

Iwona KŁOSOK-BAZAN
Katedra Techniki Ciepłej i Aparatury Przemysłowej
Politechnika Opolska
45-271 Opole, ul. Mikołajczyka 5
mail: i.klosok-bazan@po.opole.pl

Technika Poszukiwań Geologicznych
Geotermia, Zrównoważony Rozwój nr 1/2013

BADANIA MODELOWE NAD ODŻELAZIANIEM WÓD GEOTERMALNYCH NA CELE BALNEOLOGICZNE I REKREACYJNE

STRESZCZENIE

Wykorzystanie wód geotermalnych w balneologii i rekreacji pociąga za sobą konieczność ich uzdatniania ze względu na obecność domieszek, które pogarszają właściwości organoleptyczne wody i mogą negatywnie wpływać na stan obiektów i armatury. W pracy przedstawione zostaną wyniki badań nad odżelazianiem wód geotermalnych nad wpływem zasolenia i temperatury na efektywność tego procesu.

SŁOWA KLUCZOWE

Wody geotermalne, balneologia, odżelazianie, kąpiele, rekreacja

* * *

WPROWADZENIE

W ostatnim czasie obserwuje się coraz większe zainteresowanie wykorzystaniem wód geotermalnych na cele rekreacyjne i balneologiczne. Powstają nowe obiekty rekreacyjne reklamujące się tym, że klient może zażywać kąpiele w leczniczej wodzie wydobywanej z wnętrza Ziemi. Część z tych obiektów rzeczywiście wykorzystuje wodę termalną do zasilania nieszczelnych basenów, niestety wiele z nich odbiera tylko ciepło, aby pozyskanym ciepłem ogrzać wodę wodociągową, którą następnie zasila się baseny. Często spotykamy również rozwiązania (Janowski 2011), w których woda geotermalna jest mieszana z wodą wodociągową w celu uzyskania oczekiwanego składu. Należy pamiętać przy tym, że korekta składu chemicznego wody wynika nie tylko z potrzeby zapewnienia bezpieczeństwa zdrowotnego ludzi korzystających z obiektu, ale również z potrzeby ograniczenia właściwości agresywnych i korozyjnych tejże wody. Ważnym czynnikiem jest również skłonność do wytrącania osadów, wynikająca najczęściej z obecności związków żelaza i manganu.

1. WYMAGANIA DOTYCZĄCE JAKOŚCI WODY (jakość wody w pływalniach i obiektach rekreacji)

Jeżeli chodzi o szczegółowe wymagania co do jakości wody, to w wielu krajach istnieją państwowe przepisy regulujące obligatoryjne wymagania sanitarne dla pływalni i obiektów rekreacji wodnej, obejmujące zarówno parametry fizyczno-chemiczne jak i bakteriologiczne wody. W Europie bardzo popularna stała się niemiecka norma DIN 19643 i normy pochodne, które nie tylko podają wymagania dotyczące jakości wody, ale w sposób szczegółowy określają rozwiązania techniczne dla basenów publicznych, urządzeń basenowych i sposobów oczyszczania wody. W Stanach Zjednoczonych obowiązują *American National Standards for Water Quality in Public Pools and SPA*, które określają zarówno parametry biologiczne, fizykochemiczne jak i uwzględniają problemy agresywności wykorzystywanej wody.

W Polsce projekt rozporządzenia Rady Ministrów z 2004 r. w sprawie warunków higieniczno-sanitarnych obiektów sportowych i rekreacyjnych oraz zasad sprawowania nadzoru nad ich przestrzeganiem nie został jak do tej pory wprowadzony w życie. W związku z tym jedynym przepisem prawnym formułującym wymagania jakościowe, jakim powinna odpowiadać woda do zasilania basenów, na podstawie opinii Departamentu Zdrowia Publicznego wydaje się być Rozporządzenie Ministra Zdrowia w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz.U 2007 nr 61, poz. 417 z póź. zm.). Projektanci oraz osoby zarządzające obiektami basenowymi i kontrolujące jakość wody w obiegu basenowym z reguły odnoszą się do wymagań niemieckiej normy DIN 19643 i opracowanych na jej podstawie wymagań sanitarno-higienicznych zaprezentowanych w tabeli 1. Wymagania te zostały zaakceptowane przez Ministerstwo Zdrowia i Opieki Społecznej – Departament Zdrowia Publicznego pismem ZN.ZPN-093-21/9 z 1998 r. z przeznaczeniem dla stacji sanitarno-epidemiologicznych oraz rzeczoznawców ds. opiniowania dokumentacji inwestycji w zakresie wymagań sanitarno-higienicznych (Wyczańska-Kokot 2013).

W zaprezentowanych wymaganiach nie ma bezpośredniej informacji o dopuszczalnym stężeniu żelaza, należy jednak pamiętać, że obecność żelaza w wodzie jest przyczyną jej barwy i mętności.

2. PROBLEM ŻELAZA W WODACH GEOTERMALNYCH

Związki żelaza powszechnie występują w wodach termalnych. Największe stężenia pojawiają się w wodach o niskim pH i niskiej zawartości tlenu rozpuszczonego. Są to głównie wodorowęglany lub siarczany żelaza (II) czyli żelaza występującego w formie rozpuszczonej (Mamchenko 2009). W wyniku wietrzenia zasadowych skał magmowych i osadowych oraz hydrolizy i utleniania skał siarczkowych do wód przedostają się jony żelaza. Formy występowania żelaza w wodach, które nie zawierają ligandów zależą od takich czynników jak: potencjał oksydacyjno-redukcyjny, odczyn (pH wody), zawartość ogólna substancji rozpuszczonych w wodzie oraz temperatury.

Tabela 1

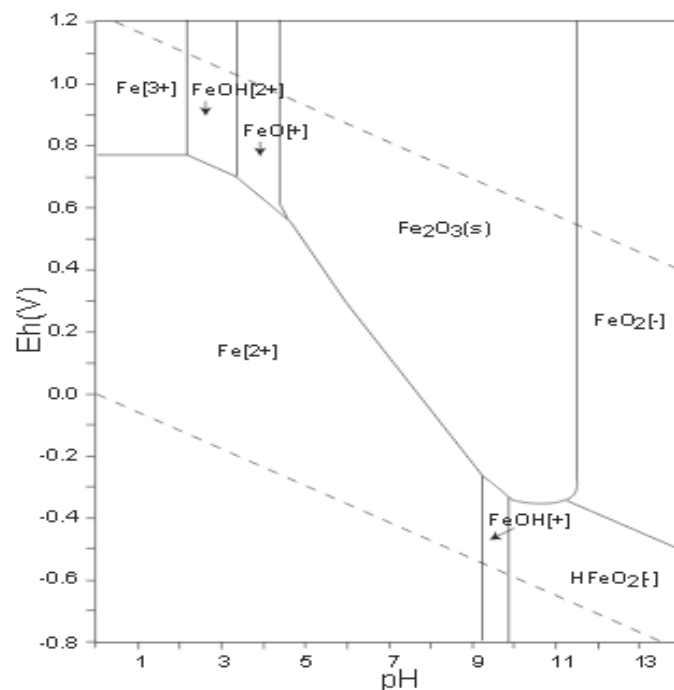
Wymagania jakim powinna odpowiadać woda basenowa (norma DIN 19643)

Table 1

Pools water quality standards (norm DIN 19643)

Parametr	Jednostka	Woda dopływająca do niecki basenowej		Woda w niecce basenowej	
		min.	max.	min.	max.
Wymagania mikrobiologiczne					
Pseudomonas aeruginosa (36°C)	1/100 ml	–	0	–	0
Escherichia coli (36°C)	1/100 ml	–	0	–	0
Legionella (36°C)	1/ml	–	–	–	0
Liczba kolonii bakterii (20°C)	1/ml	–	20	–	100
Liczba kolonii bakterii (36°C)	1/ml	–	20	–	100
Wymagania fizyczne i chemiczne					
Barwa ($\lambda = 436 \text{ nm}$)	1/m	–	0,4	–	0,5
Mętność	NTU	–	0,2	–	0,5
Przeźroczystość	–	–	–	–	doskonała widoczność dna
Odczyn pH	–	6,5	7,6	6,5	7,6
Azot amonowy	mgN-NH ₄ /dm ³	–	0,5	–	0,5
Azot azotanowy	mgN-NO ₃ /dm ³	–	–	–	20
Indeks nadmanganianowy	mgO ₂ /dm ³	–	0	–	0,75
Potencjał redox	mV				
– przy pH = 6,5 – 7,3		–	–	750	–
– przy pH = 7,3 – 7,8		–	–	770	–
Chlor wolny	mgCl ₂ /dm ³	0,7	wg zapotrzebowania		
– baseny zwykle				0,3 ¹	0,6 ¹
– baseny z gorącymi źródłami				0,2 ²	0,5 ²
Chlor związany	mgCl ₂ /dm ³	–	0,2	–	0,2 ¹ 0,1 ²
THM przeliczone na chloroform	mg/dm ³	–	–	–	0,2
Glin ogólny	mg/dm ³	–	0,1	–	0,1

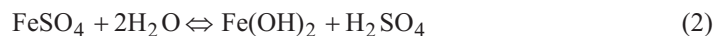
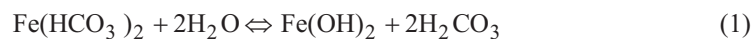
¹ Dotyczy metody: koagulacja-filtracja-chlorowanie² Dotyczy metody: ozonowanie-koagulacja-filtracja-chlorowanie



Rys. 1. Eh-pH diagram dla układu Fe-O-H (Atlas of Eh-pH diagrams)

Fig. 1. Eh-pH diagrams of the system Fe-O-H (Atlas of Eh-pH diagrams)

Warunki redukcyjne panujące w ujmowanych wodach geotermalnych powodują, że żelazo występuje w nich w formach rozpuszczonych. W kontakcie z powietrzem atmosferycznym, przy wydobywaniu wody z ziemi dochodzi do jego ustalenia i wytrącenia w postaci zawiesiny, co jest przyczyną zabarwienia wody na specyficzny żółtawo-brązowy kolor, oraz pojawienia się zawiesiny powodującej mętność wody. Bardzo często wytrącony osad osiada na ściankach niecek basenowych powodując ich nieestetyczne przebarwienia. Obecne w wydobytej wodzie geotermalnej związki żelazawe, w sprzyjających warunkach, ulegają hydrolizie zgodnie z reakcjami (Sawiniak 1990):



Wprowadzenie nieczyszczonej wody geotermalnej do niecek basenowych powoduje jej natlenienie oraz usunięcie części agresywnego CO_2 . Wpływa to na zwiększenie wartości pH i umożliwia utlenianie żelaza (II) do żelaza (III) zgodnie z reakcją:



Z obliczeń stechiometrycznych reakcji strącania wodorotlenku żelazowego z żelaza zawartego w wodzie wynika, że przy zawartości żelaza do 13 g Fe/m³ może powstać nawet do 25 g osadu wodorotlenku żelaza z każdego metra sześciennego wykorzystywanej wody.

Jednocześnie może dochodzić do rozwoju bakterii żelazistych, które będą katalizowały procesy korozji armatury i niecek basenowych. Doświadczenia autorki wskazują na fakt, że już przy stężeniu żelaza 0,5 mg Fe/dm³ w wodzie zasilającej, może dochodzić do przebarwienia niecki basenowej, a to pociąga za sobą konieczność stosowania kosztownego chemicznego czyszczenia. Dlatego, pomimo braku jednoznacznych uregulowań prawnych, zaleca się, aby przed wprowadzeniem wody do niecki basenowej usunąć z niej żelazo do poziomu 0,2–0,3 mg Fe/dm³.

Procesy odżelaziania wody są dość dobrze poznane, jednak wszystkie dotychczasowe badania wykonane zostały dla potrzeb uzdatniania wody pitnej, której temperatura podczas uzdatniania była niższa od 20°C, a mineralizacja nie przekraczała wartości 1 g/l. Dlatego celowym było wykonanie badań nad odżelazianiem wody o temperaturze wyższej od 20°C i mineralizacji powyżej 1 g/l.

3. METODYKA BADAŃ

W celu określenia wpływu zasolenia i temperatury na efektywność odżelaziania wody, przyjęto następującą metodologię. Badania przeprowadzono na wodzie modelowej przygotowywanej na bazie wody zdejonizowanej, co pozwoliło na wyeliminowanie innych czynników wpływających na proces odżelaziania. Do przygotowanej wody zdejonizowanej dodawano odczynniki NaCl, Na₂SO₄ oraz FeSO₄ w dawkach jakie zaprezentowano w tabeli 2.

Tabela 2

Dawki odczynników dodawanych do wody w poszczególnych próbach badawczych

Table 2

Chemical dose adding to water in individual test

Temperatura [°C]	PRÓBA 1			PRÓBA 1			PRÓBA 1			PRÓBA 1		
	Ilość substancji [g]			Ilość substancji [g]			Ilość substancji [g]			Ilość substancji [g]		
	NaCl	Na ₂ SO ₄	FeSO ₄	NaCl	Na ₂ SO ₄	FeSO ₄	NaCl	Na ₂ SO ₄	FeSO ₄	NaCl	Na ₂ SO ₄	FeSO ₄
20	3	1	0,05	8	4	0,05	24	12	0,05	100	50	0,05
25	3	1	0,05	8	4	0,05	24	12	0,05	100	50	0,05
30	3	1	0,05	8	4	0,05	24	12	0,05	100	50	0,05
35	3	1	0,05	8	4	0,05	24	12	0,05	100	50	0,05
40	3	1	0,05	8	4	0,05	24	12	0,05	100	50	0,05
45	3	1	0,05	8	4	0,05	24	12	0,05	100	50	0,05
50	3	1	0,05	8	4	0,05	24	12	0,05	100	50	0,05

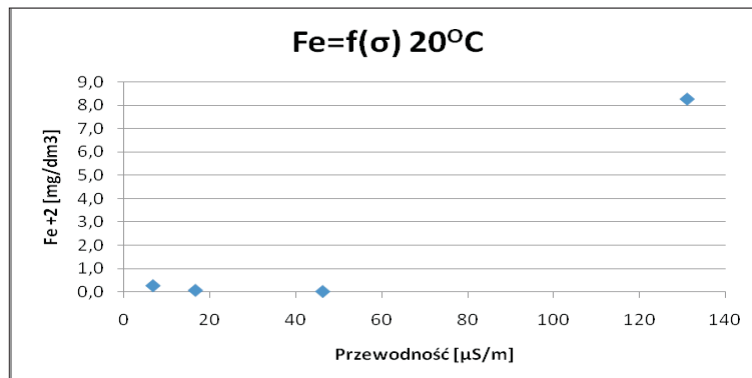
Opracowanie składu wody modelowej poprzedzone było studiami literaturowymi dotyczącymi składu wód geotermalnych (Tomaszewska 2011; Bujakowski, Tomaszewska 2009; Zięba, Grzesiak 2010; Hordejuk 1986; Bujakowski, Barbacki, Pająk 2005; Górecki 2006; Dowgiałło 2007). Po rozpuszczeniu dodanych odczynników roztwór neutralizowano $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i tak przygotowany roztwór podgrzewano na łaźni wodnej do temperatury 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50°C. Po doprowadzeniu wody do zadanej temperatury (tabela 2, kolumna 1) wodę napowietrzano, a następnie filtrowano. Napowietrzanie prowadzono z wykorzystaniem aeratorów drobnopęcherzykowych w czasie umożliwiającym utlenienie związków żelaza, przy uwzględnieniu temperatury prowadzenia procesu. Założono, że do utlenienia 1 mg Fe potrzebne jest około 0,5–0,9 mg O_2 . W filtracji określano stężenia żelaza (II), żelaza (III) oraz odczyn i przewodność. Stężenia żelaza określano metodą kolorymetryczną w stałej temperaturze pokojowej. Dla każdej próby badawczej wykonano sześciokrotne powtórzenie, co umożliwiło obróbkę statystyczną uzyskanych wyników.

4. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

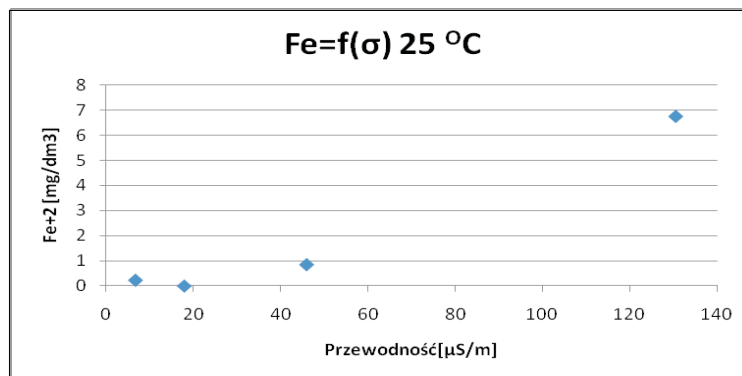
Jak powszechnie wiadomo, odżelazianie wody polega na utlenieniu żelaza dwuwartościowego do żelaza trójwartościowego, a następnie usunięciu wytrąconej zawiesiny wodorotlenku żelazowego w procesach sedymentacji i filtracji. Analizując badane parametry, tj. temperaturę i zasolenie wód stwierdzono, że parametry te mogą w znaczący sposób zakłócać zwłaszcza pierwszy etap uzdatniania tj. utlenianie żelaza (II) do żelaza (III). Wiadomo, że optymalnym sposobem utlenienia żelaza obecnego w wodach jest ich napowietrzanie w aeratorach otwartych, które pozwalają jednocześnie na usunięcie niepożądanych gazów takich jak agresywny CO_2 , metan czy siarkowodór dlatego podczas prowadzenia badań starano się odtworzyć te warunki. Przygotowana do badań woda charakteryzowała się wysokim stężeniem żelaza sięgającym 18 mg Fe/dm³. W wykonywanych badaniach założono, że skuteczne usunięcie żelaza możliwe będzie tylko wtedy, kiedy uda się obniżyć stężenie żelaza (II) poniżej poziomu 0,3 mg/dm³. Uzyskane wyniki badań opracowano statystycznie i zaprezentowano na rysunkach 2–7. Na rysunku 2 zaprezentowano wpływ zasolenia wody modelowej na efektywność usuwania żelaza, mierzonego jako stężenie żelaza (II) w wodzie po procesie napowietrzania i filtracji w temperaturze 20°C. Przy wysokim zasoleniu wody odnotowano nieznaczny spadek ilości żelaza.

Na rysunku 3 zaprezentowano wpływ zasolenia wody modelowej na efektywność usuwania żelaza, mierzonego jako stężenie żelaza (II) w wodzie po procesie napowietrzania i filtracji w temperaturze 25°C. Podobnie jak miało to miejsce przy temperaturze 20°C, wysokie zasolenie utrudniało proces odżelaziania wody.

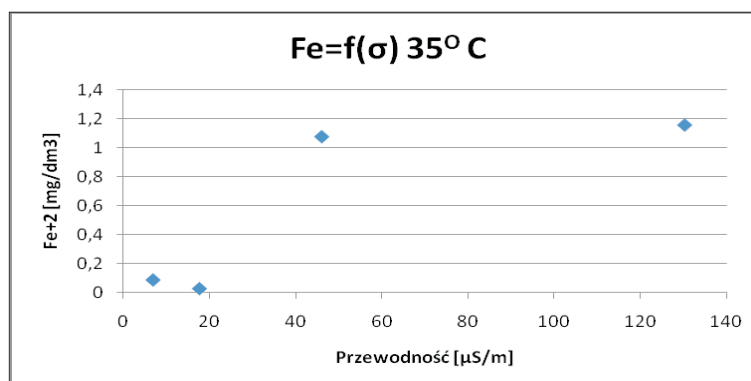
Na rysunku 4 zaprezentowano wpływ zasolenia wody modelowej na efektywność usuwania żelaza, mierzonego jako stężenie żelaza (II) w wodzie po procesie napowietrzania i filtracji w temperaturze 35°C. Dalsze podwyższenie temperatury wpłynęło pozytywnie na skuteczność procesu.



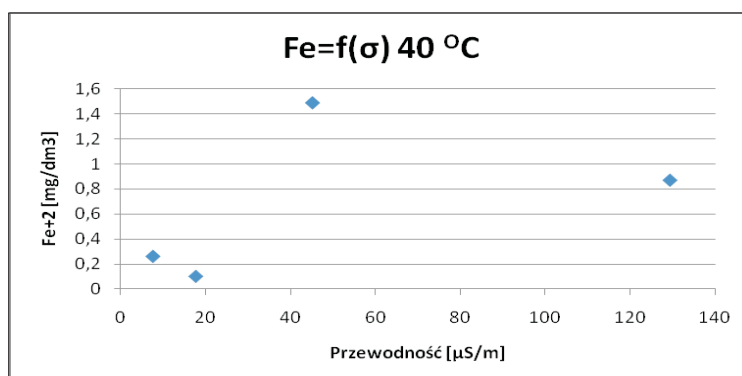
Rys. 2. Wpływ zasolenia na efektywność usuwania żelaza z wody w temperaturze 20°C
 Fig. 2. Influence of water salinity on the effect of water deironing in temperature 20°C



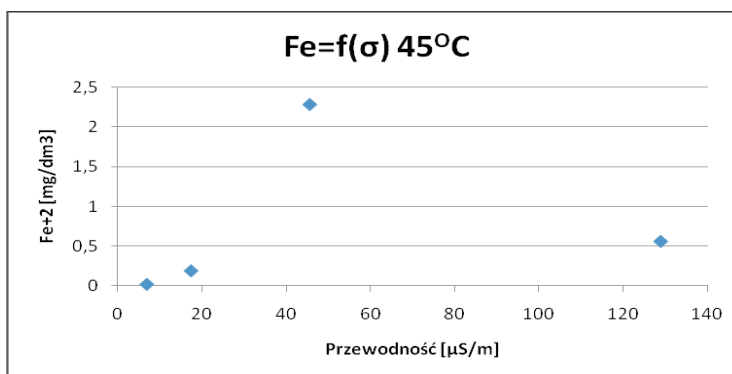
Rys. 3. Wpływ zasolenia na efektywność usuwania żelaza z wody w temperaturze 25°C
 Fig. 3. Influence of water salinity on the effect of water deironing in temperature 25°C



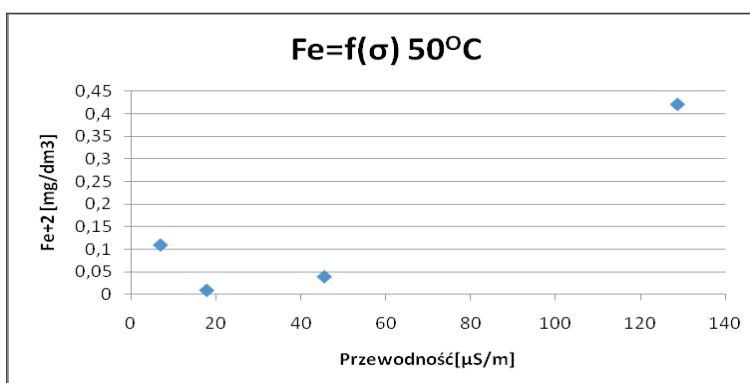
Rys. 4. Wpływ zasolenia na efektywność usuwania żelaza z wody w temperaturze 35°C
 Fig. 4. Influence of water salinity on the effect of water deironing in temperature 35°C



Rys. 5. Wpływ zasolenia na efektywność usuwania żelaza z wody w temperaturze 40°C
 Fig. 5. Influence of water salinity on the effect of water deironing in temperature 40°C



Rys. 6. Wpływ zasolenia na efektywność usuwania żelaza z wody w temperaturze 45°C
 Fig. 6. Influence of water salinity on the effect of water deironing in temperature 45°C



Rys. 7. Wpływ zasolenia na efektywność usuwania żelaza z wody w temperaturze 50°C
 Fig. 7. Influence of water salinity on the effect of water deironing in temperature 50°C

Na rysunku 5 zaprezentowano wpływ zasolenia wody modelowej na efektywność usuwania żelaza, mierzonego jako stężenie żelaza (II) w wodzie po procesie napowietrzania i filtracji w temperaturze 40°C. Skuteczność procesu jest porównywalna z tą osiągniętą w temperaturze 35°C.

Na rysunku 6 zaprezentowano wpływ zasolenia wody modelowej na efektywność usuwania żelaza, mierzonego jako stężenie żelaza (II) w wodzie po procesie napowietrzania i filtracji w temperaturze 45°C. Zaobserwowana tendencja wzrostu skuteczności odżelaziania przy zasoleniu powyżej 120 $\mu\text{S/m}$, może być spowodowana efektem wysalania wytworzonych koloidów, szczególnie że w przygotowanym roztworze znajdują się sole zawierające jony ulegające silnej hydratacji i łatwo rozpuszczalne.

Na rysunku 7 zaprezentowano wpływ zasolenia wody modelowej na efektywność usuwania żelaza, mierzonego jako stężenie żelaza (II) w wodzie po procesie napowietrzania i filtracji w temperaturze 50°C. Uzyskane w temperaturze 50°C wyniki są bardzo zadowalające, gdyż najwyższe stężenie żelaza w wodzie po procesie wynosiło około 0,4 mg Fe/dm³ przy bardzo wysokim zasoleniu.

Odnosząc się do uzyskanych wyników badań należy stwierdzić, że zasolenie wody w istotny sposób wpływa na proces jej odżelaziania. Jednoznaczna interpretacja uzyskanych wyników jest jednak bardzo trudna, gdyż można podejrzewać, że ze względu na skład wody modelowej poddanej procesowi, podczas odżelaziania efekt wysalania konkuruje z efektem adsorpcji anionów Cl^- na powierzchni hydroksytlenków żelaza, utrudniając tym samym koagulację i filtrację. Dlatego wskazanym jest prowadzenie dalszych badań celem określenia efektów odżelaziania oddzielnie w roztworach siarczanowych i osobno w roztworach chlorowych.

Na tym etapie badań nie stwierdzono znaczącego wpływu temperatury na efektywność usuwania żelaza, pomimo że badania wykonane przez autorkę na niskozmineralizowanej wodzie geotermalnej ujmowanej w Zawadzie koło Opola (Sawiniak, Kłosok-Bazan 2009) jasno wskazywały na korelację pomiędzy temperaturą wody a rozpuszczalnością związków żelaza. Wzrost temperatury skutkował wzrostem rozpuszczalności związków żelaza. Z kolei wyższa rozpuszczalność związków żelaza niekorzystnie wpływa na proces odżelaziania wody.

PODSUMOWANIE

Woda sącząca się przez pokłady skał zawierających związki żelaza rozpuszcza je, skutkiem czego jest pojawienie się żelaza w pobieranej wodzie. Pomimo, że żelazo z punktu widzenia zdrowia ludzi nie jest składnikiem niebezpiecznym, jego obecność w wodzie jest przyczyną wielu kłopotów eksploatacyjnych, wpływając m.in. na estetykę wykorzystywanych obiektów. Zaprezentowane badania są wstępem do dużego projektu badawczego, którego celem będzie opracowanie skutecznej metody odżelaziania wysoko zmineralizowanej wody o temperaturze do 50°C. Zaprezentowane badania posiadają jedynie wartość

poznawczą i mogą być pomocne przy opracowywaniu skutecznej technologii odżelaziania w warunkach technicznych. Należy jednak pamiętać, że każda naturalna woda geotermalna posiada swój specyficzny skład, który będzie determinował skuteczność procesów uzdatniania. Wskazaniem jest zatem, aby przed przystąpieniem do każdego procesu inwestycyjnego sprawdzić skuteczność zaproponowanej technologii w skali ułamkowo-technicznej.

LITERATURA

- Atlas of Eh-pH diagrams Intercomparison of thermodynamic databases Geological Survey of Japan Open File Report No.419 National Institute of Advanced Industrial Science and Technology Research Center for Deep Geological Environments Naoto TAKENO, May 2005.
- BUJAKOWSKI W., TOMASZEWSKA B., 2009 — Koncepcja odsalania wód termalnych w kontekście poprawy bilansu wodnego. *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego* 436, str. 17–22.
- BUJAKOWSKI W., BARBACKI A., PAJĄK L., 2005 — Możliwości pozyskiwania i gospodarowanie wód termalnych w rejonie Nysy. *Technika Poszukiwań Geologicznych* r. 44, nr 2, str. 23–34, Bibliogr. 6.
- DOWGIAŁŁO J., 2007 — Stan rozpoznania zasobów wód termalnych regionu sudeckiego perspektywy ich wykorzystania. *Technika Poszukiwań Geologicznych* r. 46, nr 2, str. 29–34, Bibliogr. 17.
- GRACZYK M., 1985 — Chemizm odżelaziania wody. *Gospodarka Wodna i Technika Sanitarna* nr 3.
- GÓRECKI W., 2006 — Atlas zasobów geotermalnych formacji mezozoiku na Niżu Polskim. Kraków.
- HEM J.D., 1961 — Stability Field Diagrams as Aids in Iron Chemistry Studies. *Journal of American Water Works Association*, 2.
- HOCELLA M.F. i in., 2008 — Nanominerals, Mineral Nanoparticles and Earth Systems. *Science Magazine* 21 March 2008, Vol. 319.
- HORDEJUK T., PŁOCHNIEWSKI Z., 1986 — Warunki występowania i zasoby szcaw termalnych w Grabinie k/Niemodlina. referat, Wyd. Politechnika Wrocławska, Wrocław.
- KŁOSOK-BAZAN I., 2009 — Temperature influence on efficiency of iron removal from water. *Polish Journal of Environmental Studies, HARD, Volume 2*, str. 17–20.
- KOWAL A., ŚWIDERSKA-BRÓŹ M., 2007 — *Oczyszczanie wody*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa–Wrocław.
- MAMCHENKO A.V., 2009 — Priority Areas in the Technology of Purifying Underground Waters of Iron. *Journal of Water Chemistry and Technology*.
- SAWINIAK W., KŁOSOK-BAZAN I.: 2009 — Usuwanie żelaza z wody o podwyższonej temperaturze. *Instal* 1, str. 6–69.
- SAWINIAK W.: 1990 — Badania nad usuwaniem wodorotlenku żelazowego do usuwania dużych ilości żelaza i manganu z wód podziemnych. *Zeszyty naukowe Politechniki Śląskiej. Zeszyt 34*, Gliwice.
- TOMASZEWSKA B., 2011 — Koncepcja odsalania wód termalnych w kontekście poprawy bilansu wodnego. Część II – wstępne wyniki badań. *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego* 455, str. 693–700.
- ZIĘBA Z., GRZESIAK E., 2010 — Wpływ składu chemicznego wody geotermalnej na koszty eksploatacji systemu ciepłowniczego w Pyrzycach. *INFRASTRUKTURA I EKOLOGIA TERENÓW WIEJSKICH* Nr 8/1/2010, POLSKA AKADEMIA NAUK, Oddział w Krakowie, s. 39–45.

MODEL STUDY ON DEIRONING OF GEOTHERMAL WATER FOR BALNEOLOGICAL AND RECREATION USE

ABSTRACT

Use of geothermal water in balneology and recreation bring the necessity of treatment them, from considerations of harmful impurity presence. This work will present the results of research on deironing of geothermal water and on salinity and temperature influence on efficiency of this process.

KEY WORDS

Geothermal water, balneology, deironing,bath, recreation

