

Michał BODZEK^{1,2)}, Barbara TOMASZEWSKA^{3,4)}

¹⁾INSTYTUT PODSTAW INŻYNIERII ŚRODOWISKA POLSKIEJ AKADEMII NAUK,

2) WYDZIAŁ INŻYNIERII ŚRODOWISKA I ENERGETYKI,
POLITECHNIKA ŚLĄSKA,

³⁾INSTYTUT GOSPODARKI SUROWCAMI MINERALNYMI I ENERGIĄ
POLSKIEJ AKADEMII NAUK,

⁴⁾WYDZIAŁ GEOLOGII, GEOFIZYKI I OCHRONY ŚRODOWISKA),
AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE, AGH

ODSALANIE WÓD GEOTERMALNYCH

DESALINATION OF GEOTHERMAL WATERS

The paper presents the results of studies related to the desalination of geothermal water from GT-1 well (TDS=2.56 g/dm³, boron concentration 8.98 mg/dm³) using reverse osmosis process. Integrated pilot installation combines iron removal process, ultrafiltration and two independent stages of reverse osmosis connected in series.

The studies have shown that desalination of geothermal water allows to obtain high quality permeate to be used as a technological water (e.g. filling and replenishing the loss of cooling and heating water) and for other purposes, or even as drinking water. The removal rate of 98-99% was obtained in relation to the major inorganic components, 94% for SiO₂ and 92% for fluoride. Similar results were also achieved for microbiological indicators. Low removal rate for boron (48%) was obtained at pH=5 and high (96 - 97%) for water with pH 10 – 11. The rejection rate of the tritium, radon (²²²Rn), uranium (²³⁸U, ²³⁴U) and radium (²²⁶Ra, ²²⁴Ra) isotopes ranged from 70.7% to 99.6%. In terms of total α and β activity, the average rejection rates amounted to 89.9% and 85.4%, respectively. The contents of the tested nuclides in desalinated water do not exceed the standards for drinking water.

Scaling prediction showed that at a temperature of 30 °C and for neutral-pH, there were good conditions for the precipitation of aragonite, barite, calcite, chalcedony, dolomite, hydroxyapatite and quartz on the reverse osmosis membranes. Adjusting the pH of the water to ca. 5 by treating it with HCl had a positive effect on the desalination process. On the basis of a morphological evaluation of sediments in the electron scanning microscope image and through the analysis of the chemical composition of the sediments crystallized on the membrane, silicates (SiO₂) and aluminosilicates (Al₂SiO₅) as well as barite (BaSO₄) and copper sulphate (CuSO₄) and other crystalline structures were found.

1. Wprowadzenie

Zbyt intensywne wyczerpywanie zasobów wody słodkiej w porównaniu do stopnia ich odnawialności, stałe pogarszanie jakości wód podziemnych i powierzchniowych oraz zmiany klimatyczne obserwowane w ostatnich latach sprawiają, że dostęp do wód, które mogą być surowcem do produkcji wody na potrzeby przemysłowe i komunalne, staje się ograniczony [1].

W ostatniej dekadzie obserwuje się dążenie większości państw świata, a w szczególności krajów członkowskich Unii Europejskiej, do zrównoważonego rozwoju gospodarczego, w którym cele ekonomiczne są zharmonizowane z ochroną środowiska przyrodniczego i zasobów naturalnych między innymi poprzez wykorzystanie odnawialnych źródeł energii [2]. Poszukiwanie, rozpoznawanie i wydobywanie wód termalnych cieszy się w Polsce coraz większym zainteresowaniem, jako przyjaznego dla środowiska źródła energii odnawialnej [3-5]. Eksploatowane wody termalne wykorzystywane są głównie do celów grzewczych, rekreacyjnych i balneoterapii [4,6,7].

„Woda termalna”, jest wodą podziemną, która na ujęciu posiada temperaturę nie mniejszą niż 20°C. Wydajność eksploatacyjna pojedynczego ujęcia wynosi od kilkunastu do kilkuset m³/h [2]. Eksploatowane obecnie na terenie Polski wody termalne podzielono na cztery grupy [3-5].

- wody słodkie o mineralizacji <1 g/dm³,
- słonawe nisko zmineralizowane 1,6-9 g/dm³,
- solanki nisko zmineralizowane 22-58 g/dm³,
- solanki wysoko zmineralizowane 70-136 g/dm³.

Gospodarowanie wydobytej i schłodzonej wody termalnej wiąże się z koniecznością właściwej i bezpiecznej dla środowiska ich utylizacji, przy uwzględnieniu aspektów ekonomicznych, a praktyczne wdrożenie określonych rozwiązań często napotyka na ograniczenia geologiczne, środowiskowe i prawne [8]. Jedną metod utylizacji wykorzystanych wód termalnych jest wtłaczanie do górotworu, uznawane za najbardziej optymalny pod względem hydrodynamicznym i środowiskowym sposób utylizacji schłodzonych wód. Zapewnia odnawialność zasobów i stabilność parametrów złożowych. Jednakże cel ten można osiągnąć pod warunkiem udostępnienia do celów chłonnych skał o jak najwyższych wartościach podstawowych parametrów hydrogeologicznych (porowatość, przepuszczalność). Inną metodą utylizacji ochłodzonych wód jest ich rzut do cieków powierzchniowych. Powoduje to często problemy związane z ochroną środowiska, ze względu na podwyższone zasolenie oraz występowanie mikroelementów, m.in. boru, baru, strontu, fluorków, bromków i metali ciężkich.

Te przesłanki były podstawą przeprowadzenia badań mających na celu rozpoznanie możliwości wykorzystania i zagospodarowania schłodzonych wód geotermalnych z wykorzystaniem procesu odsalania za pomocą technik membranowych [6,7,9]. Woda odsolona otrzymana z wód geotermalnych może stanowić wodę użytkową, natomiast otrzymany koncentrat/sól cenny produkt o znaczeniu balneologicznym i gospodarczym [3]. Jako woda użytkowa może to być woda przeznaczona do spożycia przez ludzi jak również woda technologiczna przeznaczona na przykład dla uzupełnienia strat w systemie ciepłowniczym, co pozwoliłoby z jednej strony na pełniejsze ich wykorzystanie, z drugiej strony na ograniczenie kosztów związanych z pozyskaniem wód powierzchniowych lub podziemnych dla tego celu [10-12].

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań odsalania wód geotermalnych z ujęcia Bańska GT-1, położonego w miejscowości Bańska Nizna, na terenie Laboratorium Geotermalnego IGSMiE PAN. Ujęcie wody wchodzi w skład systemu ciepłowniczego PEC Geotermia Podhalańska S.A. w Zakopanem [12].

2. Metodyka

2.1 Charakterystyka wody geotermalnej

Do badań wytypowano wodę termalną wydobywaną z otworów niecki podhalańskiej (Bańska GT-1), która według klasyfikacji Altowskiego-Szwieca zalicza się do typu $\text{SO}_4\text{-Cl-Na-Ca}$ [14]. Maksymalna wydajność eksploatacyjna otworu wynosi $120 \text{ m}^3/\text{h}$ i pozwala na uzyskanie wody o temperaturze 82°C . Ich mineralizacja w okresie realizacji badań wahała się od $2,15$ do $2,90 \text{ g}/\text{dm}^3$. Są to wody twarde, zawierające około $660 \text{ mg CaCO}_3/\text{dm}^3$, posiadają odczyn od słabo kwaśnego do obojętnego, podwyższoną zawartość boru ($8,98 \text{ mg}/\text{dm}^3$), strontu ($6,0 \text{ mg}/\text{dm}^3$), fluorków ($2,6 \text{ mg}/\text{dm}^3$), arsenu ($0,026 \text{ mg}/\text{dm}^3$), krzemionki ($42,73 \text{ mg}/\text{dm}^3$) i żelaza (od $3,89 \text{ mg}/\text{dm}^3$). Po schłodzeniu do temperatury 30°C , woda zawiera rozpuszczone gazy CO_2 , H_2S i N_2 i posiada odczyn w zakresie pH $4,5\text{-}5,0$, który po odgazowaniu zwiększa się do wartości pH $6,73\text{-}7,80$.

Odgazowana woda z ujęcia GT-1 kierowana była do stacji odsalania w zamkniętym systemie, bezpośrednio po schłodzeniu na wymiennikach ciepła. Chwilowe natężenie przepływu wody termalnej zasilającej system odsalania wynosiło ok. $4\text{-}5 \text{ m}^3/\text{h}$ (średnio $2,4 \text{ m}^3/\text{h}$).

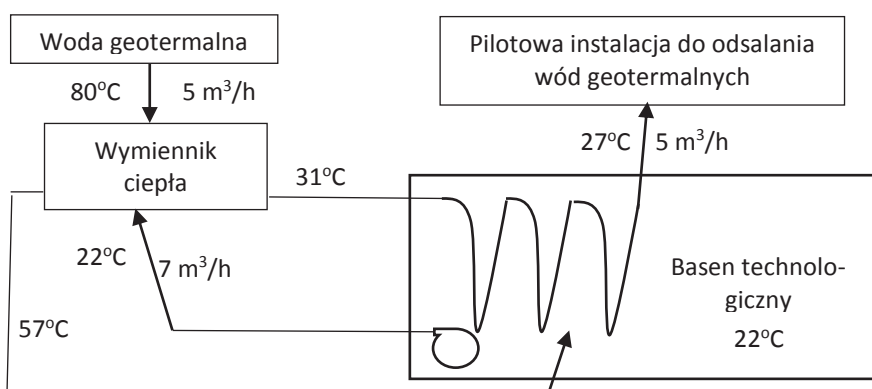
2.2 Instalacja membranowa

Pilotowa instalacja badawcza składała się ze wstępnego przygotowania wody, właściwego odsalania i uzdatniania końcowego.

Wstępne przygotowanie wody obejmowało obniżenie temperatury, odgazowanie, filtrację mechaniczną, system odżelaziania i dwa moduły ultrafiltracyjne z membranami hydrofilowymi, kapilarnymi z polieterosulfonu UFC M5 (X-Flow) o łącznej powierzchni filtracji 80 m^2 . Graniczna masa molowa membran wynosiła 20 kDa , eksploatacyjny zakres pH $2\text{-}12$, maksymalna temperatura 80°C i ciśnienie operacyjne $0,3 \text{ MPa}$.

Temperatura wody zasilającej instalację odsalania powinna być niższa niż 35°C , ze względu na wrażliwość na oddziaływanie wysokiej temperatury stacji odżelaziania, membran ultrafiltracyjnych i membran do odwróconej osmozy. Z drugiej strony, odsalanie wód o wyższej temperaturze jest bardziej efektywne w porównaniu do odsalania wód o niższej temperaturze, z uwagi na mniejszą lepkość wody. Ponadto niska temperatura wody powoduje wzrost aktywności gazów, a przez to tworzenie poduszki gazowej w systemie odżelaziania. Na rys. 1 przedstawiono schemat zastosowanego zamkniętego systemu chłodzenia wody termalnej o strumieniu $5 \text{ m}^3/\text{h}$ i temperaturze 80°C .

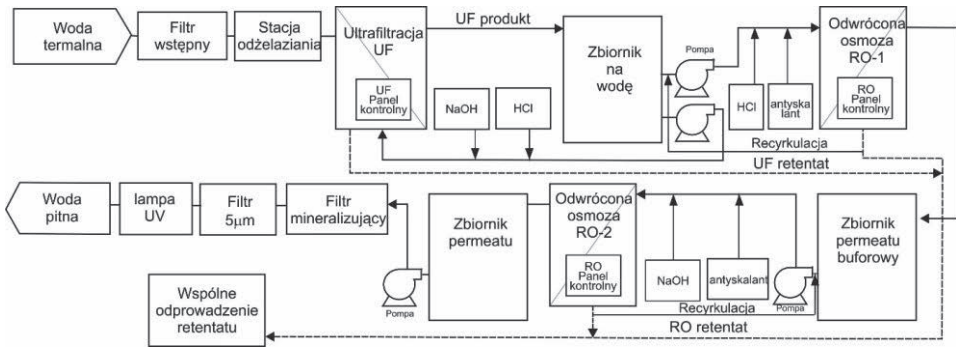
Woda z otworu geotermalnego kierowana jest na płytowy wymiennik ciepła o mocy 285 kW, zasilany z drugiej strony wodą technologiczną pobieraną z basenu technologicznego o wymiarach 25 m × 50 m [14]. Ochłodzona woda do temperatury 31°C kierowana jest dodatkowo na węzownicę ułożoną na dnie basenu technologicznego. Po odfiltrowaniu większych zanieczyszczeń, woda przepływa współprądowo pod ciśnieniem przez złoża katalityczne, na którym zatrzymane są wytrącone wodorotlenki żelaza. Przelfiltrowana i odzielona woda zasila moduł ultrafiltracyjny (UF) (rys.2) [14,15]. Membrany UF mają za zadanie usunięcie z wody mikrozawiesin (< 0,03 μm), koloidów, bakterii i wirusów. Zamknięty system obiegu wody pozwala na wykorzystanie ciśnienia wód termalnych do zasilania instalacji odsalania. W celu ustabilizowania ciśnienia wody zasilającej konieczne było odgazowanie wody, poprzez zastosowanie odpowiedniego degazatora z zaworem. Filtr mechaniczny, stacja odżelaziania oraz moduł ultrafiltracyjny mają za zadanie przygotowanie ochłodzonej wody geotermalnej (surowej) tak, by maksymalnie zabezpieczyć membrany osmotyczne przed *foulingiem* i *skalingiem*.



Rys. 1. Schemat systemu chłodzenia wody termalnej na potrzeby pilotowej instalacji odsalania
Fig. 1. Diagram of the geothermal water cooling for the purposes of the pilot desalination facility

Jako najwłaściwszy sposób odsalania do badań pilotowych przyjęto dwustopniowy system odwróconej osmozy o wydajności 1 m³ wody odsolonej na godzinę (rys. 2). Przed pierwszym stopniem RO znajduje się zbiornik pośredni wody po UF, pompa wody płuczącej moduły UF, oraz pompa zasilająca stację odwróconej osmozy (RO). System odwróconej osmozy składa się ze stacji RO pierwszego stopnia (RO-1) z układem dozowania niezbędnych odczynników chemicznych, zbiornika pośredniego permeatu z RO-1, pompy zasilającej RO, zestawu dozującego do korekty pH, stacji odwróconej osmozy drugiego stopnia (RO-2) z układem dozowania niezbędnych odczynników chemicznych, zbiornika pośredniego permeatu z RO-2, pompy wody odsolonej, mineralizatora oraz lampy UV wraz z filtrem.

Stacja odwróconej osmozy wyposażona została w moduły ciśnieniowe z poliamidowymi cienkowarstwowymi kompozytowymi membranami DOW FILMTEC BW30HR-440i. Membrany te przeznaczone są do odsalania wód słonawych, o podwyższonej zawartości krzemionki oraz boru i mogą być wykorzystywane do produkcji wody do picia. Specyfikacja producenta membran przedstawiono w tabeli 1. Na pierwszym stopniu systemu odwróconej osmozy (RO-1) zabudowano dwa moduły filtracyjne, a na stopniu drugim (RO-2) jeden. W każdym module znajdowała się jedna membrana BWRO o powierzchni 41 m². Zastosowanie dwustopniowego systemu odsalania, podyktowane było trudnościami jakie napotyka się przy usuwaniu jonów boru z wód. Jak wykazały dotychczasowe badania, w procesach membranowych warunkiem wysokiej retencji boru jest odpowiednio wysoki odczyn nadawy (pH ok. 10-11) [16,17].



Rys. 2. Schemat technologiczny pilotowej instalacji odsalania wód termalnych
Fig. 2. Pilot installation of thermal water desalination

Tabela. 1. Specyfikacja producenta membrany DOW FILMTEC BW30HR-440i
 Table. 1. Manufacturer's specifications of the DOW FILMTEC BW30HR-440i membrane

Rodzaj membrany	Poliamidowa kompozytowa (thin-film composite)
Powierzchnia czynna (m ²)	41
Maksymalne ciśnienie (bar)	41
Maksymalny spadek ciśnienia (bar)	1,0
Maksymalna temperatura eksploatacji (°C)	45
Maksymalna temperatura ciągłej eksploatacji przy pH powyżej 10 (°C)	35
Zakres pH, eksploatacja ciągła	2-11
Zakres pH, krótkotrwałe mycie (30 min.)	1-13
Maksymalny strumień nadawy (m ³ /h)	19
Maksymalny Silt Density Index (SDI) nadawy	5
Minimalna retencja soli (%)*	99,4
Retencja SiO ₂ (%)*	99,9
Retencja boru (%)*	83

*Pomiar retencji był prowadzony w następujących warunkach: 2,000 mg/dm³ NaCl, 15,5 bar, 25°C, pH 7 i 15% odzysk permeatu

Instalacja wyposażona została w układ sterowania poszczególnymi procesami i automatykę zapewniającą synchronizację pracy poszczególnych elementów systemu. Dodatkowo, ze względu na badawczy charakter układu, w określonych punktach instalacji zamontowane zostały mierniki umożliwiające rejestrację podstawowych parametrów hydraulicznych i jakościowych wody: ciśnienia, temperatury i przewodności elektrolitycznej właściwej. Instalacja za każdym urządzeniem technologicznym została wyposażona w specjalne króćce przystosowane do poboru próbek wód i koncentratu do fizykochemicznych badań.

2.3 Metodyka uzdatniania/odszalania wód

W celu zoptymalizowania procesu uzdatniania/odszalania wód termalnych z badanego ujęcia GT-1, w pierwszej kolejności zrealizowano krótkotrwałe testy obejmujące badania stopnia odzysku permeatu oraz poziomu retencji jonów boru i innych wskaźników zanieczyszczeń. Testy te prowadzono przez 11 godzin pod stałym ciśnieniem 1,1 MPa przy kwaśnym odczynie wody zasilającej moduł RO-1 i zasadowym odczynie zasilającym moduł RO-2. Oba stopnie odwróconej osmozy pracowały niezależnie i były połączone szeregowo, przy czym moduł RO-2 był zasilany permeatem z modułu RO-1.

Test długotrwały dla wody z otworu GT-1, zrealizowano w skali półtechnicznej (przy wydajności ok. 1 m³/h wody odsolonej) przez okres 8 miesięcy. Filtracji membranowej poddawano wodę o kwaśnym odczynie (pH ok. 5±0,4). Proces realizowano na module RO-1 przy ciśnieniu transmembranowym 1,1 MPa i odzysku ok. 75-78% nadawy. Temperatura filtrowanej wody wynosiła ok. 30°C. Celem obniżenia stężenia boru poniżej dopuszczalnej zawartości dla wód pitnych (1 mg/dm³) odsalanie przeprowadzono dwustopniowo. Odczyn permeatu po RO-1 został skorygowany do poziomu ok. 10±0,5, który był kierowany do dalszej filtracji membranowej na drugim stopniu RO (RO-2), przy ciśnieniu transmembranowym 1,0 MPa. Odsalanie w module RO-2 prowadzono przy odzysku ok. 75% nadawy.

2.4 Ocena efektywności odsalania

Charakterystykę pracy systemu membranowego, a zasadniczo efektywność membrany, definiują dwa parametry przepuszczalność (strumień permeatu), które określa wydajność membrany, oraz selektywność, która charakteryzuje zdolność membrany do separacji.

Strumień permeatu określa objętość, masę lub liczbę moli substancji, która przechodzi przez jednostkową powierzchnię membrany w jednostce czasu i wyraża się najczęściej za pomocą m³/m²·s, lub dm³/m²·d, kg/m²·h.

Własności separacyjne membran w środowisku wodnym podaje się za pomocą współczynnika retencji (R) kluczowego składnika:

$$R = \frac{C_n - C_p}{C_n} = 1 - \frac{C_p}{C_n}$$

Ocenę jakości wody zasilającej i odsolonej dokonywano poprzez stały pomiar „online” niestabilnych parametrów fizycznych wody: temperatury i przewodnictwa elektrolitycznego właściwego. Pomiaru odczynu dokonywano metodą elektrometryczną bezpośrednio po pobraniu próbki wody z instalacji. Oznaczenia składników nieorganicznych wykonano w laboratorium akredytowanym (PCA-AB 1050), metodą spektroskopii masowej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS). Stężenie jonów chlorkowych oraz zasadowość wody określono metodą miareczkową, zgodnie z akredytowanymi procedurami badawczymi, natomiast fluor oznaczano metodą spektrofotometryczną (Cary UV-vis).

Badania mikrobiologiczne zrealizowano w laboratorium akredytowanym (PCA-AB 595). Zawartości ogólnej liczby mikroorganizmów w temp. 22°C po 68 godzinach przeprowadzono, zgodnie z PN-EN ISO 6222:2004, liczbę bakterii grupy coli i liczbę *Escherichia coli*, zgodnie z akredytowanymi procedurami badawczymi.

Pomiary całkowitych aktywności nuklidów α i β promieniotwórczych oraz stężenia izotopów radonu (^{222}Rn), uranu (^{238}U , ^{234}U) i radu (^{226}Ra , ^{228}Ra) wykonano w Zakładzie Fizyki Środowiska Wydziału Fizyki i Informatyki Stosowanej, Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie przy użyciu spektrometrów alfa z detektorem półprzewodnikowym ALPHA SPECTROMETER MODEL 740I i alfa/beta z ciekłym scyntylatorem WALLAC GUARDIAN 1414 LIQUID SCINTILLATION COUNTER. W tym samym laboratorium oznaczono zawartość trytu w badanych wodach, metodą ciekłych scyntylatorów, spektrometrem PACKARD MODEL 2500 P TR/AB po uprzednim elektrolitycznym wzbogaceniu próby [18].

Tendencja do tworzenia węglanu wapnia w wodzie została obliczona przy użyciu indeksu nasycenia Langeliera (LSI) i indeksu stabilności Ryznara (RSI). LSI i RSI są to modele równowagowe i podają stopień nasycenia wody względem CaCO_3 [9]. Wskaźnik nasycenia (SI) roztworu obliczono również za pomocą programu Phreeqc Interactive 2.17.4799 (PHREEQCI) przy użyciu Phreeqc i Wateq4f bazy danych minerałów [9].

Skład mineralny produktów *foulingu* i *skalingu* został określony metodą dyfrakcji promieni rentgenowskich (XRD) stosując dyfraktometr Philips X'pert APD, lampy Cu i monochromatora grafitowego. Analiza została przeprowadzona w zakresie kąta 5-602 θ . Do przetwarzania danych dyfrakcji było używane oprogramowanie Philips X'Pert i ClayLab ver. 1.0. Identyfikację faz mineralnych zostało oparte na bazie danych PCPDFWIN ver. 1.30. Morfologia i skład chemiczny głównych składników mineralnych, osadzonych na powierzchni membrany, zostały określone za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM). Używano mikroskopu SEM FEI Qanta 250 FEG wyposażonego dodatkowo w system analizy składu chemicznego opartego na spektroskopii dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego — EDS EDAX.

3. Metodyka

3.1 Efektywność wstępnego przygotowania wody

Zastosowany system odżelaziania, w którym woda pod ciśnieniem ok. 0,3–0,5 MPa przepływa przez warstwę złoża katalitycznego (typu MTM), pozwolił na obniżenie stężenia żelaza z ok. 4 mg/dm³ (dopuszczalne stężenie w wodach przeznaczonych do spożycia przez ludzi wynosi 0,2 mg/dm³) do 0,013–0,021 mg/dm³ (retencja 99%) (tabela 2). Złoże było regularnie płukane celem usunięcia wytrąconych, utlenionych form żelaza i regenerowane w stałych odstępach czasu, przy zastosowaniu nadmanganianu potasu (KMnO_4). Przefiltrowana z większych zanieczyszczeń i odżelaziona woda zasilala moduł ultrafiltracyjny (UF). Przewodnictwo elektrolityczne i twardość oraz zawartość glinu wody po UF uległy obniżeniu odpowiednio o ok. 10% i 30%–60%. Jest to korzystny efekt, gdyż niektóre związki nieorganiczne, przede wszystkim glinu, krzemu i żelaza, często odkładają się na powierzchni membrany i/lub w porach, ograniczając jej przepuszczalność. W procesie wstępnego oczyszczania wody nie stwierdzono zmiany stężenia krzemionki, ponieważ w wodach termalnych 99% SiO_2 występuje w formie kwasu ortokrzemowego H_4SiO_4 , a nie w formie koloidalnej [5,7].

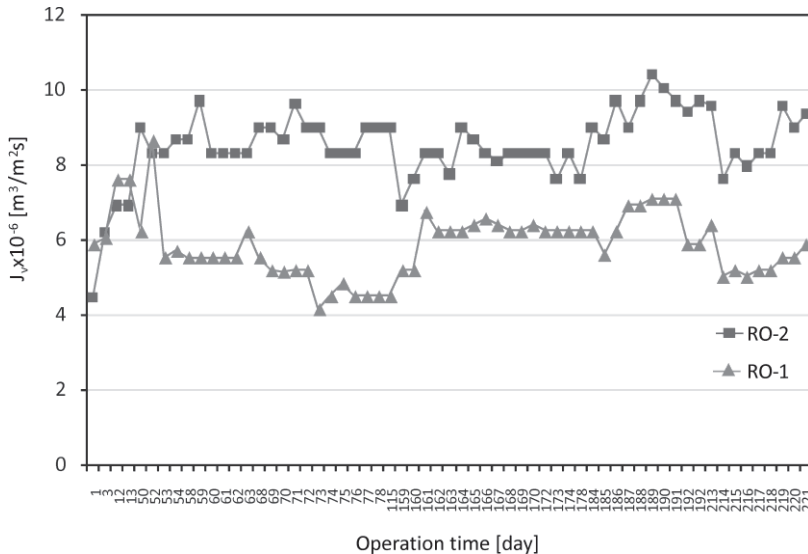
Woda wykazuje przesylenie względem albitu, chalcedonu i kwarcu, co może skutkować wytrącaniem osadów na membranach. Membrany UF regenerowane są w określonych odstępach czasu metodą płukania wstecznego, którego celem jest usuwanie osadów z powierzchni membrany.

Wskaźnik SDI zmierzony w wodzie termalnej wynosił ok. 5, a po wstępnym uzdatnieniu wody spadł do ok. 2–2,8 (średnio 2,4). Ten pozytywny efekt miał istotne znaczenie dla ochrony powierzchni membran RO przed *foulingiem*. Wstępnie uzdatniona woda kierowana była do systemu odwróconej osmozy.

3.2 Wydajność procesu

W trakcie testu krótkotrwałego wielkość objętościowego strumienia permeatu (J_v), wynosiła średnio $6,25 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{m}^2\text{s}$ dla RO-1 i $9,03 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{m}^2\text{s}$ dla RO-2.

Podczas ośmiu miesięcy badań wody ze studni GT-1, przepuszczalność membran modułu RO-1 wyniosła średnio $5,25 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{m}^2\text{s}$, przy odzysku permeatu ok. 75–78%. Dla modułu RO-2 pod ciśnieniem transmembranowym 1,0 MPa i odzysku permeatu ok. 75%, średni strumień permeatu kształtował się na poziomie $7,9 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{m}^2\text{s}$ (rys. 3). Wydajność procesu odsalania wód geotermalnych z ujęcia wlotu GT-1, przeprowadzona w skali półtechnicznej, była stabilna. Membrany były przemywane permeatem metodą przemywania wstecznego w regularnych odstępach czasu. Wahanie ciśnienia transmembranowego nie przekraczały 0,1 MPa zarówno dla RO-1 jak i RO-2.



Rys. 3. Zmiany strumienia permeatu (J_v) w czasie odsalania wody geotermalnej
 Fig. 3. Changes of permeate flux (J_v) during geothermal water desalination

3.3 Efektywność odsalania

Jakość wody odsolonej w zakresie składników nieorganicznych już po pierwszym stopniu RO spełniała wymagania stawiane wodom wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Tabela 2), za wyjątkiem boru.

W permeacie po RO-1 uzyskano stosunkowo wysoki współczynnik retencji, dla mianeralizacji 93%, krzemionki 94%, siarczanów 99%, sodu 92%, chlorków 84%, wapnia 95% i magnezu 98% (rys. 4). Przy słabo kwaśnym odczynie surowej wody termalnej selektywność membran nie była wystarczająca w stosunku do boru, którego współczynnik retencji wynosił ok. 50-60%. Efektywne usuwanie boru z wody wymagało korekty pH wody zasilającej RO-2, ponieważ bor może być usunięty tylko w formie jonowej. W zasadowym odczynie wody (pH=10) retencja boru kształtuje się na poziomie 96%, a przy pH = 11 - 97%.

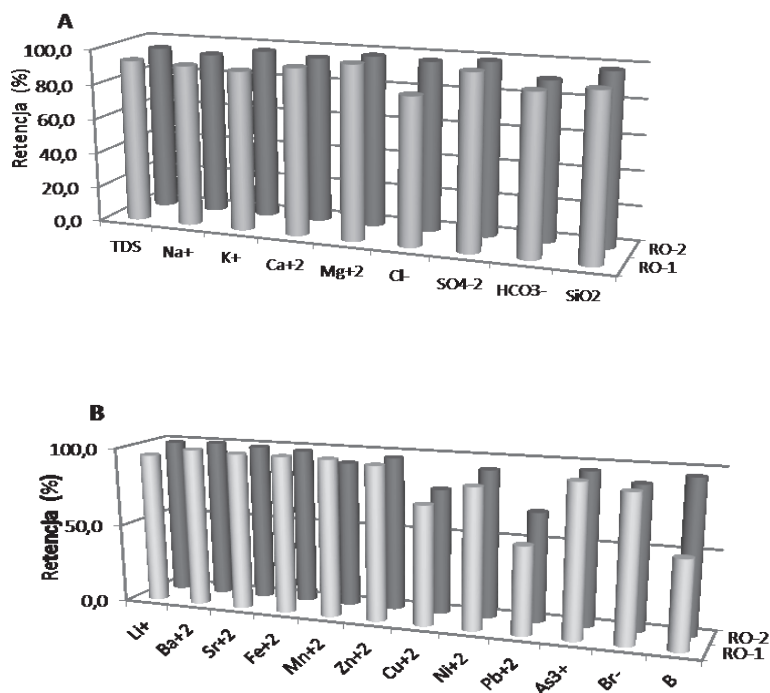
Tabela 2. Właściwości fizyczne i skład chemiczny wody geotermalnej po UF oraz odsalaniu metodą RO
Table. 2. Physical properties and chemical composition of raw geothermal water after UF and desalination with RO method

Parametr	Bańska IG-1	Po UF	Po RO-1	Po RO-2
Mineralizacja, mg/dm ³	2151,0 - 2700,0	2079,0-2632,0	221,0-271,0	200,9-446,4
Na, mg/dm ³	415,1-543,1	401,8-542,9	7,01-38,84	5,23-27,31
K, mg/dm ³	37,44-52,58	36,49-50,93	0,68-4,33	<0,2-1,81
Li, mg/dm ³	0,868-1,327	0,805-1,262	0,006-0,084	0,005-0,033
Be, mg/dm ³	<0,0005-0,0011	<0,0005-0,0001	<0,0005	<0,0005
Ca, mg/dm ³	168,70-198,80	164,1-198,6	0,7-10	<0,10
Mg, mg/dm ³	32,89-41,69	31,74-41,03	0,06-0,67	<0,10
Ba, mg/dm ³	0,037-0,125	0,001-0,121	<0,0005	<0,0005
Sr, mg/dm ³	4,74-9,30	4,74-6,0	0,025-0,066	0,0003-0,006
Fe, mg/dm ³	0,02-4,85	0,002-0,013	0,009-0,0013	<0,001
Mn, mg/dm ³	<0,005-0,12	0,002-0,05	<0,001-0,003	<0,001
Ag, mg/dm ³	0,001 - 0,0066	0,00002-0,0004	0,00002-0,00013	<0,0002
Zn, mg/dm ³	<0,001-0,066	<0,001-0,005	<0,001-0,003	<0,001
Cu, mg/dm ³	0,0014-0,017	0,0014-0,005	0,00009-0,00067	0,00055-0,002
Ni, mg/dm ³	<0,001-0,039	<0,001-0,034-	<0,001	<0,001
Co, mg/dm ³	0,00016-0,002	0,00016-0,00072	0,00001-0,00002	0,00001-0,00002
Pb, mg/dm ³	<0,0005-0,0021	<0,0005-0,0020	0,0002-0,00096	0,0001-0,0005

Hg, mg/dm ³	0,00002-0,0063	0,00002-0,00014	0,00002-0,00013	<0,00002
Cd, mg/dm ³	<0,0002	<0,00002-0,0002	<0,00001	<0,00001
Se, mg/dm ³	<0,002-0,03	0,001-0,02	0,001-0,002	<0,001-0,001
Sb, mg/dm ³	0,00023-0,0009	0,0002-0,00019	0,00002-0,00004	<0,00002
Al, mg/dm ³	<0,01-0,02	<0,005-0,005	<0,005-0,005	<0,005-0,005
Cr, mg/dm ³	0,0002-0,055	<0,00002-0,042	<0,00002-0,007	0,00002-0,002
Mo, mg/dm ³	<0,0002-0,0024	<0,0002-0,0014	<0,0003	<0,0003
V, mg/dm ³	<0,00002-0,005	<0,00002-0,005	<0,00002-0,003	0,00002-0,0006
Zr, mg/dm ³	0,0001-0,0012-	0,0001-0,0008	<0,0002-0,0001	0,0002-0,0001
Ti, mg/dm ³	<0,005-0,04	<0,005-0,03	<0,005	<0,005
As, mg/dm ³	<0,005-0,03	<0,005-0,019	0,00003-0,009	0,00002-0,0001
Tl, mg/dm ³	<0,0005-0,0015	<0,0005-0,0012	<0,0001	<0,0001
W, mg/dm ³	<0,0003-0,0057	<0,0003	<0,0003	<0,0003
F, mg/dm ³	<0,01-2,6	<0,01-2,6	-	0,137
Cl, mg/dm ³	325,0-556,6	320-556	3,4-78,7	5,8-13,4
Br, mg/dm ³	0,36-0,86	0,38-0,86	0,052	<0,004-0,004
I, mg/dm ³	0,003-0,73	0,003-0,7	<0,02-0,08	<0,004
SO ₄ , mg/L	749,6-987,38	665-917,9	2,5-15,05	0,3-6,4
HCO ₃ , mg/dm ³	219,0-406,7	265,0-358,0	<0,5-65,5	7-115,3
CO ₃ , mg/dm ³	<0,5	<0,5	<0,05	<0,5-42,8
NO ₂ , mg/dm ³	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003
NO ₃ , mg/dm ³	<0,5-3,9	<0,5-3,0	<0,5	<0,5
PO ₄ , mg/dm ³	0,104-0,353	0,01-0,24	<0,00061-0,4	<0,00061-0,09
B, mg/dm ³	6,83-9,45	6,8-9,5	3,65-6,88	0,16-0,44
SiO ₂ , mg/dm ³	33,86-67,87	31,11-65,9	0,4-3,4	0-0,2

Na rys. 4 przedstawiono współczynniki retencji mineralizacji, głównych składników wody i krzemionki (rys. 4a) oraz mikroelementów (rys. 4b). Widoczny, stosunkowo niski stopień retencji względem miedzi (75% dla RO-1 i 79% dla RO-2) oraz względem ołowiu (55% dla RO-1 i 69% dla RO-2) wynika z bardzo niskiego stężenia obu pierwiastków w wodzie surowej, odpowiednio dla miedzi 0,0047 mg/dm³ i dla ołowiu 0,00094 mg/dm³.

W Tabeli 3 przedstawiono wyniki badań mikrobiologicznych odsolonej wody z GT-1, w zakresie niezbędnych wskaźników bakteriologicznych, określonych rozporządzeniem Ministra Zdrowia z 2007 i 2010 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi [19]. We wszystkich próbkach wód nie stwierdzono występowania bakterii grupy coli, w tym również *Escherichia coli*. Dopuszczalna ogólna liczba mikroorganizmów w temperaturze $22\pm 2^{\circ}\text{C}$, po 68 ± 4 h wynosi według obowiązujących uregulowań prawnych 100 jtk/1ml. W badanych wodach stwierdzono: 9 jednostek w odsolonej wodzie z ujęcia GT-1. Wyniki badań potwierdziły wysoką czystość mikrobiologiczną odsolonych wód termalnych.



Rys. 4. Współczynnik retencji kluczowych składników wody: A - makroskładników; B - mikro-składników po RO-1 and RO-2

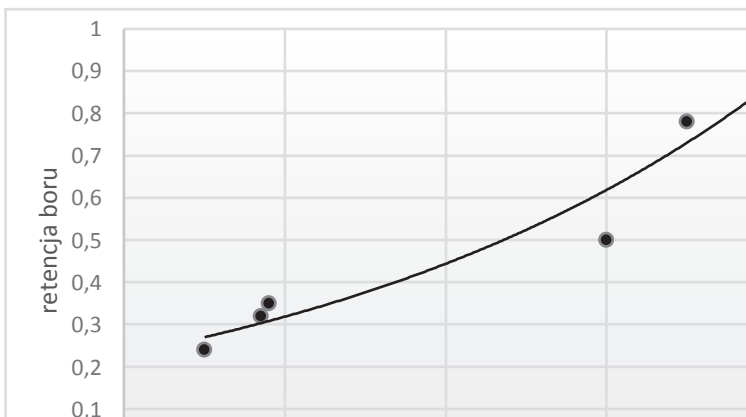
Fig. 4. Retention coefficients for key compounds: A - macro-elements and B - microelements after RO-1 and RO-2

Tabela 3. Wyniki badań mikrobiologicznych wód odsolonych
 Table 3. Results of microbiological analysis of desalted waters

Parametr	GT-1	Dopuszczalna zawartość wg RMZ
Liczba bakterii grupy coli [jtk/100 ml]	0	0
Liczba Escherichia coli [jtk/100 ml]	0	0
Ogólna liczba mikroorganizmów w temp 22±2°C po 68±4 h	9	100

3.4 Problem usuwania boru

Badania usuwania boru w funkcji pH nadawy i stopnia odzysku permeatu wykazały zależność współczynnika retencji od stężenia boru w wodzie termalnej [5]. Zawartość boru, po module RO-1, zostało obniżone średnio z 8,295 do 3,65-6,88 mg/dm³, a retencja wyniosła 48%, natomiast stężenie boru w wodzie po RO-2 wynosiło 0,16-0,44 mg/dm³. Maksymalna zawartość boru w wodach do picia, według uregulowań krajowych, wynosi 1,0 mg/dm³ [19] i jest zgodna z dyrektywą 98/83/EC z dnia 3 listopada 1998 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi [20]. W celu osiągnięcia takiego poziomu zawartości boru wymagany jest 2-stopniowy system odsalania metodą RO przy zastosowanym w badaniach module membranowym. W celu zoptymalizowania procesu usuwania boru przeprowadzono badania retencji boru w procesie RO pod stałym ciśnieniem 1,1 MPa i zmiennym odczynie wody surowej począwszy od pH 3 do 11 (rys. 5). Najwyższe współczynniki retencji wynoszące 96 i 97% uzyskano dla wartości pH odpowiednio 10 i 11. Modelowanie termodynamiczne stanu surowych wód geotermalnych (Bańska IG-1) wykazały również, że przy obojętnym odczynie wody, 98% boru występuje jako niezdysoncjowany kwas borowy (H₃BO₃), a pozostałe 2% to jony metaborowe H₂BO₃⁻ i fluorki boru. Po skorygowaniu odczynu do lekko kwaśnego (pH 5-6), kwas borowy staje się dominującą formą boru w wodzie (99,98%). Odwrotnie przy pH większym niż 10, główną formą boru jest anion metaborowy H₂BO₃⁻ (95,53%).



Rys. 4. Retencja boru jako funkcja odczynu wody surowej
 Fig. 4. Boron retention ratios as a function of feed pH

Należy ponadto dodać, że za dawkę bezpieczną dla człowieka uznaje się 0,16 mg boru na 1 kg masy ciała (WHO, 1998 2008). Wykorzystując nowe dane i oceny wykonane w USA, Komitet do spraw jakości wód pitnych przy WHO (The Drinking Water Quality Committee), w 2009 r. zarekomendował korektę stężeń boru w wodach do picia do 2,4 mg/dm³. Nowe wytyczne (Revised Guideline Value and Summary Statement) mają zostać opublikowane w IV edycji Guidelines for Drinking-water Quality. W nawiązaniu do tego, w kolejnych latach prawdopodobnie ulegnie zmianie dyrektywa 98/83/EC oraz krajowe standardy jakości wód do picia. Odsalanie wód (o zawartości boru ok. 10 mg/dm³) do wskazanego poziomu byłoby efektywne przy korekcie pH do 8, przed drugim stopniem RO. Wiązałoby się to ze znacznym ograniczeniem zużycia sody kaustycznej. Z kolei odsalanie wód zawierających bor w stężeniu ok. 4,5 mg/dm³ byłoby efektywne już w jednostopniowym systemie odsalania [16,17].

3.5 Zawartość radionuklidów

Ocena możliwości wykorzystania odsolonych wód termalnych przeznaczonych do spożycia przez ludzi, wymaga określenia, poza omówionymi wcześniej wskaźnikami nieorganicznymi i mikrobiologicznymi, również wskaźników radiologicznych.

Stwierdzono, że poziom aktywności α w wodach geotermalnych z ujęcia Bańska GT-1 kształtuje się na poziomie 620 mBq/dm³. Zawartość izotopów uranu ²³⁸U i ²³⁴U, wynosi odpowiednio 3,7±0,3 mBq/dm³ i 5,9±0,3 mBq/dm³, a izotopów radu ²²⁶Ra i ²²⁸Ra odpowiednio 514±60 mBq/dm³ i 157±55 mBq/dm³. Badania wykazały obecność β -promieniotwórczego ²²⁸Ra (pochodzącego z szeregu ²³²Th) oraz α -promieniotwórczego ²²⁶Ra (z szeregu ²³⁸U) (Tabela 4). Całkowita aktywność β wody z analizowanego ujęcia wynosi 1,150±340 mBq/dm³ [18]. Badania stężenia trytu, w granicach dokładności pomiarów było zbliżone do zera, co oznacza, że wody te pochodzą z infiltracji sprzed 1952 r., tj. sprzed rozpoczęcia prób z bronią termojądrową w atmosferze i nie stanowią żadnego zagrożenia radiologicznego dla potencjalnych konsumentów [18].

Tabela 4. Całkowita aktywność α i β oraz roczna dawka efektywna oraz stężenie izotopów trytu, uranu i radu w wodach geotermalnych i w wodzie odsolonej (niepewności oznaczania na poziomie ufności 0,95)
Table 4. Gross α activity, gross β activity, annual effective dose equivalent and contents of tritium, uranium and radium isotopes in the geothermal water and in product water (with 95% confidence limits indicated)

Opis	Bańska IG-1	Po RO-2	Normy	
Tryt, TU/L	0,0±0,4	0,0 ± 0,3	100 Bq/L (850 TU/L)	
Całkowita aktywność α , mBq/L	620±150	≤50	500 ³⁾	
Całkowita aktywność β , mBq/L	1,150±340	≤100	1 000 ³⁾	
Stężenie izotopów uranu, mBq/L	²³⁸ U	3,7±0,3	≤0,50	10,000 ³⁾
	²³⁴ U	5,9±0,3	≤0,50	1 000 ³⁾
Stężenie izotopów radu, mBq/L	²²⁶ Ra	514±60	≤2,0	1 000 ³⁾
	²²⁸ Ra	157±55	≤10,0	100 ³⁾
Roczna dawka efektywna, mSv/rok ¹⁾	0,37	0,028	0,1 ²⁾	

¹⁾ Roczna dawka efektywna dla dorosłych którzy dziennie spożywają wodę w ilości średnio ok. 2 litry;

²⁾ stężenie dopuszczalne na podstawie [21], ³⁾ stężenie dopuszczalne na podstawie [19]

Zgodnie z normami krajowymi [19] oraz wytycznymi dyrektywy UE [20] dopuszczalna dawka radionuklidów w wodzie do picia wynosi 0,1 mSv. Szacunek ten wyraźnie nie uwzględnia trytu, potasu ^{40}K , radonu i produktów ich rozpadu. Dawka 1 Sv jest równoważna absorpcji 1 dżula (1 J) energii na 1 kg masy ciała, w odniesieniu do rodzaju promieniowania i biorąc pod uwagę fakt, że różne izotopy mają różną trwałość w organizmie człowieka i tym samym powodować mogą różne efekty biologiczne [18]. Dopuszczalne dawki promieniowania jonizującego na organizm człowieka są zróżnicowane w zależności od rodzaju izotopu i wieku konsumenta (tabela 5) [22]. Izotopy radu mają większy wpływ na grupy wiekowe <1 roku i 12 – 17 lat w porównaniu do innych grup wiekowych, co jest związane z intensywnym wzrostem tkanek kości w tych latach.

Tabela. 5. Dopuszczalne dawki (mSv/Bq) czterech głównych izotopów uranu i radu w odniesieniu do grup wiekowych [22]

Table. 5. Committed unit doses (mSv/Bq) of four key isotopes, uranium and radium by age group [22]

Radionuklidy	Grupa wiekowa					
	<1	1–2	2–7	7–12	12–17	>17
^{238}U	$3,4 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$8,0 \cdot 10^{-5}$	$6,8 \cdot 10^{-5}$	$6,7 \cdot 10^{-5}$	$4,5 \cdot 10^{-5}$
^{234}U	$3,7 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$8,8 \cdot 10^{-5}$	$7,4 \cdot 10^{-5}$	$7,4 \cdot 10^{-5}$	$4,9 \cdot 10^{-5}$
^{226}Ra	$4,7 \cdot 10^{-3}$	$9,6 \cdot 10^{-4}$	$6,2 \cdot 10^{-4}$	$8,0 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$
^{228}Ra	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$5,7 \cdot 10^{-3}$	$3,4 \cdot 10^{-3}$	$3,9 \cdot 10^{-3}$	$5,3 \cdot 10^{-3}$	$6,9 \cdot 10^{-4}$

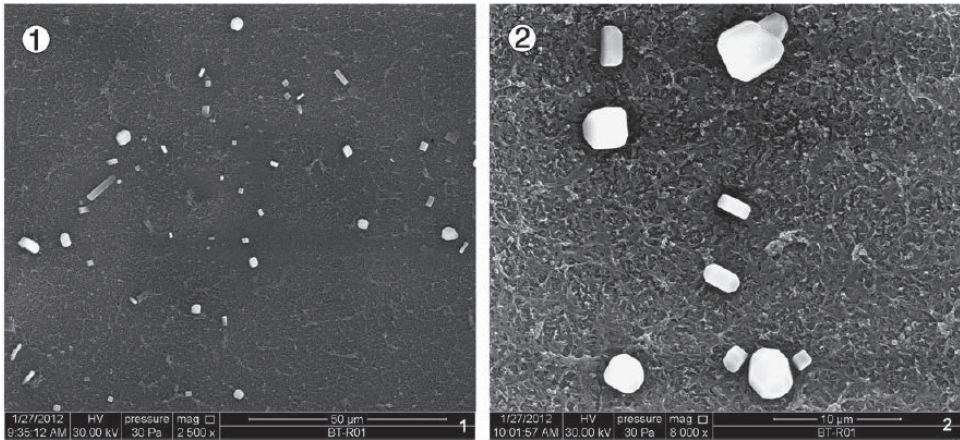
Efektywność systemu odsalania w odniesieniu do naturalnych radionuklidów została oceniona dla wody z drugiego etapu RO. Zgodnie z krajowymi normami wody do picia [19] radiologiczne badania jakości wody obejmują tryt i całkowitą dopuszczalną dawkę (z wyłączeniem trytu, potasu ^{40}K , radonu i jego produktów rozpadu). Jak pokazano w tabeli 4, zawartość badanych nuklidów w wodzie odsolonej nie narusza standardów dla wód do picia i jest niższe niż dla wody surowej. Współczynnik retencji wyniósł od 70,7 do 99,6% [18]. Najwyższą retencję, wynoszącą 96,6% uzyskano dla izotopu ^{226}Ra , natomiast dla izotopu ^{228}Ra - 93,6%. Efektywność retencji ^{238}U i ^{234}U jest również wysoka i wynosi ponad 91%. Całkowite aktywności α i β w permeacie są zbyt niskie, aby je obliczyć. Zakładając, że aktywności α i β radionuklidów poniżej dolnej granicy wykrywalności są równe tej granicy, retencja brutto aktywności wynosiła odpowiednio 91,9% i 91,3%. Roczne dawki efektywne pomiaru naturalnej promieniotwórczości wody obliczone dla grupy ludzi dorosłych (>17 lat) są znacznie niższe od poziomu (0,1 mSv). Natomiast dla surowych wód geotermalnych są większe niż dopuszczalny poziom (0,1 mSv). Na podstawie zmierzonych w odsolonej wodzie aktywności izotopów ^{238}U , ^{234}U , ^{226}Ra i ^{228}Ra , dawka roczna od tych izotopów w odniesieniu do osób powyżej 17 roku życia wyniesie: 0,028 mSv/rok, stanowiąc 28% dawki dopuszczalnej [22].

3.6 Fouling i skaling membran

W procesach odsalania wód, w wyniku polaryzacji stężeniowej następuje wzrost stężenia substancji rozpuszczonej w pobliżu membrany, a po przekroczeniu termodynamicznego iloczynu rozpuszczalności, osady soli trudno rozpuszczalnych wytrącają się na powierzchni membrany, tworząc skaling. Scaling wpływa w sposób bezpośredni na żywotność membran, wydajność procesu odsalania i koszty eksploatacyjne, stąd prognozowanie i zapobieganie wytrącaniu osadów w systemach membranowych stanowi jeden z kluczowych problemów eksploatacyjnych. Odgrywa też ważną rolę w odsalaniu wód geotermalnych. Wody geotermalne często wykazują wysoką twardość węglanową oraz podwyższoną zawartość krzemionki, siarczanów, strontu, baru i in. Podwyższona temperatura tych wód sprzyja szczególnie powstawaniu osadów węglanowych, ale również szczególnie trudno rozpuszczalnej krzemionki i siarczaniu baru [7].

Prognoza *scalingu* przeprowadzona z wykorzystaniem modelowania geochemicznego (PHREEQC) wykazała, iż w temperaturze 30°C i przy neutralnym pH wody z ujęcia GT-1 charakteryzowały się dobrymi warunkami do wytrącania, na membranach do RO, aragonitu (SI=0,25), barytu (SI=0,82), kalcytu (SI=0,39), chalcedonitu (SI=0,38), dolomitu (SI=0,45), hydroksyapatytu (SI=1,39) i kwarcu (SI=0,79) [9]. W celu zapobieżenia temu zjawisku w badaniach zastosowano substancję kompleksującą jony dwuwartościowe (antyskalant), będącą mieszaniną kwasu fosforowego (Hydrex M09) oraz dodatkowo dozowano kwas solny do pH = 5. Modelowanie termodynamiczne stanu geochemicznego wody po usunięciu żelaza, ultrafiltracji i po regulacji pH do wartości 5 wykazały skłonność do wytrącania osadów krzemionki (SI=0,6-0,7) i barytu (SI=0,6), natomiast znikła tendencja do wytrącania węglanów. Korekta pH przed drugim stopniem RO sprawiła, że ponownie pojawiła się możliwość wytrącenia aragonitu (SI=1,32), kalcytu (SI=1,46) i dolomitu (SI=1,7) i to większym stopniu niż dla wody surowej [9]. Należy jednak zwrócić uwagę, że proces wytrącania po RO-1 może wystąpić w mniejszą skalę, ponieważ woda wprowadzana do etapu RO-2 jest już w dużej mierze odsolona. Przed etapem RO-1 woda zawierała ok. 185,9 mg Ca/dm³ i 37,5 mg Mg/dm³ i posiadała całkowitą twardość ok. 645 mg CaCO₃/dm³. Permeat po RO-1, podawany do RO-2, zawierał odpowiednio ok. 10 mg Ca/ dm³ i 0,18 mg Mg/dm³, a całkowita twardość nie przekraczała 4 mg CaCO₃/dm³. Gdy roztwór jest bardziej nasycony w odniesieniu do węglanu wapnia i dolomitu ze względu na jego wysokie pH, ilość osadów, które mogą potencjalnie wytrącić się z wody jest znacznie niższa.

Wyniki badań membran, po 8 miesiącach odsalania wody geotermalnej wykazały niewielką liczbę rozproszonych osadów (rys.6), co sugeruje dobrą żywotność membran w tego rodzaju zastosowaniach [9].

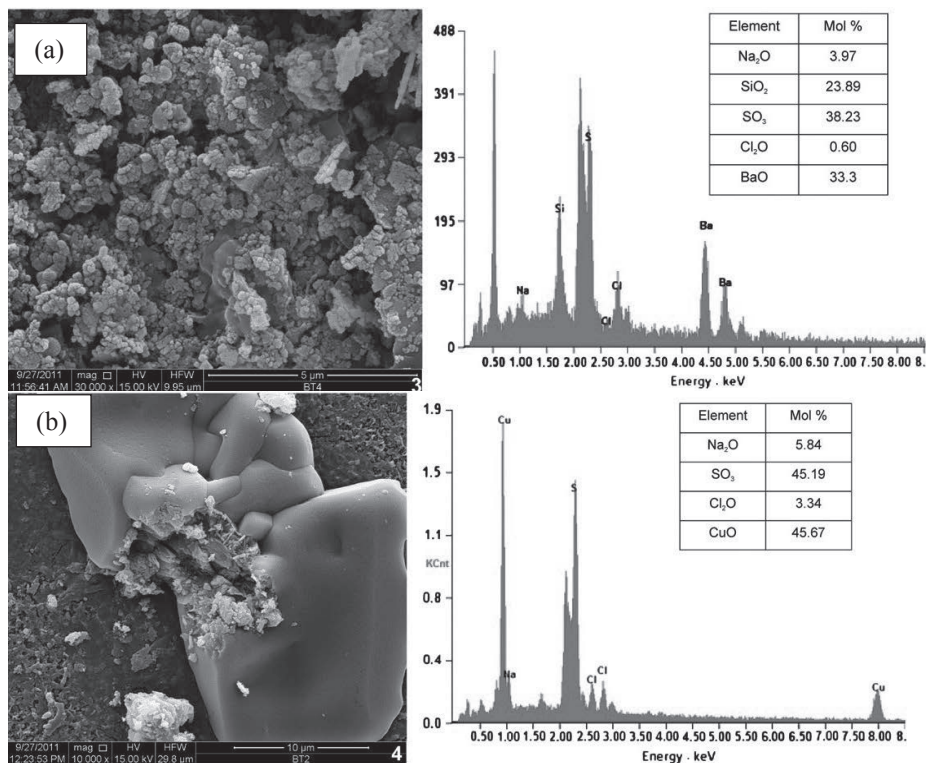


Rys. 6. Zdjęcia powierzchni membran SEM po 8 miesiącach odsalania wody geotermalnej z ujęcia GT-1 i modułu RO-1. Obraz po prawej stronie przedstawia tą samą membranę pod większym powiększeniem.

Fig. 6. SEM images of the BWRO membrane surface after an eight-month period of geothermal water desalination coming from the RO-1 module. The image on the right is similar to that on the left but with greater magnification.

Zaobserwowano znaczne zróżnicowanie składu mineralnego substancji utworzonych na membranie i ich nierównomierne, mozaikowe rozłożenie. Osady występowały na poszczególnych powierzchniach modułu spiralnego, również na siatce rozdzielającej membranę. Większość ziaren posiadała wielkość do kilku do maksymalnie 30 µm. Skupienia osadów zwykle wykazywały charakter niejednorodny. Były to substancje wtórne zaabsorbowane na poszczególnych warstwach membrany oraz wytrącone z resztek wody pozostałej na membranie, a głównym minerałem (98%) jest halit.

Na podstawie oceny morfologicznej osadów w obrazie SEM i ich składu chemicznego wydzielić można wyraźnie krzemiany, głównie kwarc (SiO_2) i glinokrzemiany (Al_2SiO_5), struktury krystaliczne barytu (BaSO_4) oraz siarczanu miedzi (CuSO_4) (rys.7) [9]. Stwierdzono również osady fosforanu wapnia (prawdopodobnie apatytu, $\text{Ca}_5[(\text{Cl},\text{OH})(\text{PO}_4)_3]$), w którym część chloru mogła zostać podstawiona przez brom, o czym może świadczyć powinowactwo geochemiczne obu pierwiastków. Lokalnie rozpoznano również celestyn (SrSO_4) i stroncjant (SrCO_3). Fazy stałe, które wtórnie wykryły z resztek wody pozostałej na membranie to głównie halit (NaCl) i bezpostaciowa krzemionka SiO_2 . Nie stwierdzono osadów węglanu wapnia. Całkowitą ilość osadu można ocenić na niespełna 1% powierzchni membrany, w tym 98% stanowiły wtórne kryształy czystego halitu.

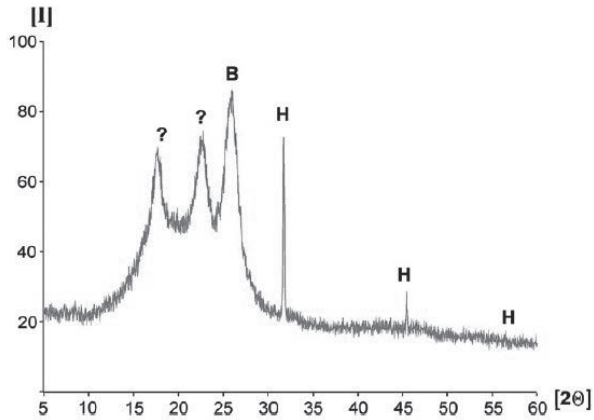


Rys. 7. Zdjęcia SEM-EDS powierzchni membrany RO, przedstawiające utworzone kryształy (a) BaSO₄ (baryt) oraz CuSO₄ (b).

Fig. 7. SEM-EDS images of the RO membrane surface, revealing the formation of (a) BaSO₄ (barite) and CuSO₄ (b) scales.

Na dyfraktogramie XRD zidentyfikowano minerały wtórne halitu i barytu oraz dwa bardzo szerokie, pojedyncze refleksy z podniesionym tłem co wskazuje na niski stopień uporządkowania struktury (rys.8). Mała liczba refleksów nie pozwala na identyfikację tych faz. Nie można wykluczyć że są to rozpoznane w obrazie SEM związki fosforu (apatyt).

Największą ilość osadów stwierdzono na początkowym odcinku pierwszego modułu RO-1. W tej części modułu stwierdzono niewielkie kryształy o pokroju ostrokrawędziowym (gips) i białe plamki mineralne - siarczanu baru (baryt). Trudno dokonać precyzyjnej oceny stopnia adsorpcji rozpoznanych pierwiastków. Często w surowej wodzie geotermalnej stężenia mikroelementów takich jak miedź, glin czy chrom występują w stężeniach poniżej granicy oznaczalności. W wyniku odsalania wody geotermalnej o kwaśnym odczynie (pH ok. 5) adsorpcja na membranie RO-1 wynosiła ok. 16% dla jonów baru, ok. 36%, dla chromu, 50% dla miedzi i ok.40% dla fosforanów [9]. Osady utworzone na membranie RO-2, to głównie wtórne fazy stałe strącone z resztek pozostałej wody. Nie zaobserwowano osadów węglanowych.



Rys. 8. Typowe wyniki XRD depozytów utworzonych na membranie RO-1: H—halit, B — baryt, ? — prawdopodobnie fosforany.

Fig. 8. The typical XRD results for the scale deposits formed on the RO-1 membrane: H — halite, B — barite, ? — probably phosphates

3.7 Utylizacja koncentratu

Odsalanie wody, z wykorzystaniem procesów membranowych, termicznych czy też rozwiązań hybrydowych, zawsze generuje powstawanie zarówno czystej wody jak i zatężonego roztworu (koncentrat/retentat). W praktyce odsalania wód morskich, koncentrat odprowadzany jest zwykle z powrotem do morza, natomiast większe utrudnienia występują przy eksploatacji systemów w głębi lądu. Stężenie minerałów i substancji zanieczyszczających w koncentracie z zakładów odsalania wody jest zwykle około 2 – 3 razy wyższe niż w wodzie surowej [23]. Tak więc w dużym stopniu na koszt odsalania wód w głębi lądu wpływa sposób utylizacji koncentratu.

W przypadku odsalania wód geotermalnych, walory koncentratu z odsalania wód geotermalnych, mogą zostać wykorzystane w balneologii lub rekreacji bądź w innych procesach przemysłowych pozwalających na odzysk zatężonych mikroelementów bądź soli. Wody termalne bogate są w potas i mikroelementy, takie jak Li, Sr, B, Br, I oraz krzemionkę. Koncentrat, może znaleźć szerokie zastosowanie, również jako alternatywny produkt o cechach balneologicznych. W przypadku ośrodków rekreacyjnych wykorzystujących wody termalne możliwe jest wzbogacenie oferty, m.in. poprzez wykorzystanie zagęszczonego roztworu w łąkach lub dla zróżnicowania zasolenia wody w nieckach basenowych, poprzez mieszanie go z wodami nisko zmineralizowanymi. Podstawowym czynnikiem warunkującym wskazany kierunek wykorzystania będzie skład chemiczny roztworu, który jest ściśle uwarunkowany składem chemicznym wody poddanej odsalaniu. Występujące w wodach termalnych mikroelementy, takie jak arsen, bar, bor, metale ciężkie i in. mogą ograniczyć te możliwości w określonych przypadkach. Wyniki badań retentatu (tabela 6) uzyskanego w trakcie odsalania wód z odwiertu GT-1 spełniają oczekiwane parametry dla wód wykorzystywanych do użytku zewnętrznego.

Tabela 6. Właściwości fizyczne i skład chemiczny "surowej" wody termalnej (GT-1) i koncentratu po odsalaniu.

Table 6. Physical properties and chemical composition of the "raw" thermal water (GT-1) and concentrate after desalination

Parametr	Bańska IG-1	Retentat po odsalaniu
TDS, mg/ dm ³	2562	8785
Twardość całkowita, mgCaCO ₃ / dm ³	645	2155
Twardość węglanowa, mgCaCO ₃ / dm ³	214	238
Przewodność, mS/cm	3,55	11,4
SiO ₂ , mg/dm ³	42,7	202
Na, mg/dm ³	467	1794
K, mg/dm ³	45,2	145
Li, mg/dm ³	0,868	3,53
Be, mg/dm ³	<0,005	<0,005
Ca, mg/dm ³	196	645
Mg, mg/dm ³	42,7	123
Ba, mg/dm ³	0,125	0,189
Sr, mg/dm ³	6,0	18,6
Fe, mg/dm ³	3,89	28,7
Mn, mg/dm ³	0,12	0,434
Ag, mg/dm ³	<0,01	<0,01
Zn, mg/dm ³	0,066	0,068
Cu, mg/dm ³	0,017	0,019
Ni, mg/dm ³	0,039	0,079
Co, mg/dm ³	0,002	0,002
Pb, mg/dm ³	<0,0005	0,0011
Cd, mg/dm ³	<0,0005	<0,0005
Se, mg/dm ³	0,03	0,02
Sb, mg/dm ³	0,001	0,001
Al, mg/dm ³	0,001	0,01
Cr, mg/dm ³	0,055	0,081
As, mg/dm ³	0,03	0,03
Tl, mg/dm ³	<0,0005	<0,0005
W, mg/dm ³	<0,01	<0,01
F, mg/dm ³	<0,01-2,6	<0,01-2,6
Cl, mg/dm ³	636	320-556
F, mg/dm ³	2,60	5,92
SO ₄ , mg/ dm ³	938	665-917,9
I, mg/dm ³	0,73	2,47
B, mg/dm ³	8,98	22,9

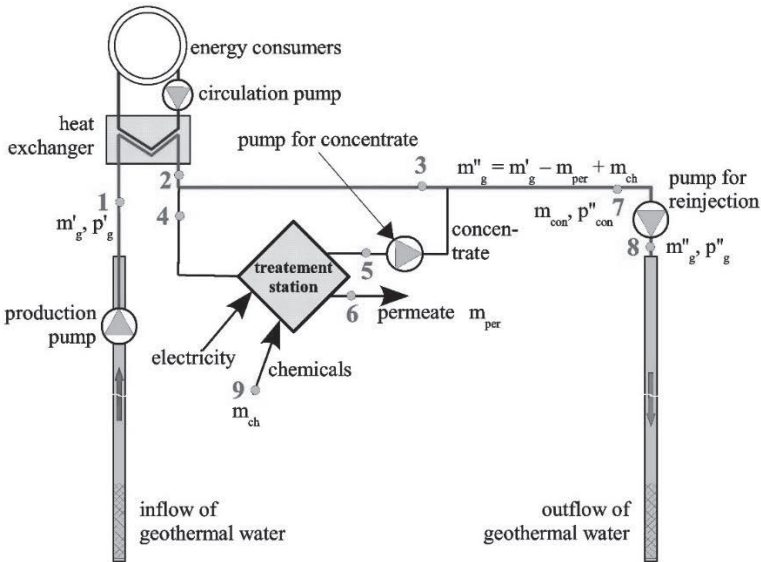
Zawartość substancji rozpuszczonych w zateżonym roztworze uzyskanym w trakcie odsalania wód z badanych otworów znacznie przekracza stężenia w „surowych” wodach termalnych. TDS koncentratu w procesie odsalania wody z ujęcia GT-1, wykazuje mineralizację 8,78 g/dm³, przy podwyższonym stężeniu substancji decydujących o walorach leczniczych/balneologicznych wody: kwasu metakrzemowego (263 mg/dm³), jonu fluorkowego (5,92 mg/dm³), jonu jodkowego (2,47 mg/dm³). Przekroczenia w zakresie stężenia chromu (0,081 mg/dm³ przy dopuszczalnym 0,01 mg/dm³), niklu (0,079 mg/dm³ przy dopuszczalnym 0,03 mg/dm³) stwierdzono wyłącznie w odniesieniu do wód stosowanych w kuracji pitnej lub inhalacji, a jonów boru (22,9 mg/dm³ przy dopuszczalnym 5,0 mg/dm³) dla kuracji pitnej stosowanej w okresie powyżej 1 miesiąca [24]. Uwzględniając parametry wskazane w tabeli 7, nie stwierdzono w koncentracje substancji uniemożliwiających jego zastosowanie w wodach przeznaczonych do użytku zewnętrznego, a więc m.in. wykorzystywanego w basenach rekreacyjnych [24]. Warto podkreślić, że ze względu na temperaturę, ok. 30°C, koncentrat zachowuje walory wody termalnej. Najwyższe dopuszczalne stężenia składników niepożądanych w nadmiernej ilości oraz toksycznych wg krajowych kryteriów oceny właściwości leczniczych wód (wód wykorzystywanych m.in. w obiektach balneologicznych) przedstawione zostały w tabeli 7 [25].

Tabela. 7. Najwyższe dopuszczalne stężenie związków, które są niepożądane w nadmiernej ilości lub toksyczne zgodnie z kryteriami oceny właściwości leczniczej wód

Table. 7. The maximum concentration of compounds undesirable in excessive amounts or toxic according to the criteria of the waters healing properties evaluation

Parametr	Najwyższe dopuszczalne stężenie		
	Kuracji pitnych	Inhalacji	Kąpieli
Antymon, mg/dm ³	0,01	0,01	-
Azotany(III), mg/dm ³	0,02	0,02	0,2
Azotany(V), mg/dm ³	10,0	10,0	20,0
Arsen(III+V), mg/dm ³	0,05	0,1	-
Ba, mg/dm ³	1,0	10,0	-
B, mg/dm ³	5,0	30,0	-
Cyjanki, mg/dm ³	0,01	0,01	0,01
Chrom całkowity, mg/dm ³	0,01	0,01	-
Al., mg/dm ³	0,1	0,1	-
Cd, mg/dm ³	0,003	0,003	-
Ni, dm ³	0,03	0,03	-
Pb, dm ³	0,01	0,01	-
Hg, dm ³	0,001	0,001	-

W innych przypadkach konieczna jest użycie koncentratu, przy dopełnieniu wymogów ochrony środowiska [8]. Jednym z rozwiązań może być włączenie koncentratu, do głębokich struktur wodonośnych, oddzielonych od użytkowych poziomów wodonośnych [8]. Włączenie koncentratu do struktur geologicznych wraz ze strumieniem schłodzonych wód geotermalnych stanowi najbezpieczniejszą opcję dla środowiska. Skład chemiczny zatłaczanej cieczy ma kluczowe znaczenie dla powodzenia procesu włączania wód do złoża, a tym samym właściwego trybu pracy całej instalacji geotermalnej. W procesie reakcji woda-skała, roztwór powstały przez zmieszanie koncentratu z naturalną wodą złożową, może determinować procesy wytrącania określonych faz mineralnych, co w rezultacie mogłoby doprowadzić do kolmatacji otworu chłonnego i pogorszenia warunków włączania wód do górotworu. Konieczne jest więc określenie strumienia koncentratu, który może być mieszany z wodą geotermalną. Teoretycznie można założyć odsalanie całego strumienia eksploatowanych wód termalnych, ale mając na względzie żywotność systemu geotermalnego, w tym odnawialność zasobów energii geotermalnej, rozwiązaniem korzystniejszym byłoby wdrożenie procesu UF-RO systemie mieszanym (rys. 9) [2,24].



Rys. 9. Schemat dubletu geotermalnego wyposażonego w instalację odsalania ochłodzonej wody termalnej.

Fig. 9. Diagram of geothermal doublet with a cooled geothermal water desalination facility.

4. Podsumowanie i wnioski

Energia geotermalna jest używana przede wszystkim jako źródło ciepła. Zrzut wykorzystanych/odpadowych wód termalnych do cieków powierzchniowych i kanalizacji jest praktyką dość powszechnie stosowaną w polskich zakładach eksploatujących wody w celach ciepłowniczych, balneologicznych i leczniczych. Jest to rozwiązanie wysoce niekorzystne, z uwagi na szeroko rozumianą ochronę środowiska. Konieczne są więc działania w kierunku opracowania metod wykorzystania schłodzonej wody, jako wody użytkowej, na przykład jako wody do picia, co może zmniejszyć negatywne skutki zrzutów słonych wód geotermalnych do środowiska. W tym celu niezbędne są jednak systemy uzdatniania wody skuteczne do usunięcia związków nieorganicznych w tym boru i radionuklidów. Przydatną może być technika odwróconej osmozy, ale wysoka zawartość boru obecna w wodzie geotermalnej wymaga często prowadzenia procesu u układzie 2. stopniowym wraz z korektą pH. Wysoka zawartość dwuwartościowych jonów metali uniemożliwia prowadzenie procesu RO w systemie 1. stopniowym, ponieważ alkaliczny odczyn wody będzie powodował wytrącanie osadów i *fouling* membran do odwróconej osmozy.

Pilotowe badania odsalania wód termalnych, eksploatowanych w obrębie niecki podhalańskiej, wykazały, iż zastosowanie hybrydowego systemu opartego na odżelazianiu, ultrafiltracji i odwróconej osmozie wyposażonej w membrany do odsalania wód słonawych, już po pierwszym stopniu RO (pH $5 \pm 0,4$) powoduje uzyskanie wody o wysokiej jakości. Współczynniki retencji wynoszą 96-97% w odniesieniu do przewodnictwa elektrolitycznego właściwego, 94% dla SiO_2 , 92% dla fluoroków, nie mniej niż 84% dla arsenu oraz jedynie 48% dla wody zawierającej 8,98 mg/dm³ boru. Niskie usunięcie boru spowodowało konieczność rozbudowy systemu o drugi stopień RO z korektą pH do wartości 10 – 11, co dało wysoką retencję boru wynoszącą 96 - 97%. W tych warunkach główną formą boru w wodzie jest anion metaborowy H_2BO_3^- , stanowiąc odpowiednio 97% - 98% analitycznie oznaczonej zawartości boru. Współczynnik retencji po RO-1 względem twardości ogólnej i węglanowej wyniósł 99%, co miało istotne znaczenie dla przebiegu procesu odsalania w wysokim pH na drugim stopniu RO. Wyniki badań jakości wykazały, spełnienie wymogów jakości wody do picia również pod względem mikrobiologicznym i radiologicznym.

Podczas 8. miesięcznych badań pilotowych, z wykorzystaniem membran DOW FILMTEC BW30HR-440i, nie stwierdzono spadku wydajności systemu membranowego, a efektywność odsalania wody geotermalnej była wysoka (75-78% z RO-1 75% z RO-2). Stwierdzono niewielką ilość osadów na powierzchni membran, co świadczy, iż odsalanie wody w instalacji przemysłowej może być prowadzone przy wysokim stopniu odzysku permeatu (75%) i pH ok. 5 przed RO-1 i ok. 10 przed RO-2, w warunkach ryzyka krystalizacji substancji trudno rozpuszczalnych (krzemionki, barytu, glinokrzemianów i siarczanów miedzi).

Ocena możliwości wdrożenia analizowanego systemu UF-RO na skalę przemysłową w dużej mierze zależy od kierunków i możliwości utylizacji/zagospodarowania koncentratu. Gospodarczy odzysk substancji mineralnych, czy też balneologiczne wykorzystanie koncentratu, ściśle zależy od jego składu fizykochemicznego. Alternatywnym rozwiązaniem może być jego wtłaczanie do górotworu przy wykorzystaniu istniejącego systemu otworów chłonnych.

Podziękowanie

Praca była finansowana przez Narodowe Centrum Badań i rozwoju, grant Nr 245079 (2014-2017).

Bibliografia

- 1) Paczyński B. (red.), Sadurski A. (red.), — *Hydrogeologia regionalna Polski; Wody słodkie*. t. I; Wyd. Państw. Inst. Geol., Warszawa 2007.
- 2) Tomaszewska, B. and Pająk, L. Geothermal water resources management - economic aspects of their treatment. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, 2012, 4 59-70.
- 3) Bujakowski, W. and Tomaszewska, B. Program prac zmierzających do oceny możliwości uzdatniania wód termalnych. *Technika Poszukiwań Geologicznych, Geosynoptyka i Geotermia*, 2007, 1, 3–8.
- 4) Bujakowski, W., Tomaszewska, B. and Bodzek, M. *Geothermal water treatment — preliminary experiences from Poland with a global overview of membrane and hybrid desalination technologies*. [w:] *Renewable Energy Applications for Freshwater Production (Sustainable Energy Developments)* (red.: Jochen Bundschuh, Jan Hoinkis), Taylor & Francis Ltd. CRC Press, London 2012.
- 5) Tomaszewska, B. and Bodzek, M. Desalination of geothermal waters using a hybrid UF-RO process. Part I: Boron removal in pilot-scale tests. *Desalination*, 2013, 319 99-106.
- 6) Bujakowski, W. and Tomaszewska, B. Koncepcja odsalania wód termalnych w kontekście poprawy bilansu wodnego. A conception of geothermal water desalination to improve water balance. *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego*. 2009, 436 17-22.
- 7) Tomaszewska, B. The use of ultrafiltration and reverse osmosis in the desalination of low mineralized geothermal waters. *Archives of Environmental Protection*, 2011, 37/3 63-77.
- 8) Dulewski, J. and Tomaszewska, B. Kompleksowe wykorzystanie i zagospodarowanie ochłodzonych wód termalnych na tle uwarunkowań prawnych. *Miesięcznik Wyższego Urzędu Górniczego*, 2012, 4 10–16.
- 9) Tomaszewska, B. and Bodzek, M. Desalination of geothermal waters using a hybrid UF-RO process. Part II: Membrane scaling after pilot-scale tests. *Desalination*, 2013, 319 107-114.
- 10) Tomaszewska, B. and Pająk, L. Using treated geothermal water to replenish network water losses in a district heating system. *Polish Journal of Environmental Studies*, 2013, 22 (1) 249-256
- 11) Tomaszewska, B. and Pająk, L. Zagospodarowanie schłodzonych i odsolonych wód termalnych w podhalańskiej sieci ciepłowniczej. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, 2013, 29 (1) 127-139.
- 12) Bujakowski, W. and Tomaszewska, B. Wykorzystanie energii geotermalnej na Podhalu. *Technologia Wody*, 2012, 5 (19) 30-36.
- 13) Tomaszewska, B. Koncepcja odsalania wód termalnych w kontekście poprawy bilansu wodnego. Część II – Wstępne wyniki badań. *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego*, 2011, 445 693-700.
- 14) Tomaszewska, B. and Hołojuch G. Pilotowa instalacja odsalania wód geotermalnych w Polsce. *Geologia*, 2011, 37 313-321.

- 15) Tomaszewska, B., Efektywność odsalania wód termalnych w zintegrowanym procesie ultrafiltracji i odwróconej osmozy. *Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk*, 2012, 95(1) 247-255.
- 16) Bodzek, M. and Tomaszewska, B. Bor w wodach naturalnych i jego usuwanie z wykorzystaniem metod membranowych, w: *Zaopatrzenie w wodę, jakość i ochrona wód. Water Supply and Water Quality*” (Dymaczewski Z. Jeż Walkowiak J., Nowak M., Eds.), Poznań, Toruń 2014, str.725-734.
- 17) Bodzek, M. The removal of boron from the aquatic environment—state of the art. *Desalination and Water Treatment*, 2016, 57 1107-1131.
- 18) Tomaszewska, B. and Bodzek, M. The removal of radionuclides during desalination of geothermal waters using BWRO system. *Desalination*, 2013, 309 284-290.
- 19) Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz. U. z 2007 r. Nr 61 poz. 417), zmienione rozporządzeniem 20 kwietnia 2010 (Dz.U. Nr 72, poz. 466).
- 20) EC, Council directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption, Off. J. Eur. Communities (December 1998) (L 330/32), p. 22.
- 21) World Health Organization (WHO), Guidelines for Drinking-water Quality. Fourth edition. Geneva, 2011.
- 22) Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 18 stycznia 2005 r. w sprawie dawek granicznych promieniowania jonizującego (Dz.Uz 2005 r. Nr 20, poz. 168).
- 23) Perez-Gonzalez, A., Urtiaga, A.M., Ibanez, R. and Ortiz, I. State of the art and review on the treatment technologies of water reverse osmosis concentrates, *Water Research*, 2012, 46 267-283.
- 24) Tomaszewska, B., Pająk, L. and Bodzek, M. Application of a hybrid UF-RO process to geothermal water desalination. concentrate disposal and cost analysis. *Archives of Environmental Protection*, 2014, 40 137-151.
- 25) Tomaszewska, B. and Pająk, L. Dynamics of clogging processes in injection wells used to pump highly mineralized thermal waters into the sandstone structures lying under the Polish Lowlands, *Archives of Environmental Protection*, 2012, 38(3) 105–117.

