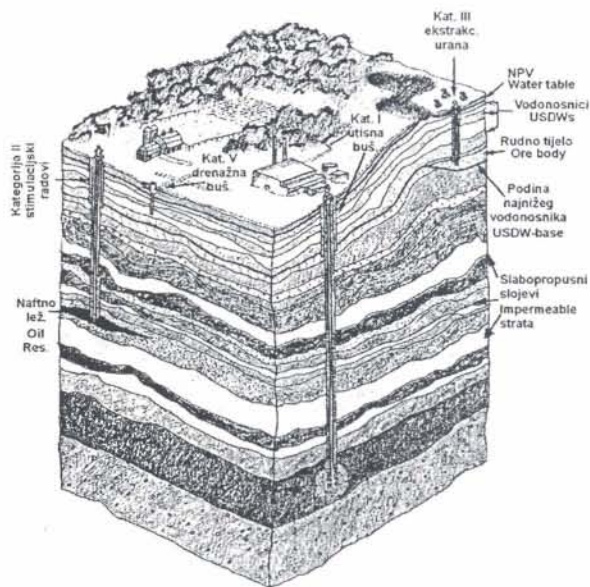
Sl. 5. Dijagram probe primanja (p-q) za bušotinu Dinjevac-1
Fig. 5. Injectivity test diagram (p-q) for the Dinjevac-1 well

Prema tome, svrha ovih ispitivanja je utvrđivanje maksimalno dopuštenog tlaka utiskivanja na ušću bušotine. Stoga je često najpogodnije izravno mjerenje tlaka na površini tijekom utiskivanja te stalno mjerenje gustoće fluida uz izjednačeni viskozitet fluida. U tom slučaju, hidrostatički tlak i otpori protjecanju uslijed trenja već su uračunati pa se rezultati ispitivanja mogu izravno rabiti za određivanje maksimalno dopuštenog tlaka na ušću bušotine. Ako postoje značajne razlike u gustoći i viskozitetu između fluida s kojim se je obavljalo ispitivanje i onoga koji će se utiskivati, otpori protjecanju uslijed trenja i hidrostatički tlak moraju biti usklađeni. Zbog toga test primanja treba obavljati s fluidom koji će se utiskivati. Ako se raspolaže i podatkom o ustaljenom tlaku uz točan podatak o količini (obroku) utiskivanja, može se trenutnom analizom više-obročnog tlaka utiskivanja, procijeniti tlak loma formacije (Omrčen et al., 2001).

Usklađenost zbrinjavanja tehnološkog otpada utiskivanjem u podzemlje sa zakonskom regulativom

U razvijenim industrijskim zemljama provedena je kategorizacija utisnih bušotina i to stoga, kako bi se olakšalo donošenje relevantne zakonske regulative koja omogućuje kontrolu utiskivanja otpada u podzemlje. U SAD-u, donošenjem zakona o zaštiti pitke vode (The Safe Drinking Water Act), utemeljen je program kontrole utiskivanja u podzemlje (Underground Injection Control). Implementacija ovog programa omogućila je kategorizaciju utisnih bušotina prema vrsti utiskivanog fluida, dubini utiskivanja i bušačoj opremi. Prva kategorija bušotina uključuje sve bušotine čija je namjena utiskivanje opasnog i inertnog otpada u izoliranu geološku formaciju ispod najnižeg akvifera. U drugu kat. spadaju sve bušotine za utiskivanje slojne vode i ostalih fluida povezanih sa proizvodnjom nafte i plina. Kategorija III podrazumijeva utiskivanje fluida radi

pridobivanja mineralnih sirovina, a kat. IV odnosi se na utiskivanje radioaktivnog otpada. Kategorija V uključuje sve utisne bušotine koje ne spadaju u kategorije od I-IV. Prema tome, konstrukcija i opremanje utisne bušotine prilagođeno je njenoj namjeni, odnosno kategoriji. Slika 6 prikazuje pojedine kategorije bušotina u odnosu na podzemne zalihe pitke vode.



Sl. 6. Kategorije utisnih bušotina u odnosu na vodonosne formacije
Fig. 6. Injection well relationship to USDWs

U Republici Hrvatskoj za sada ne postoji službena kategorizacija utisnih bušotina. To još više otežava donošenje adekvatnih zakona i propisa potrebnih za komercijalizaciju procesa odlaganja tehnološkog otpada utiskivanjem u podzemlje.

Zaključak

Tehnologija utiskivanja čiji je razvitak započeo 20-tih godina prošlog stoljeća danas je usavršena do te mjere da omogućuje ne samo zbrinjavanje tekuće komponente tehnološkog otpada, već je moguće trajno zbrinuti i njegovu krutu fazu, kao i neke vrste radioaktivnih otpada.

Prednosti zbrinjavanja tehnološkog otpada utiskivanjem u podzemlje u odnosu na površinske metode odlaganja otpada su: glavna ulaganja i operativni troškovi su manji, manji je prostor potreban za postavljanje površinske opreme, sezonske varijacije temperature imaju manji utjecaj na sustav i potrebna je minimalna kemijska obrada utiskivanog otpada.

Nadzor, odnosno praćenje svih aktivnosti pri utiskivanju tehnološkog otpada sastavni je dio opisane tehnologije i potrebno ga je neprekidno provoditi. Kontinuirano praćenje tlakova utiskivanja, količina i tipa utiskivanog otpada, periodične provjere ugrađene opreme i sl. osigurati će pouzdanost i kvalitetu procesa zbrinjavanja otpada i ukloniti mogućnost narušavanja ekološke ravnoteže.

Kako bi se gore spomenuto moglo i ostvariti, neophodno je donošenje relevantne zakonske regulative. U stvaranju zakona i zakonskih propisa svakako bi glavnu riječ trebala imati struka.

Zbrinjavanjem tehnološkog otpada ne samo iz naftnog gospodarstva nego i iz drugih industrijskih grana utiskivanjem u geološki pogodne formacije sigurno se i trajno zbrinjava tehnološki otpad, čime se u potpunosti ostvaruju temeljna načela zaštite okoliša.

Primljeno: 26.09.2002.

Prihvaćeno: 26.10.2002.

LITERATURA

- Bruno, M.S., Bilak, R.A., Dusseault, M.B., Rothenburg, L. (1995): Economic Disposal of Solid Oil Field Wastes Through Slurry Fracture Injection. SPE 29646, Presented at the Western Regional Meeting, 313-320 pp., Bakersfield, California.
- Bruno, M.S., Dusseault, M.B. (2002): Geomechanical Analysis of Pressure Limits for Thin Bedded Salt Caverns. Solution Mining Research Institute, Spring 2002 Technical Meeting Banff, Alberta, Canada.
- Bruno, M.S. and Nakagawa, F.M. (1991): Pore Pressure Influence on Tensile Fracture Propagation in Sedimentary Rock. Int. J. Rock Mech. & Min. Sci., 28, 261-273 pp.
- Donaldson, E.C., Johansen, R.T. (1970): The Application of Petroleum Engineering Science and Technology to Subsurface Disposal of Liquid Industrial Wastes. SPE 3025, Presented at the 45th Annual Fall Meeting of the Society of Petroleum Engineers of AIME, Houston, Texas.
- Dusseault, M.B., Davidson, B.C., and Santamarina, J.C. (1996): Potential for salt solution cavern placement of engineered radioactive wastes. Proc. Int. Conf. of Deep Geological Disposal of Radioactive Waste, Canadian Nuclear Society, Vol. 6, 31-40 pp., Winnipeg.
- Dusseault, M.B., Simmons, J.V. (1982): Injection-induced stress and fracture orientation changes. Can. Geotech. J., 19, 483-493 pp., Toronto.
- Gaurina-Medimurec, N., Mayer, D., Dragičević, I., Krištafor, Z., Matanović, D., Muvrin, B., Lažnjak, J. (1998): Study on Environment Impacts when Injecting Process Waste in the Kal-6 Well. Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering, 95 pp., Zagreb.
- Gaurina-Medimurec, N., Krištafor, Z., Matanović, D. (1998): Subsurface Injection of Drilling Fluid Waste. Presented at Energetic and Process plants Conference, Dubrovnik.
- Gaurina-Medimurec, N., Krištafor, Z., Matanović, D., Kulenović, I., Gospić-Miočević, D. (1999): Subsurface disposal of technological waste – present and future in Croatia. Nafta, 50, 279-283, Zagreb.
- Jahic, N. and W.M.G.T. van den Brock (1999): Disposal of high-level radioactive waste in deep boreholes in salt. SPE 3025, Presented at Symposium on Waste Management, Tucson, Arizona.
- Keckler, K. P. (1991): UIC No-migration Petition Demonstration. BP Chemicals, Inc., 238 pp., Lima.
- Omrčen, B., Lončarić, B., Brkić, V. (2001): Waste Disposal by Injection Into Deep Wells. ETCE2001/-17093, Presented at 23rd ASME Energy Sources Technology Conference and Exposition, Houston, Texas.
- Veil, J., Elcock D., Raivel, M., Caudle, D., Ayers C. R. Jr., Grunewald, B. (1996): Disposal of Nonhazardous Oil Field Wastes into Salt Caverns. Presented at the international Conference on Health, Safety & Environment, New Orleans, Louisiana.
- *****Patent Cooperation Treaty -PCT- (1997): Subterranean Disposal of Wastes. PCT/GB95/01543.
- *****Zakon o otpadu. N.N. br. 34/95.

On-line baze podataka

Toxic release inventory (TRI) (1999): <http://www.epa.gov>