Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią Polskiej Akademii Nauk

Pozyskanie wód przeznaczonych do spożycia oraz cieczy i substancji balneologicznych w procesie uzdatniania wód geotermalnych

> praca pod redakcją Barbary Tomaszewskiej

Wydawnictwo IGSMiE PAN Kraków 2018

RECENZENCI

prof. dr hab. inż. Krystyna KONIECZNY prof. dr hab. inż. Andrzej SZCZEPAŃSKI

prof. dr hab. inż. Michał Bodzek – Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN, Zabrze dr hab. inż. Wiesław Bujakowski – Instytut Gospodarki surowcami Mineralnymi i Energią PAN, Kraków dr inż. Marta Dendys – Instytut Gospodarki surowcami Mineralnymi i Energią PAN, Kraków mgr Aleksandra Kasztelewicz – Instytut Gospodarki surowcami Mineralnymi i Energią PAN, Kraków dr hab. inż. Beata Kępińska – Instytut Gospodarki surowcami Mineralnymi i Energią PAN, Kraków dr inż. Maciej Miecznik – Instytut Gospodarki surowcami Mineralnymi i Energią PAN, Kraków dr inż. Maciej Miecznik – Instytut Gospodarki surowcami Mineralnymi i Energią PAN, Kraków dr hab. inż. Leszek Pająk – Instytut Gospodarki surowcami Mineralnymi i Energią PAN, Kraków dr inż. Mariola Rajca – Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Gliwice dr hab. inż. Barbara Tomaszewska – Instytut Gospodarki surowcami Mineralnymi i Energią PAN mgr inż. Magdalena Tyszer – AGH Akademia Górniczo-Hutnicza im. S. Staszica, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, Kraków

> ADRES REDAKCJI 31-261 Kraków, ul. J. Wybickiego 7A tel. 12-632-33-00; fax. 12-632-35-24

Redaktor Wydawnictwa: Emilia Rydzewska Redaktor techniczny: Barbara Sudoł Projekt okładki: Aleksandra Kasztelewicz

© Copyright by Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN – Wydawnictwo © Copyright by Autorzy Kraków 2018 Printed in Poland

> ISBN 978-83-953167-0-8 (wersja papierowa) ISBN 978-83-955544-0-7 (wersja elektroniczna)



Ten utwór jest dostępny na licencji Creative Commons Uznanie autorstwa 3.0 Polska.

Spis treści

W	prowadzenie (B. Tomaszewska)	7
1.	Wykorzystanie wód geotermalnych w Polsce (B. Kępińska, W. Bujakowski, B. Tomaszewska, A. Kasztelewicz)	11
	1.1. Wprowadzenie	11
	1.2. Sposoby zagospodarowania wód i energii geotermalnej	14
	1.3. Stan geotermii w Polsce na tle Europy	20
	1.4. Podsumowanie	22
	Literatura	23
2.	Analiza i ocena dostepnych metod odsalania nisko i wysokozmineralizowanych wód	
	w kontekście możliwości ich zastosowania w zakładach geotermalnych (M. Bodzek,	
	B. Tomaszewska)	25
	2.1. Wprowadzenie	25
	2.2. Przegląd metod odsalania	26
	2.2.1. Metody termiczne	28
	2.2.2. Odwrócona osmoza	32
	2.2.3. Elektrodializa	42
	2.2.4. Destylacja membranowa	45
	2.2.5. Technologia wymiany jonowej	47
	2.3. Zintegrowane procesy odsalania	49
	2.4. Podstawowe rozważania energetyczne procesu odsalania	52
	2.5. Koszty odsalania	55
	2.6. Propozycje modeli procesowych odsalania wód geotermalnych	57
	2.6.1. Odsalanie wód wysoko- i średnio zmineralizowanych	59
	2.6.2. Wody nisko zmineralizowane	65
	2.7. Podsumowanie	68
	Literatura	69
3.	Laboratoryjne testy uzdatniania wód geotermalnych (M. Bodzek, B. Tomaszewska,	
	M. Tyszer, M. Rajca)	75
	3.1. Wprowadzenie	75
	3.2. Metodyka badań	76
	3.3. Membrany	78
	3.4. Antyskalanty	79
	3.5. Wody geotermalne	80
	3.6. Wyniki badań	83
	3.7. Podsumowanie	99
	Literatura	100

=		
4.	Pilo	towe badania uzdatniania wód geotermalnych (B. Tomaszewska, M. Bodzek, W. Bujakowski)
	4.1.	Wprowadzenie
	4.2.	Metodyka badań
		4.2.1. Wody geotermalne
		4.2.2. Wyposażenie aparaturowe
		4.2.3. Procedura uzdatniania wód
		4.2.4. Metodyka analiz fizykochemicznych, radiologicznych i bakteriologicznych
		4.2.5. Metodyka prognozy folulingu i skalingu membran
		4.2.6. Metodyka oceny foulingu i skalingu membran
	4.3.	Wstępne doświadczenia związane z odsalaniem wód geotermalnych
	4.4.	Efektywność odsalania
	4.5.	Charakterystyka fizykochemiczna, mikrobiologiczna i radiologiczna permeatu
	4.6.	Charakterystyka fizykochemiczna retentatu
	4.7.	Ocena foulingu i skalingu membran
	4.8.	Podsumowanie
		Literatura
5.	Oce	ena możliwości pozvskania wód przeznaczonych do spożycia oraz technologicznych
	(B.	Tomaszewska, L. Pajak, M. Bodzek, W. Bujakowski)
	5.1	Worowadzenie
	5.2.	Ocena możliwości pozyskania wód przeznaczonych do spożycia
	5.3.	Ocena możliwości pozyskania wód technologicznych
	5.4.	Podsumowanie
	0	Literatura
	~	
6.	OC	ena możliwości pozyskania cieczy i substancji balneologicznych w procesie uzdatniania
	sch	lodzonych wód geotermalnych (B. Tomaszewska, M. Tyszer, M. Bodzek)
	6.1.	Wprowadzenie
	6.2.	Badania laboratoryjne
	6.3.	Badania w skali półtechnicznej
	6.4.	Podsumowanie
		Literatura
7.	Oc	ena uwarunkowań hydrogeotermalnych i złożowych dla uzdatniania odpadowych,
	sch	odzonych wód geotermalnych w wytypowanych lokalizacjach (M. Miecznik, M. Dendys,
	L. P	ająk, A. Kasztelewicz, B. Tomaszewska)
	7.1.	Wprowadzenie
	7.2.	Modelowanie numeryczne procesów środowiskowych w systemach geotermalnych
	7.3.	Opis kodu obliczeniowego TOUGH2
	7.4.	Opis zastosowanej procedury modelowania numerycznego
	7.5.	Model numervczny zatłaczania zateżonych wód aeotermalnych
		w obszarze górniczvm Podhale 1
		7.5.1. Model koncepcviny podhalańskiego systemu geotermalnego
		w reionie Biały Dungiec-Bańska Niżna
		7.5.2. Model numeryczny podhalańskiego systemu geotermalnego
		w reionie Biały Dunalec-Bańska Niżna
		7.5.3. Kalibracia modelu w stanie naturalnym .
		7.5.4. Kalibracia modelu w warunkach dynamicznych
		7.5.5. Doznatrzwane warianty i wyniki prognoz
	76	Model numeryczny zatłaczania zateżonych wód geotermalnych
	7.0.	w obszarze górniczami Uniejów I
		7.6.1. Budowa geologiczna rejonu Uniejowa
		7.0.1. BUCOWA GEOLOGICZNA TEJONA UNIEJOWA

Pozyskanie wód przeznaczonych do spożycia oraz cieczy i substancji balneologicznych...

		7.6.2. Model hydrogeologiczno-koncepcyjny systemu geotermalnego	
		w rejonie obszaru górniczego Uniejów I	196
		7.6.3. Parametry zbiornikowo-termiczne serii złożowej	197
		7.6.4. Model numeryczny systemu geotermalnego w rejonie obszaru górniczego Uniejów I	197
		7.6.5. Rozpatrywane warianty i wyniki prognoz	202
	7.7.	Model numeryczny eksploatacji wód geotermalnych ujętych otworem Mszczonów IG-1	208
		7.7.1. Budowa geologiczna rejonu Mszczonowa	208
		7.7.2. Model hydrogeologiczno-koncepcyjny systemu geotermalnego w rejonie Mszczonowa	208
		7.7.3. Parametry zbiornikowo-termiczne serii złożowej	210
	7.8.	Model numeryczny zatłaczania zatężonych wód geotermalnych	
		w obszarze górniczym Kleszczów GT-1	216
		7.8.1. Budowa geologiczna rejonu Kleszczowa	216
		7.8.2. Model hydrogeologiczno-koncepcyjny systemu geotermalnego	
		w rejonie obszaru górniczego Kleszczów GT-1	218
		7.8.3. Parametry zbiornikowo-termiczne serii złożowej	22
		7.8.4. Model numeryczny systemu geotermalnego w rejonie obszaru górniczego	
		Kleszczów GT-1	222
		7.8.5. Rozpatrywane warianty i wyniki prognoz	225
	7.9.	Podsumowanie	228
		Literatura	230
8	W/v/t	vczne technologiczne dla instalacij przemysłowych uzdatniania wód geotermalnych	
0.	(B. 1	Tomaszewska, M. Bodzek, I. Paiak)	23
	8.1.	Worowadzenie	235
	8.2	Koncencia systemu uzdatniania wód dla reionu Bańska Niżna	23!
	8.3.	Koncepcia systemu uzdatniania wód dla rejonu Uniejowa	230
	8.4	Koncepcia systemu uzdatniania wód dla reionu Kleszczowa	240
	8.5	Koncepcia systemu uzdatniania wód dla rejonu Mszczonowa	243
	8.6	Wyniki analiz energetycznych, ekonomicznych i ekologicznych	242
	8.7	Podsumowanie	25
	0.71	Literatura	25!
			20

Spis treści

Wprowadzenie

W ostatniej dekadzie odnotowano na świecie wzrost wykorzystania energii geotermalnej. Rozwój technologiczny i wieksza efektywność stosowanych systemów, wzgledy ekologiczne i ekonomiczne odegrały w tym procesie zasadniczą rolę. W sposób bezpośredni (w ciepłownictwie, rekreacji, balneologii, w rolnictwie, hodowlach organizmów wodnych - ciepłolubnych i in.) energię geotermalną wykorzystuje się w około 80 krajów świata. Zmineralizowane wody geotermalne oraz wody geotermalne słodkie udostępnione zostały na terenie Polski głównie w celach ciepłowniczych i rekreacyjnych (rozdział 1). Na koniec 2018 roku, odnotowano w Polsce 6 sieciowych ciepłowni geotermalnych, 3 indywidualne instalacje ciepłownicze i co najmniej 14 obiektów rekreacyjnych bazujących na wodach geotermalnych: po dwa obiekty w Szaflarach (Termy Szaflary, Gorący Potok) i Zakopanem (Aqua Park Zakopane, Polana Szymoszkowa), Bukowinie Tatrzańskiej, Białce Tatrzańskiej, Chochołowie, Kleszczowie, Uniejowie, Mszczonowie, Poznaniu, Tarnowie Podgórnym, Poddębicach, Lidzbarku Warmińskim. Wzrost zainteresowania wykorzystaniem wód i energii geotermalnej przyczynia się do rozwoju gospodarczego regionów i poprawy warunków życia społeczeństwa, z uwagi na poprawę jakości powietrza oraz udogodnienia wynikające z dobroczynnej mocy wód. Ciepłe wody, geotermalne, od wielu wieków były bowiem symbolem źródła życia i długowieczności, siły fizycznej i emocjonalnej. Możliwość korzystania z zabiegów rekreacyjnych i balneologicznych opartych na naturalnych wodach geotermalnych postrzegana jest jako skuteczna metoda relaksacyjna, rozluźniająca mięśnie, poprawiająca stan duchowy i emocjonalny. Zachowywanie dobrego wyglądu i wynikającej z niego atrakcyjności stanowi jedno z istotnych dażeń wielu ludzi.

Znajomość specyfiki geologicznej i warunków wgłębnych w konkretnej lokalizacji jest kluczowa dla podjęcia decyzji o realizacji wierceń poszukiwawczych za wodami geotermalnymi i budowy nowych obiektów ciepłowniczych/rekreacyjnych. Na etapie projektowania przedsięwzięcia jednakowo ważną kwestią wymagającą szczegółowej analizy jest ocena kierunków i sposobu utylizacji wykorzystanych wód. Modelowa procedura winna mieć na względzie: zapewnienie odnawialności zasobów energii geotermalnej, możliwość długotrwałej i bezpiecznej eksploatacji złoża oraz zapewnienie działalności efektywnej ekonomicznie ale również bezpiecznej ekologicznie. Ze względu na wciąż wysokie koszty wierceń głębokich otworów czy tez niewystarczającą chłonność skał zbiornikowych, zatłaczanie wykorzystanych wód do górotworu nie jest powszechna praktyką. W wielu przypadkach schłodzone, odpadowe wody geotermalne utylizowane są poprzez zrzut do cieków powierzchniowych. Biorąc pod uwagę wagę problemu w skali krajowej, za zasadne uznano podjęcie prac badawczych dla racjonalizacji wykorzystania odpadowych, schłodzonych wód geotermalnych. Prace badawcze ukierunkowane zostały na ocenę możliwości pozyskania wód przeznaczonych do spożycia oraz substancji balneologicznych w procesie uzdatniania schodzonych wód geotermalnych.

Odsalanie wody morskiej lub zasolonych wód podziemnych jest częstym sposobem otrzymywania wody przeznaczonej do spożycia oraz na potrzeby gospodarcze i stało się głównym źródłem wody w rejonach o suchym klimacie. Rynek uzdatniania wód napędzany jest również zwiększającym się zapotrzebowaniem na wodę, wywołanym wzrostem liczby ludności i zmianami stylu ich życia. Ważną rolę w tym względzie odgrywają malejące koszty odsalania, wywołane postępem technologicznym tego procesu. Pod koniec XX w. odsalanie wód było uważane za rozwiązanie opłacalne do produkcji wody przeznaczonej do spożycia jedynie w przypadku krajów posiadających tanie źródła energii. Obecnie, ze względu na redukcję kosztów, jest to metoda powszechnie akceptowalna. Na bazie światowych doświadczeń, w pracy dokonano przegląd dostępnych technologii odsalania nisko- i wysokozmineralizowanych wód w kontekście możliwości ich zastosowania w zakładach geotermalnych (rozdział 2). Pozwolił on na opracowanie wstępnych koncepcji procesów uzdatniania wód w odniesieniu do specyfiki zmienności właściwości fizykochemicznych wód geotermalnych pozyskiwanych w polskich uwarunkowaniach geotermalnych.

Problem deficytu wód wysokiej jakości dotyka coraz większą liczbę państw, w tym również niektóre obszary Polski. Mimo niewielkich zasobów wody w Polsce, jej zużycie gwałtownie wzrastało w latach powojennych, a prognozy wypracowywane w latach siedemdziesiątych znacząco przewyższały możliwości pokrycia rosnących potrzeb. Mając do dyspozycji średnioroczną wielkość dostępnych i możliwych do wykorzystania zasobów na poziomie 22,5 km³/rok, w roku 2000 prognozy sięgały 34 km³/rok, a w 2010 nawet 44 km³/rok. W praktyce, z punktu widzenia racjonalnej gospodarki wodnej, były to wielkości nieosiągalne. Szacuje się, że pułap możliwości zabezpieczenia dostaw wody sięga 16 km³/rok, pod warunkiem budowy zbiorników retencyjnych. W Polsce od wielu lat widoczne jest występowanie obszarów o znaczącym deficycie wód zarówno powierzchniowych, jak i podziemnych, nasilające się lokalnie i/lub regionalnie w coraz częściej pojawiających się okresach suszy hydrologicznej, szczególnie w obszarach górskich i przedgórskich. Deficyt ten rozpatrywany jest przez badaczy w trzech kategoriach:

- występowania zagrożenia dla zrównoważonego korzystania z zasobów wód powierzchniowych i podziemnych;
- zwiększonego poboru w obszarze zasobowym grupy intensywnie eksploatowanych ujęć wód podziemnych;
- braku możliwości ujmowania wód na potrzeby eksploatacji sieci wodociągowej.

Niedobór wód słodkich jest jednym z najczęściej wymienianych zagrożeń środowiska, które już występują i będą się nasilać w XXI wieku. Przedstawione w niniejszej pracy wyniki badań zrealizowane w skali laboratoryjnej (rozdział 3) i półprzemysłowej (rozdział 4) pozwoliły na ustalenie rzeczywistych możliwości zagospodarowania odpadowych, schłodzonych wód geotermalnych w kierunku otrzymywania wody przeznaczonej do spożycia, czy też wody o znaczeniu gospodarczym i technologicznym (rozdział 5). Proces odsalania wody z wykorzystaniem technik membranowych prowadzi do separacji roztworu na dwa strumienie:

- wody oczyszczonej (ang. permeate), cechującej się niską zawartością substancji rozpuszczonych,
- koncentratu (ang. retentate), który zawiera odseparowane cząstki i substancje rozpuszczone.

W wyniku przeprowadzonych badań ustalono, iż w zatężonym roztworze (koncentracie) uzyskanym w trakcie odsalania wód geotermalnych zawartość substancji rozpuszczonych znacznie przekracza stężenia w wodach geotermalnych, a dodatkowym atutem uzyskanego roztworu jest znaczące podwyższenie stężenia substancji decydujących o walorach leczniczych/balneologicznych wody, między innymi kwasu metakrzemowego, jonu fluorkowego czy też jonu jodkowego. Wyniki przeprowadzonych badań wygenerowały nowe możliwości dla aplikacji przemysłowych w kierunku wykorzystania koncentratu w obiektach balneologiczno-rekreacyjnych oraz w kosmetologii (rozdział 6).

Warto podkreślić, iż modelowa procedura utylizacji schłodzonych wód geotermalnych, po procesie odzysku ciepła, powinna być ukierunkowana na optymalizację działań w zakresie gospodarki złożem kopaliny i środowiskowe uwarunkowania wynikające z prowadzonej w zakładzie górniczym działalności. Zaproponowane w niniejszej pracy rozwiązania ukierunkowane były na usprawnienie pracy systemu geotermalnego i poprawę ekonomicznej sfery jego funkcjonowania przy jednoczesnej poprawie lokalnego bilansu wodnego i zachowaniu walorów środowiska naturalnego. W ocenie możliwości wdrożenia na skalę przemysłową procesów uzdatniania wód geotermalnych w konkretnej lokalizacji, za konieczne uznano rozpoznanie i określenie uwarunkowań hydrogeotermalnych dla bezpiecznej w długim horyzoncie czasowym eksploatacji energii geotermalnej. Wykorzystując metody modelowania numerycznego, określony został maksymalny strumień wody geotermalnej, który w konkretnych warunkach geologiczno-złożowych i gospodarczych byłby możliwy do zagospodarowania w procesie uzdatniania wody (rozdział 7).

Wynikiem końcowym prac badawczych było opracowana koncepcji instalacji przemysłowych uzdatniania wód geotermalnych w konkretnych lokalizacjach. Koncepcje te ukierunkowane zostały na wskazanie praktycznych rozwiązań dla aplikacji przemysłowych, przy uwzględnieniu skali przedsięwzięcia oraz prognozy kosztów związanych z wdrożeniem przedmiotowych systemów uzdatniania wód geotermalnych (rozdział 8).

Praca stanowi wynik realizacji kompleksowych badań, finansowanych ze środków Narodowego Centrum Badań i Rozwoju, w latach: 2008–2012, projekt *Kompleksowe wykorzystanie* wód termalnych w kontekście poprawy bilansu wodnego i ograniczenia lub likwidacji ilości zatłaczanych wód do górotworu oraz w latach 2014–2017 w ramach projektu Pozyskanie wód pitnych oraz cieczy i substancji balneologicznych w procesie uzdatniania schłodzonych wód termalnych.

W imieniu Autorów pracy, pragnę wyrazić nadzieję, że książka ta pomoże wszystkim czytelnikom, naukowcom, badaczom, przedsiębiorcom geotermalnym, a także urzędnikom kluczowych instytucji państwa, których zakres kompetencji związany jest z regulacjami formalno-prawnymi wykorzystania wód i energii geotermalnej. Praca może również stanowić inspirację i przewodnik dla decydentów oraz wiodących przedstawicieli sektora gospodarki wodnej, przedsiębiorstw specjalizujących się w zarządzaniu energią odnawialną i uzdatnianiem wody. Uważam również, że praca posiada wartość edukacyjną, za sprawą przedstawionych innowacyjnych rozwiązań technicznych, technologicznych i modelowych.

dr hab. inż. Barbara Tomaszewska

1. Wykorzystanie wód geotermalnych w Polsce

1.1. Wprowadzenie

Pod pojęciem "energii geotermalnej" rozumie się energię o charakterze nieantropogenicznym skumulowaną w postaci ciepła pod powierzchnią ziemi. Jest ona zaliczana do grupy odnawialnych źródeł energii (OZE) (ustawa z dnia 20 lutego 2015 r. o odnawialnych źródłach energii, tj. Dz.U. z 2018 r., poz. 2389). Cechą OZE jest na ogół znikome negatywne oddziaływanie na środowisko, a wykorzystanie zasobów odnawialnych przyczynia się do eliminacji lub znacznego ograniczenia emisji do atmosfery szkodliwych substancji, w tym gazów cieplarnianych. Ten czynnik stał się podstawą przyjęcia przez Parlament Europejski dyrektywy 2009/28/WE (2009), która nałożyła na państwa członkowskie UE obowiązek promowania rozwoju wykorzystania OZE i osiągnięcia do 2020 r. określonego udziału energii z OZE w końcowym zużyciu energii brutto. Dla Polski udział ten ustalono na 15%. Według projektu Polityki Energetycznej Polski do 2040 r., udostępnionego przez Ministerstwo Energii w dniu 23.11.2018 r., w odniesieniu do OZE i innych źródeł energii przewidziano:

- ✤ 60% udział węgla w wytwarzaniu energii elektrycznej w 2030 r.,
- 21% OZE w finalnym zużyciu energii brutto,
- wdrożenie energetyki jądrowej w 2033 r.,
- ♦ ograniczenie emisji CO₂ o 30% do 2030 r. (w odniesieniu do 1990 r.),
- wzrost efektywności energetycznej o 223% do 2030 r. (w odniesieniu do prognoz z 2007 r.).

Według danych Głównego Urzędu Statystycznego (GUS) (Berent-Kowalska i in. 2018), w latach 2011–2015 odnotowano w Polsce powolny wzrost wykorzystania OZE oraz niekorzystny trend, obserwowany od roku 2016 (rys. 1.1). Biorąc powyższe pod uwagę, wydaje się, że osiągnięcie wskazanego dla Polski celu w postaci 15% udziału OZE w końcowym zużyciu energii brutto do 2020 r. może być zagrożone.

Udział pozyskania energii z poszczególnych źródeł OZE w Polsce w roku 2017 przedstawiono na rysunku 1.2. Dominujący udział miały biopaliwa stałe (67,9%), następnie energia wiatru (14,0%) i biopaliwa ciekłe (10,0%). Na końcu tego zestawienia znajdowała się energia geotermalna, której udział szacowany był na 0,25%. Łączna ilość energii pozyskanej ze źródeł odnawianych w Polsce w 2017 r. wyniosła 383 168 TJ (w tym 946 TJ energii pochodziło z energii geotermalnej; rys. 1.2) (Berent-Kowalska i in. 2018). Zgodnie z regulacjami określonymi ustawą z dnia 9 czerwca 2011 r. Prawo geologiczne i górnicze (tj. Dz.U. z 2017 r., poz. 2126) wody termalne (określane w literaturze oraz niniejszej pracy mianem wód geotermalnych) to wody podziemne, które mają na wypływie z ujęcia temperaturę co najmniej 20°C, uznawane są za kopaliny, podobnie jak wody lecznicze i solanki. Według stanu na 31.12.2017 r. zostały one udokumentowane w około 480 ujęciach położonych w 131 miejscowościach. Sumaryczne zasoby eksploatacyjne solanek, wód leczniczych i termalnych oszacowane zostały na ponad 6,0 tys. m³/h (tab. 1.1; Felter i in. 2017).



Rys. 1.1. Udział energii ze źródeł odnawialnych w końcowym zużyciu energii brutto (Berent-Kowalska i in. 2018) Fig. 1.1. Share of energy from renewable sources in final gross energy consumption (Berent-Kowalska et al. 2018)



Rys. 1.2 Pozyskanie energii ze źródeł odnawialnych w Polsce, według nośników w 2017 r. (Berent-Kowalska i in. 2018)



Tabela 1.1. Zasoby eksploatacyjne wód podziemnych zaliczonych do kopalin w Polsce (wg stanu na 31.12.2017 r.) (na podstawie Felter i in. 2017)

Table 1.1. Groundwater resources in Poland classified as a minerals deposits (state on 31/12/2017)

Rodzaj wody	Liczba złóż	Zasoby eksploatacyjne [m ³ /h]
Solanki	1	3,70
Geotermalne	21	4 044,30
Lecznicze	89	1 964,85
Łącznie	131	6 012,85





Fig. 1.3. Geothermal energy applications in Poland, 2018 (Kępińska 2018, updated.)
1 – district heating systems, 2 – health resorts, 3 – recreation centers, 4 – wood drying, 5 – fish farming,
6 – recreation centers in realization, 7 – heating system at early stage, 8 – some planned co-generation plants

Pozyskanie wód przeznaczonych do spożycia oraz cieczy i substancji balneologicznych...

Wody geotermalne w Polsce występują na znacznym obszarze Niżu Polskiego, w Karpatach (zwłaszcza wewnętrznych), ponadto w niektórych rejonach Sudetów i zapadliska przedkarpackiego. W obszarze Niżu Polskiego najkorzystniejsze warunki do wykorzystania zasobów wód panują w piaskowcowych utworach kredy dolnej i jury dolnej, które występują w formacjach o zasięgu przekraczającym 1/2 powierzchni kraju. W Karpatach wewnętrznych rozpatrywane wody występują głównie w mezozoicznych skałach węglanowych podłoża niecki podhalańskiej. W obszarze sudeckim związane są głównie z rozłamami i nieciągłościami tektonicznymi w obrębie skał krystalicznych i metamorficznych, przy czym najlepiej rozpoznanym i perspektywicznym obszarem jest rejon Jeleniej Góry. Omawiane wody występują też m.in. w Lądku-Zdroju i Dusznikach-Zdroju.

Wody i energia geotermalna (tzw. geotermia głęboka) stosowane są w Polsce w ciepłownictwie (w sześciu sieciach c.o. i w kilku instalacjach indywidualnych), w lecznictwie uzdrowiskowym (balneoterapii), rekreacji, a w pojedynczych przypadkach także do innych celów (m.in. suszenia drewna, podgrzewania boisk sportowych, hodowli ryb, upraw rolnych czy kosmetologii) (rys. 1.3).

1.2. Sposoby zagospodarowania wód i energii geotermalnej

Ciepłownictwo sieciowe i indywidualne

Pierwsza geotermalna instalacja ciepłownicza w kraju została uruchomiona przez Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi Polskiej Akademii Nauk w 1992 r. na Podhalu; był to Doświadczalny Zakład Geotermalny PAN Bańska–Biały Dunajec. Stanowił on podstawę założenia i działalności Geotermii Podhalańskiej (obecnie PEC Geotermia Podhalańska SA), a także innych instalacji tego typu w kraju. Pionierskie inwestycje z początku lat dziewięćdziesiątych XX w. zaowocowały powstaniem nowych instalacji. W roku 2018 r. pracowało w Polsce sześć ciepłowni geotermalnych zaopatrujących sieci centralnego ogrzewania (c.o.). Ciepłownie te znajdują się na Podhalu oraz na Niżu Polskim: w Mszczonowie, Uniejowie, Poddębicach, Pyrzycach i Stargardzie (rys. 1.3). W ostatnich latach uruchomiono również co najmniej trzy zakłady zaopatrujące własne obiekty w ciepło geotermalne, w miejscowościach: Kleszczów, Cudzynowice i Karpniki. W tabeli 1.2 przedstawiono wybrane dane dotyczące pracy wspomnianych ciepłowni geotermalnych.

W Mszczonowie woda geotermalna eksploatowana jest jednootworowo (jednym otworem produkcyjnym bez zatłaczania schłodzonej wody do górotworu). Zatwierdzone zasoby eksploatacyjne ujęcia Mszczonów IG-1 wynoszą 60 m³/h wody, a temperatura wody na wypływie z ujęcia 42°C. W 2018 r. zainstalowana moc geotermalna wynosiła 3,7 MW_t, natomiast całkowita osiągała 8,3 MW_t (www.geotermia.com.pl). Sprzedaż ciepła geotermalnego w 2018 r. wyniosła około 15,5 TJ, co stanowiło około 40% całkowitej sprzedaży ciepła (dane Geotermii Mazowieckiej SA). Otwór produkcyjny zasila w ciepło sieć c.o. oraz Termy Mszczonów w ciepło i wodę, która wykorzystywana jest w basenach rekreacyjnych. Po schłodzeniu,

(cieptownie sieciowe według Kępińska 2018 i informacji od operatorów, indywidualne instalacje cieptownicze według Bujakowski 2018, dane dot. poboru wody geotermalnej według Szuflicki i in. 2018; PEC Geotermia Podhalańska 2018) Tabela 1.2. Geotermalne cieplownie sieciowe i indywidualne w Polsce, 2018 r.

(geothermal district plants acc. to Kępińska 2018 and information shared by operators, individual heating plants acc. to Bujakowski 2018, data on yearly water intakes acc. to Szuflicki et al. 2018; PEC Geotermia Podhalańska 2018) Table 1.2. Geothermal district and individual heating plants in Poland, 2018

zacja	Temperatura wody na wypływie [°C]	Maksymalna wydajność ujęcia wody geotermalnej [m ³ /h]	Mineralizacja wody geotermalnej [g/1]	Zainstalowana moc cieplna – geotermalna [MWt]	Sprzedaż ciepła geotermalnego [TJ]	Pobór wody geotermalnej w 2017 r. [m ³ /r]
		Ciepłow	vnie sieciowe (c.o.)			
	42	60	0,5	3,7	15,5	335 600
	68	252	0,4	10	50	$1 \ 054 \ 721$
	82-86	1070	2,5	40,7	451	4 802 103
	61	360	120	6	57	889 440
	83	180	150	12,6	230	1 246 846
	68	120	6-8	3,2	9,6	554 040
		Indywidualne	e instalacje ciepłow	micze		
	52	150	2,5	b.d.	7,8*	74 373
	28	82	15	b.d.	1,01	23 774
	54	44	0,5	b.d.	0,011	104

* Wartości oszacowane, wykorzystanie ciepła dla potrzeb własnych obiektów

1. Wykorzystanie wód geotermalnych w Polsce

15

w układzie grzewczym część wody jest kierowana do wodociągu miejskiego i wykorzystywana do spożycia przez ludzi.

W Poddębicach zainstalowana moc ciepłowni geotermalnej wynosi 10 MW_t. Zatwierdzona wydajność eksploatacyjna wody to 252 m³/h, przy temperaturze na wypływie 68°C. Podobnie jak w Mszczonowie, także w Poddębicach wody eksploatowane są jednootworowo (rys. 1.4). Operatorem ciepłowni jest Geotermia Poddębice Sp. z o.o. W 2018 r. sprzedaż ciepła geotermalnego wyniosła tutaj około 50 TJ, zasilając część budynków użyteczności publicznej, szkoły, szpital, budynki wielorodzinne (dane Geotermii Poddębice Sp. z o.o.). Część strumienia wody – kierowana jest również do basenów rekreacyjnych, oraz do celów rehabilitacyjnych w szpitalu powiatowym. W Poddębicach woda geotermalna ze względu na niską mineralizację 0,4 g/l, została udostępniona w pijalni wody (www.geotermia.poddebice.pl). Przedsiębiorca i miasto Poddębice realizują i planują kolejne przedsięwzięcia ukierunkowane na wszechstronne zagospodarowania wody i energii geotermalnej.

Na Podhalu, dla potrzeb geotermalnej sieci grzewczej, eksploatowane są obecnie trzy otwory produkcyjne oraz dwa otwory chłonne. Do 2017 r. łączna zatwierdzona wydajność eksploatacyjna otworów produkcyjnych wynosiła 960 m³/h (tab. 1.2). W 2017 r., po zrealizowanych w otworze Bańska PGP-3, pracach specjalnych, technicznych polegających na kwasowaniu poziomu złożowego, zasoby ujęcia wzrosły o 110 m³/h, co przyczyniło się do podwyższenia sumarycznych zasobów eksploatacyjnych trzech ujęć produkcyjnych do 1070 m³/h (tab. 1.2). Temperatura wód na wypływie z ujęć waha się tutaj od 82 (Bańska IG-1) do 86°C (Bańska PGP-1, Bańska PGP-3) (rys. 1.5). W 2018 r. zainstalowana moc cieplna geotermalna wynosiła 40,7 MW, podczas gdy całkowita – 82,6 MW. Operatorem sieci jest PEC Geotermia Podhalańska SA. Sprzedaż ciepła geotermalnego wyniosła w 2017 około 451 TJ (ok. 90%



Rys. 1.4. Otwór geotermalny w Poddębicach (fot. Geotermia Poddębice Sp. z o.o.) Fig. 1.4. Geothermal hole in Poddębice (phot. Geotermia Poddębice Sp. z o.o.)

całkowitej sprzedaży) (dane PEC Geotermia Podhalańska SA) (PEC Geotermia Podhalańska 2018). Geotermalna sieć c.o. pokrywała około 35% zapotrzebowania na ciepło w Zakopanem, zasilała też niektóre budynki w innych miejscowościach (Bańskiej Niżnej, Białym Dunajcu, Poroninie). Przeważająca część strumienia wody geotermalnej, schłodzonej w wymiennikach ciepła jest zatłaczana dwoma otworami chłonnymi z powrotem do zbiornika geotermalnego. Z części zasobów wodnych korzystają dwa ośrodki rekreacyjne, a nadmiar wody, po dodatkowym schłodzeniu w chłodniach wentylatorowych jest odprowadzany do pobliskiej rzeki. Omawiana ciepłownia należy do największych w Europie (poza Islandią). Geotermalny układ grzewczy jest stale modernizowany i rozbudowywany. Dzięki wsparciu finansowemu Narodowego Funduszu Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej, planowany jest wzrost geotermalnej mocy cieplnej systemu w celu przyłączania kolejnych odbiorców w Zakopanem, Poroninie, Białym Dunajcu, a w przyszłości również w Kościelisku. Zwiekszeniem liczby przyłączeń do geotermalnej sieci c.o. zainteresowana jest również Gmina Szaflary, która jest beneficjariuszem dotacji na wykonanie kolejnego otworu geotermalnego. W porozumieniu z PEC Geotermią Podhalańską SA, również Nowy Targ jest zainteresowany doprowadzeniem geotermalnej sieci grzewczej do części obiektów w mieście, zasilanej ciepłem wody, która będzie wydobywana nowym otworem w Szaflarach.

W Pyrzycach, do 2017 r. eksploatacja wody geotermalnej prowadzona była dwoma otworami produkcyjnymi i dwoma chłonnymi. Zatwierdzona wydajność eksploatacyjna wynosiła łącznie 370 m³/h wody o temperaturze na wypływie 61°C. Zainstalowana moc geotermalna wynosiła 6 MW_t (całkowita to 22 MW_t). W sezonie grzewczym 2017/2018 r. włączono do układu nowy otwór produkcyjny o zasobach eksploatacyjnych rzędu 200 m³/h i temperaturze wody na wypływie 65°C. Od tego czasu jest on jedynym otworem wydobywczym,



Rys. 1.5. Otwór geotermalny Bańska PGP-1, Geotermia Podhalańska SA (fot. A. Kasztelewicz) Fig. 1.5. Geothermal hole Bańska PGP-1, Geotermia Podhalańska SA (phot. A. Kasztelewicz)

podczas gdy cztery dotychczasowe otwory (produkcyjne i chłonne) działają jako chłonne (www.geotermia.inet.pl). Sprzedaż ciepła geotermalnego przez Geotermię Pyrzyce Sp. z o.o. wyniosła w 2018 r. około 57 TJ (około 62% całkowitej sprzedaży). Do sieci c.o. podłączonych było około 90% wszystkich odbiorców ciepła w tym trzynastotysięcznym mieście (dane Geotermii Pyrzyce Sp. z o.o.).

W Stargardzie system geotermalny pracował w 2018 r. w układzie jednego otworu produkcyjnego i jednego otworu chłonnego. Woda geotermalna wydobywana jest z wydajnością 180 m³/h i temperaturą 87°C. Zainstalowana moc geotermalna wynosi 12,6 MW_t, a sprzedaż ciepła 230 TJ (dane G-Term Energy Sp. z o.o.). Instalacja należąca do G-Term Energy Sp. z o.o. sprzedaje ciepło Przedsiębiorstwu Energetyki Cieplnej w Stargardzie (do ciepłowni węglowej z niewielkim udziałem gazu o mocy 116 MW_t). Pod względem rocznej sprzedaży ciepła geotermalnego instalacja geotermalna w Stargardzie jest drugą w Polsce (po Podhalu). Planowany jest wzrost sprzedaży ciepła geotermalnego do miejscowego PEC. W tym celu Spółka G-Term Energy Sp. z o.o. przygotowywała się do wiercenia czterech nowych otworów (rozpoczęcie prac przewidziano w 2019 r.).

W Uniejowie układ eksploatacyjny wody geotermalnej obejmuje otwór produkcyjny i dwa otwory chłonne. Zatwierdzone zasoby eksploatacyjne wody geotermalnej wynoszą 120 m³/h przy temperaturze na wypływie 67°C. W 2018 r. całkowita zainstalowana moc wynosiła 7,4 MW_t, w tym 3,2 MW_t mocy geotermalnej. Sprzedaż ciepła geotermalnego przez Geotermię Uniejów Sp. z o.o. osiągnęła około 9,6 TJ. Do geotermalnej sieci c.o. podłączonych było około 80% budynków w mieście (dane Geotermii Uniejów Sp. z o.o., www.geotermia. uniejow.pl). Woda geotermalna służy do zasilania zarówno sieci c.o., jak i Term Uniejów (rys. 1.6). Część strumienia wód zużywana jest ponadto do innych celów (m.in. podgrzewanie murawy boiska piłkarskiego). Planowana jest dalsza rozbudowa sieci grzewczej, w tym rozbudowa geotermalnych obiektów uzdrowiskowych, a balneoterapia i rekreacja są od kilku lat podstawą gospodarczego rozwoju miasta.



Rys. 1.6. Geotermia Uniejów (fot. Geotermia Uniejów) Fig. 1.6. Geothermy of Uniejów (phot. Geotermia Uniejów)

Indywidualne (lokalne) systemy grzewcze dostarczające ciepło geotermalne funkcjonują również w trzech miejscowościach. W Cudzynowicach, koło Kazimierzy Wielkiej (województwo świętokrzyskie), z utworów cenomanu od 2016 r. odwiertem Cudzynowice GT-1, pozyskiwana jest woda geotermalna z wydajnością 82 m³/h. Temperatura wody na wypływie z ujęcia wynosi 28°C, a mineralizacja wody – około 15 g/l. Woda udostępniona została się z głębokości około 670–750 m p.p.t. Jest ona stosowana do ogrzewania budynku Zespołu Szkół Rolniczych w Cudzynowicach (Bujakowski 2018). W 2014 r., wykonano również nowy otwór Karpniki KT-1 (10 km na SE od Jeleniej Góry), którego głębokość przekroczyła 2000 m. Ujęto nim wodę geotermalną ze spękanych granitów karbonu górnego. Zasoby eksploatacyjne ujęcia wynoszą 44 m³/h, a temperatura wody na wypływie osiąga 54°C. Mineralizacja wody jest bardzo niska i wynosi 0,5 g/l. Zasoby energii geotermalnej są wykorzystywane od 2016 r. do ogrzewania obiektów hotelowych pałacu w Karpnikach (Bujakowski 2018).

Również, w 2016 r. rozpoczęto eksploatację dubletu geotermalnego Kleszczów GT-1 i Kleszczów GT-2 (wykonanych w 2009 i 2011 r.) w Kleszczowie koło Bełchatowa. Zasoby wód geotermalnych eksploatowane są z poziomu wodonośnego piaskowców jury dolnej/ triasu, które występują na głębokości 1600–1700 m. Zasoby eksploatacyjne ujęcia Kleszczów GT-1, wynoszą 150 m³/h, a temperatura wody na wypływie około 52°C. Mineralizacja wody jest niska i nie przekracza 4,5 g/l. Zasoby energii geotermalnej wykorzystywane są do pod-grzewania wody w basenach rekreacyjnych i ogrzewania hotelu w Kleszczowie.

Zainstalowana geotermalna moc cieplna sieciowych instalacji ciepłowniczych w Polsce, w 2018 r. wyniosła łącznie około 74 MW_t , (całkowita około 140 MW_t), a sprzedaż ciepła geotermalnego osiągnęła wartość 813 TJ.

Uzdrowiska, ośrodki rekreacyjne i kąpieliska

W 2018 r. wody geotermalne były wykorzystywane w zabiegach leczniczych, w 10 polskich uzdrowiskach: Cieplice Śląskie Zdrój, Lądek Zdrój (rys. 1.7), Duszniki Zdrój, Ciecho-



Rys. 1.7. Zakład przyrodoleczniczy Wojciech Uzdrowisko Lądek-Długopole SA (fot. A. Kasztelewicz)Fig. 1.7. Natural Treatment Center Wojciech in Lądek-Długopole SA (phot. A. Kasztelewicz)

cinek, Konstancin, Ustroń, Iwonicz Zdrój, Marusza k. Grudziądza, Rabka Zdrój, Uniejów. Zasoby eksploatacyjne poszczególnych ujęć wód zawierały się w przedziale od około 2 do 200 m³/h, podczas gdy maksymalne temperatury na wypływie z otworów i kilku źródeł wynosiły od około 20 do 60°C (Kępińska 2016). Ponadto, w 2018 r., zagospodarowano wody w co najmniej 15 ośrodkach rekreacyjnych i kąpieliskach, w tym 7 zlokalizowanych zostało na Podhalu: Zakopane, Bańska Niżna, Bukowina Tatrzańska, Białka Tatrzańska, Witów, Mszczonów, Uniejów, Poddębice, Poznań, Tarnowo Podgórne, Cieplice Śląskie-Zdrój, Kleszczów.

Inne zastosowania

Do innych pojedynczych, kierunków wykorzystania i zagospodarowania zasobów geotermalnych zaliczyć należy: hodowlę łososia atlantyckiego w Janowie k. Trzęsacza (uruchomiona w 2015 r.), suszenie drewna ciepłem geotermalnym w obiekcie IGSMiE PAN na Podhalu, podgrzewanie boiska piłkarskiego i ścieżki spacerowej w Uniejowie czy też wytwarzanie kosmetyków i soli (mi.in. jodowo-bromowych) w Rabce Zdroju, Iwoniczu Zdroju i Lądku Zdroju. W Pyrzycach oraz w Uniejowie rozpoczęto stosowanie wody geotermalnej w przetwórstwie spożywczym.

1.3. Stan geotermii w Polsce na tle Europy

W porównaniu z wieloma innymi krajami europejskimi wykorzystanie wód i energii geotermalnej w Polsce należy uznać za wciąż nieznaczne. Według danych Europejskiego Kongresu Geotermalnego 2016 Polska była pod tym względem dopiero na 12. miejscu w Europie wśród 30 krajów, które objęto analizą statystyczną. Biorąc pod uwagę liczbę geotermalnych systemów ciepłowniczych w Europie i w Polsce: w 2017 r. w Europie było ich 294, w Polsce natomiast pracowało ich tylko 6. Co więcej – w krajach europejskich w różnych stadiach realizacji projektów i inwestycji było ponad 150 następnych geotermalnych instalacji ciepłowniczych lub kogeneracyjnych (2017 EGEC Market Report), a w Polsce dopiero w latach 2017–2018, w początkowych etapach realizacji (najwyżej na etapie wierceń lub przygotowania do nich) było kilka nowych projektów ukierunkowanych na wykorzystanie energii geotermalnej w sieciach ciepłowniczych.

Dane Głównego Urzędu Statystycznego wskazują, że w Polsce łączne końcowe zużycie energii brutto ze źródeł odnawialnych osiągnęło w 2016 r. 328 991 TJ, co stanowiło 11,30% końcowego zużycia energii brutto (Berent-Kowalska i in. 2017). W zakresie zużycia ciepła i chłodu, energia geotermalna osiągnęła zaledwie około 0,25% udziału.

Energia geotermalna to czysta energia. Zobowiązania Polski w stosunku do krajów członkowskich Unii Europejskiej zakładają, że w 2020 r. 15% końcowego zużycia energii brutto będzie pochodzić ze źródeł odnawialnych (Dyrektywa 2009/28/EU; Krajowy Plan Działania (KPD) 2010; Polityka energetyczna Polski do 2030). Będzie dominować biomasa, znaczący też będzie udział energii wiatrowej. W przypadku sektora ciepła i chłodu końcowe zużycie energii brutto z OZE w 2020 r. ma być osiągnięte głównie przy dominacji biomasy (86%), podczas gdy udział energii słonecznej określono na 8,5%, a energii geotermalnej – 3%. Przy obecnym udziale geotermii – do 2020 r. zbliżenie się chociażby do nawet tego nieznacznego zakładanego poziomu wymaga wielu inwestycji dla rozbudowy istniejących i budowy kilku czy nawet kilkunastu nowych ciepłowni geotermalnych.

W 2016 r. Ministerstwo Środowiska uruchomiło program wsparcia dla projektów geotermalnych ukierunkowanych na zastosowania energetyczne (ciepłownictwo sieciowe, kogeneracja). W pierwszym etapie przeznaczono 200 mln zł na wiercenie geotermalnych otworów badawczych, ponadto 500 mln zł na wiercenie kolejnych otworów oraz na inną infrastrukturę. Wprowadzono także następne etapy tego wsparcia (www.nfosigw.gov.pl). Środki z tego programu są wypłacane przez Narodowy Fundusz Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej. Wsparcie może mieć formę dotacji (do 100% w przypadku samorządów), pożyczki czy też inwestycji kapitałowej. Na przełomie 2016/2017 r. złożono około 30 wniosków na dofinansowanie wierceń oraz na inne prace. Niektóre z nich uzyskały już pozytywne decyzje.

Inne możliwości finansowania projektów geotermalnych są związane z różnorodnymi programami krajowymi, unijnymi, a także (od niedawna) z mechanizmami Europejskiego Obszaru Ekonomicznego i Norweskiego Mechanizmu Finansowego dla Polski w okresie do 2021 r.

Poza aspektami związanymi ze wsparciem finansowym inwestycji geotermalnych, dla pomyślnego i trwałego rozwoju wykorzystania energii geotermalnej w Polsce potrzebne jest wprowadzenie systemu obejmującego m.in. odpowiednie przepisy prawne, administracyjne, finansowe i inne, a także strategię rozwoju geotermii. W przypadku sprzyjających zapisów prawnych, niektóre z nich zawiera prawo geologiczne i górnicze (Ustawa Prawo geologiczne i górnicze 2017).

Nie ma natomiast nadal odpowiednich zapisów dotyczących wykorzystania/zagospodarowania ciepła z odnawialnych źródeł (w tym z geotermii) m.in. w ustawie OZE (Ustawa o odnawialnych źródłach energii 2015). Braki występują także w kilku innych ustawach. Propozycje uzupełnień w tym zakresie były i są zgłaszane przez środowiska branżowe. Bardzo istotną kwestią jest także wprowadzenie sprzyjających narzędzi fiskalnych dla odbiorców czystego ciepła z geotermii (i in. bezemisyjnych OZE), w tym obniżenie podatku VAT. Byłby to powrót do początków rozwoju ciepłownictwa geotermalnego w Polsce u zarania lat dziewięćdziesiątych XX wieku, kiedy to stawka VAT w cenie ciepła geotermalnego dla jego odbiorców na Podhalu wynosiła 8%. Starania w tym zakresie zostały podjęte przez przedstawicieli branży w 2018 r.

Należy też podkreślić, że nie wprowadzono jeszcze w Polsce tak ważnego narzędzia, jakim jest fundusz ubezpieczenia ryzyka geotermalnego. W coraz większej liczbie krajów fundusz taki działa i sprzyja rozwojowi geotermii (m.in. w Danii, Francji, Holandii, Niemczech). Jeden z nowszych i ważnych przeglądów w tym zakresie zawiera opracowanie Boissavy i Schmidlé-Bloch (2014), a także Raport z wizyt studyjnych projektu GeoHeatPol (www.eeagrants.agh.edu.pl). Propozycja jego organizacji w Polsce była już kilkakrotnie zgłaszana w ostatnich kilkunastu latach (m.in. Kępińska i Tomaszewska 2010; Kasztelewicz 2016), także jako efekt kilku projektów unijnych (2006–2017). Najnowsza propozycja dostosowana do warunków naszego kraju została przedstawiona w 2017 r. w ramach Projektu EOG GeoHeatPol przez specjalistów z Europejskiej Rady Energii Geotermalnej. Jak znaczące jest to narzędzie dla pobudzenia rozwoju geotermii świadczy fakt, że w 2018 r. rozpoczęto realizację projektu Unii Europejskiej w ramach H2020, dotyczącego m.in. organizacji takiego funduszu zarówno w skali europejskiej, jak i w kilku wybranych krajach (w tym w Polsce). Jego inicjatorem jest EGEC, jednym z partnerów jest polski zespół IGSMiE PAN, a współ-pracować będą m.in. przedstawiciele zakładów geotermalnych w Polsce.

Ważnym czynnikiem dla szerszego rozwoju geotermii w Polsce byłoby także obniżenie kosztów wierceń, które są podstawowym elementem nakładów inwestycyjnych. Praktyka zagraniczna wskazuje, że mogą one być niższe (vide: Raport z wizyt studyjnych projektu GeoHeatPol; www.eeagrants.agh.edu.pl).

1.4. Podsumowanie

W ostatnich latach w Polsce następował umiarkowany wzrost wykorzystania energii geotermalnej w celach grzewczych, bardziej dynamiczny natomiast w celach rekreacyjnych i balneoterapeutycznych. Był on wolniejszy niż w sporej liczbie krajów o podobnym potencjale zasobowym i zapotrzebowaniu na ciepło. Biorąc pod uwagę istniejący system wsparcia, zarządzanego przez NFOŚiGW, można oczekiwać bardziej dynamicznego niż dotychczas rozwoju wykorzystania geotermii w Polsce w nadchodzących latach.

Główną dziedziną zagospodarowania geotermii w Polsce powinno być ciepłownictwo, gdyż przynosi ono niskoemisyjność, poprawia jakość życia i zdrowia społeczeństwa. Inne perspektywiczne (chociaż do tej pory nierozwijane w Polsce) dziedziny rozwoju zagospodarowania wód i energii geotermalnej to także m.in. rolnictwo, hodowle wodne, zastosowania przemysłowe. Ważnymi kierunkami są również rekreacja i lecznictwo. Wody geotermalne, po ich energetycznym wykorzystaniu, mogą znaleźć zastosowanie także jako wody przeznaczone do spożycia, mineralne, przemysłowe i do innych celów (z uwagi na pierwotną mineralizację i skład chemicznych lub też dzięki nowoczesnym technologiom) wyniki pierwszych projektów B+R w tym zakresie zostały przedstawione w niniejszej monografii.

Literatura

2017 EGEC Market Report. Key Findings (www.egec.org).

- Berent-Kowalska G., Kacprowska J., Moskal I., Jurgaś A., Kacperczyk G. i in., 2017 Energia ze źródeł odnawialnych w 2016 r. Informacje i opracowania statystyczne. GUS. Warszawa.
- Boissavy Ch. i Schmidlé-Bloch V., 2014 Manual for implementing sustainable support schemes for GEODH (www.aeodh.eu).
- Bujakowski W., Tomaszewska B. (red.) i in., 2014 Atlas możliwości wykorzystania wód geotermalnych do skojarzonej produkcji energii elektrycznej i ciepła przy zastosowaniu systemów binarnych w Polsce. Wyd. IGSMIE PAN. Kraków.
- Bujakowski W., 2018 Dane dotyczące ujęć wód geotermalnych w Polsce. Materiały arch. IGSMiE PAN. 2018 (niepublikowane).

Dyrektywa 2009/28/EU; Krajowy Plan Działania (KPD) 2010; Polityka energetyczna Polski do 2030.

- Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/28/WE z dn. 23 kwietnia 2009 r. w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych zmieniająca i w następstwie uchylająca dyrektywy 2001/77/WE oraz 2003/30/WE.
- Felter A., Skrzypczyk L., Socha M., Sokołowski J., Stożek J., Gryszkiewicz I., Gryczko-Gostyńska A., 2017 Mapa zagospodarowania wód podziemnych zaliczonych do kopalin w Polsce. PIG-PIB. Warszawa.
- Kasztelewicz A., 2016 Propozycja ubezpieczeń przedsięwzięć geotermalnych w Polsce wykorzystująca doświadczenia krajów europejskich. Technika Poszukiwań Geologicznych. Geotermia, Zrównoważony Rozwój nr 1, s. 173–184.
- Kępińska B., 2016 Przegląd stanu wykorzystania energii geotermalnej w Polsce, 2014–2015. Technika Poszukiwań Geologicznych. Geotermia, Zrównoważony Rozwój nr 1, s. 19–35.
- Kępińska B., 2018 Przegląd stanu wykorzystania energii geotermalnej w Polsce w latach 2016–2018. Technika Poszukiwań Geologicznych. Geotermia, Zrównoważony Rozwój nr 1, s. 11–27.
- Kępińska B., Tomaszewska B., 2010 Główne bariery rozwoju wykorzystania energii geotermalnej w Polsce. Propozycje zmian. Przegląd Geologiczny vol. 58, nr 7, s. 594–598.
- PEC Geotermia Podhalańska, 2018 Nasza Geotermia. http://geotermia.pl/magazyn-nasza-geotermia/ dostęp: 3.12.2018.
- Polityka energetyczna Polski do 2030 roku. Ministerstwo Gospodarki. Monitor Polski, 2010 r., nr 2, poz. 11. Warszawa.

Polityka Energetyczna Polski do 2040 roku – projekt Ministerstwa Energii z dnia 23.11.2018.

https://www.gov.pl/web/energia/polityka-energetyczna-polski-do-2040-r-zapraszamy-do-konsultacji1 Raport z wizyt studyjnych. Projekt GeoHeatPol (www.eeagrants.agh.edu.pl).

- Szuflicki M., Malon A., Tymiński M. (red.), Bońda R., Brzeziński D., Czapigo-Czapla M., Czapowski G., Kalinowska A., Malon A., Mikulski S.Z., Miśkiewicz W., Oszczepalski S., Siekiera D., Skrzypczyk L., Sokołowski J., Stawierej J., Szamałek K., Szczygielski W., Szuflicki M., Tymiński M., 2018 – Bilans zasobów złóż kopalin w Polsce według stanu na 31.XII.2017. PIG-PIB. Warszawa.
- Ustawa o odnawialnych źródłach energii z dn. 20 lutego 2015 (Dz.U. z 2018 r., poz. 2389).
- Ustawa Prawo geologiczne i górnicze. Jednolity tekst ustawy. Dz.U. z 2017 r. poz. 2126.

www.eeagrants.agh.edu.pl – dostęp: 15.06.2018.

- www.egec.org dostęp: 25.06.2018.
- www.geodh.eu dostęp: 26.05.2018.
- www.geotermia.inet.pl dostęp: 7.06.2018.
- www.geotermia.com.pl dostęp: 20.05.2018.

www.geotermia.poddebice.pl - dostęp: 10.06.2018.

- www.min-pan.krakow.pl dostęp: 11.06.2018.
- www.nfosigw.gov.pl dostęp: 11.06.2018.

www.geotermia.uniejow.pl – dostęp: 11.06.2018.

www.psp.mos.gov.pl - dostęp: 11.06.2018.

Pozyskanie wód przeznaczonych do spożycia oraz cieczy i substancji balneologicznych...

Informacje przekazane przez geotermalne przedsiębiorstwa ciepłownicze: Geotermia Mazowiecka SA. Geotermia Poddębice Sp. z o.o. PEC Geotermia Podhalańska SA. Geotermia Pyrzyce Sp. z o.o. G-Term Energy Sp. z o.o. Geotermia Uniejów Sp. z o.o. Analiza i ocena dostępnych metod odsalania nisko- i wysokozmineralizowanych wód w kontekście możliwości ich zastosowania w zakładach geotermalnych

2.1. Wprowadzenie

Zbyt intensywne wykorzystanie 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 przeznaczonych do spożycia staje się ograniczony. Jednym z rozwiązań tego problemu jest uzdatnianie bądź odsalanie, które dostarcza wody zarówno na potrzeby nawadniania upraw, jak i cele przemysłowe i komunalne. Jedną z głównych przyczyn rozwoju procesów uzdatniania/odsalania wód są więc niedobory wody słodkiej w wielu krajach świata. Obecnie ponad 20 krajów, głównie ze Środkowego i Bliskiego Wschodu oraz Północnej Afryki, odczuwa strukturalny i periodyczny brak wody. Fakt ten, w powiązaniu ze znacznym wzrostem liczby ludności, powoduje, że ilość wody przypadająca na mieszkańca spada znacznie poniżej 1500 m³, tj. wielkości ustalonej przez Narody Zjednoczone jako minimum egzystencji (Tsiourtis 2001).

Odsalanie wody morskiej i zasolonych wód podziemnych jest częstym sposobem otrzymywania wody przeznaczonej do spożycia i na potrzeby gospodarcze. Stało się również głównym źródłem wody w rejonach o suchym klimacie, przede wszystkim w krajach Bliskiego Wschodu, gdzie znajduje się dwie trzecie, według jednych źródeł, a połowa według innych, wszystkich pracujących w świecie instalacji do odsalania wody (Tsiourtis 2001; Sadhukhan i in. 1999; Bodzek i Konieczny 2005; Morin 1995). Rozwój technologii odsalania wód słonawych i morskich, związany jest przede wszystkim z rozwojem gospodarczym w rejonach ubogich w wodę słodką lub w obszarach, gdzie woda jest trudno dostępna, a koszty jej pozyskania są zbyt wysokie. Rynek odsalania napędzany jest również ograniczonym zaopatrzeniem ludności w wodę do spożycia oraz zwiększającym się zapotrzebowaniem na wodę, z uwagi na wzrost liczby ludności i zmiany stylu ich życia. Ważną rolę odgrywają również malejące koszty wykorzystania procesów odsalania, wywołane postępem technologicznym. Ze względu na odnotowaną istotną redukcję kosztów w ostatnich dwóch-trzech dekadach, metody te są powszechnie akceptowalne.

Około 30% ludności świata cierpi na niedobór wody przeznaczonej do spożycia (United Nations... 2003). Nieograniczonym źródłem wody do procesów odsalania jest woda morska. Drugim źródłem są tzw. wody słonawe (ang. *brackish water*). Wody słonawe pobierane są najczęściej ze źródeł podziemnych (Alley 2003). W tabeli 2.1 przedstawiono zakres zasolenia wód morskich i słonawych.

Średnia zawartość soli w wodzie morskiej wynosi 35 000 mg/l, przy czym wartości te mogą wahać się od 24 000 do 42 000 mg/l w zależności od lokalizacji. Wody słonawe są mniej zasolone; często ilość soli wynosi 2000–5000 mg/l. Standardy wody do spożycia podają zasolenie poniżej 250 mg/l. Dla wody zawierającej 35000 mg/l soli wymagane są membrany o współczynniku retencji 99,3%, by otrzymać wodę do spożycia w jednostopniowym układzie RO. Zasolenie wód geotermalnych zmienia się w szerszym zakresie od 0,5 do nawet 120 g/l.

> Tabela 2.1. Zasolenie wód morskich i słonawych (Seawater i Brackish Water Desalination... 2004)

Woda	Całkowite zasolenie [mg/l]
Morze Bałtyckie	7 000
Oceany	35 000
Morze Śródziemne	38 000
Morze Czerwone	41 000
Zatoka Perska	45 000
Morze Aralskie	29 000
Woda pitna	<1 000
Niskozasolona woda słonawa	1 000-5 000
Wysokozasolona woda słonawa	5 000-15 000

Table 2.1. Salinity of sea and brackish water (Seawater and Brackish Water Desalination... 2004)

2.2. Przegląd metod odsalania

Proces odsalania polega na oddzieleniu wody pozbawionej soli z wody morskiej lub wody słonawej. Woda odsolona jest stosowana jako woda użytkowa, natomiast zatężone sole wystę-

pują w strumieniu zwanym solanką i są utylizowane w różny sposób. W przypadku odsalania wód morskich – odprowadzane do morza, słonych zbiorników lądowych lub odparowywane w stawach. W procesie zużywana jest energia, a do odsalania mogą być stosowane różne technologie separacji. Typowy diagram procesu uwzględniający odpowiednie strumienie masy i energii pokazuje rysunek 2.1 (Tsiourtis 2001). Procesy odsalania można klasyfikować, w oparciu o zmianę stanu skupienia, rodzaj zużywanej energii oraz rodzaj techniki separacji, na (Sadhukhan 1999; El-Dessouky i Ettouney 2000; Bodzek i in. 1997):

- 1. Procesy oparte na zmianie stanu skupienia:
 - bez zmiany stanu skupienia procesy odwróconej osmozy (RO) i elektrodializy (ED),
 - ★ ze zmianą stanu skupienia destylacja i wymrażanie.
- 2. Procesy oparte na rodzaju zastosowanej energii:
 - procesy wykorzystujące ciepło procesy destylacyjne,
 - procesy stosujące energię mechaniczną odwrócona osmoza,
 - procesy stosujące energię elektryczną elektrodializa.
- 3. Procesy oparte na rodzaju separacji:
 - procesy separujące wodę z roztworu: procesy destylacyjne i odwrócona osmoza,
 - procesy separujące sól od roztworu: elektrodializa oraz wymiana jonowa.



Fig. 2.1. Scheme of the desalination process (based on Bodzek and Konieczny 2005)

Największe znaczenie w otrzymywaniu wody do spożycia i na potrzeby gospodarcze mają procesy odsalania oparte na metodach separacji termicznej i membranowej (Tsiourtis 2001; El-Dessouky i Ettouney 2000). Obecnie w odsalaniu wody dominują procesy membranowe dzięki niższemu zużyciu energii w porównaniu do technik opartych na destylacji (Bodzek i in. 1997).

Najważniejsze procesy termiczne obejmują destylację rzutową (równowagową), polegającą na odparowaniu poprzez rozprężanie ogrzanej cieczy (ang. *flash distillation*) i/lub wrzenie. Procesy odparowania to wielostopniowa destylacja równowagowa (MSF – *multistage flash distillation*), odparowanie wielokrotne (MED – *multiple effect distillation – evaporation*), odparowanie przez jednostopniowe sprężanie pary oraz destylacja oparta o energię słoneczną (Solar Destillation) (Tsiourtis 2001; El-Dessouky i Ettouney 2000; Wangnick 2000; Van der Bruggen i Vandecasteele 2002). Jednostopniowe sprężanie pary obejmuje sprężanie mechaniczne (MVC – *mechanical vapour compression*), sprężanie termiczne (TVC – *thermal vapour* *compression*), sprężanie absorpcyjne (ABVC) oraz sprężanie adsorpcyjne (ADVC) (El-Dessouky i Ettouney 2000; Van der Bruggen i Vandecasteele 2002).

Do odsalania membranowego stosuje się przede wszystkim odwróconą osmozę i elektrodializę, w której do separacji jonów stosuje się membrany jonowymienne (Tsiourtis 2001). Historia odsalania za pomocą metod membranowych sięga już prawie 100 lat (Younos i Tulou 2005). Potencjalnym procesem membranowym, który może znaleźć zastosowanie w tym zakresie jest destylacja membranowa (Tomaszewska i in. 1995; Tomaszewska 1996). W tabeli 2.2 podano najważniejsze parametry operacyjne metod termicznych i membranowych (Fritzmann i in. 2007).

> Tabela 2.2. Porównanie parametrów operacyjnych termicznych i membranowych metod odsalania wody (Fritzmann i in. 2007)

Parametr	MSF	RO	ED
Zużycie energii termicznej, kWh/m ³	12	-	_
Zużycie energii elektrycznej, kWh/m ³	35	0,4-0,7	1
Typowe zasolenie wody surowej, g/l	30-100	1-45	0,1-3
Jakość wody odsolonej, mg/l subst. rozp.	<10	<500	<500

Table 2.2. Comparison of operational thermal parameters and membrane desalination methods (Fritzmann et al. 2007)

Dobór metody odsalania dyktowany jest wieloma czynnikami, a głównie zasoleniem wody. Część zakładów oczyszczania wody stosuje technologie kombinowane. Najbardziej popularną technologią stosowaną w Stanach Zjednoczonych jest technologia membranowa, z kolei najwięcej instalacji odsalania pod względem wydajności zainstalowano na Bliskim Wschodzie, gdzie ciągle dominują technologie wyparne (Fritzmann i in. 2007). W Europie wszystkie ostatnio budowane instalacje oparte są na odwróconej osmozie (Fritzmann i in. 2007). Rynek procesów odsalania jest rosnący, a najwięcej zainstalowanych procesów dotyczy krajów Bliskiego i Środkowego Wschodu, ze względu na niskie koszty paliw, co sprzyja procesom destylacyjnym. Rosnącym zapotrzebowaniem charakteryzują się też kraje azjatyckie i śródziemnomorskie (Fritzmann i in. 2007).

2.2.1. Metody termiczne

Metody termiczne naśladują hydrologiczny cykl obiegu wody, w którym woda słona jest ogrzewana i odparowywana, a otrzymana para wodna ulega kondensacji, tworząc wodę słodką pozbawioną soli. Woda słodka jest następnie mineralizowana w celu uzyskania właściwości wody zdatnej do spożycia. Ważnym parametrem, który musi być wzięty pod uwagę w metodach termicznych odsalania, jest odpowiednia temperatura i związane z nią ciśnienie, właściwa ilość energii niezbędnej do odparowania i kontroli tworzenia kamienia kotłowego. Ta ilość energii jest zwykle ograniczana przez użycie szeregu następujących po sobie aparatów termicznych, z których każdy pracuje w coraz to niższej temperaturze i pod niższym ciśnieniem, a tworzenie kamienia jest kontrolowane przez maksymalną temperaturę lub przez dodawanie specjalnych odczynników do wody morskiej (Tsiourtis 2001). W przypadku wody morskiej do końca XX w. dominowały metody wyparne. Ich efektywne wykorzystanie do odsalania zapoczątkowane zostało już w 1861 r. (Younos i Tulou 2005), kiedy udoskonalono tzw. destylację prostą, znaną już w średniowieczu, poprzez odzysk ciepła kondensatu, zmniejszając tym samym radykalnie jednostkowe zużycie energii.

Najczęściej stosowane w praktyce metody termiczne to: **wielostopniowe odparowanie równowagowe – MSF, odparowanie (destylacja) wielokrotne – MED** oraz **destylacja przez sprężanie pary – VC** (Tsiourtis 2001). Woda produkowana metodami termicznymi jest bardzo czysta, praktycznie całkowicie pozbawiona soli, a jakość wody surowej nie wywiera istotnego wpływu na zużycie energii.

Destylacja przez wielostopniowe odparowanie (MED) jest najstarszą techniką odsalania wody morskiej, a pierwsze doniesienia na temat tej metody ukazały się już w połowie XIX wieku (Tsiourtis 2001; Grater 1998). Technika MED oparta jest na transporcie ciepła do wody morskiej lub solanki podczas kondensacji pary w serii wyparek – wymienników ciepła (rys. 2.2). W pierwszym wymienniku początkowy strumień pary ulega kondensacji powodując wstępne odparowanie ogrzanej wody morskiej. Wtórny strumień pary generowany tym sposobem jest podawany na drugi wymiennik, pracujący w nieco niższej temperaturze i pod niższym ciśnieniem, przy czym kondensat z pierwszego wymiennika jest recyrkulowany do generatora pary. Wysoka szybkość transportu ciepła w MED zostaje osiągnięta dzięki cienkiemu filmowi cieczy podczas wrzenia i kondensacji (Van der Bruggen i Vandecasteele 2002).



Rys. 2.2. Zasada procesu wielostopniowej destylacji (na podstawie Bodzek i Konieczny 2005) Fig. 2.2. The principle of a multi-stage distillation process (based on Bodzek and Konieczny 2005)

W trakcie eksploatacji metody MED występują problemy związane z korozją i tworzeniem kamienia z przesyconych roztworów, jak np. CaSO₄. Stosunek wyprodukowanej wody do zużycia pary jest w MED bardzo wysoki i zależy od ilości wymienników ciepła. Ilość wymienników jest ograniczona maksymalną temperaturą w pierwszym urządzeniu, wynoszącą maksymalnie 120°C ze względu na ryzyko skalingu oraz minimalną temperaturą w ostatnim wymienniku, która pozwala na ogrzanie wchodzącej wody surowej. Ponadto minimalna różnica temperatur pomiędzy wymiennikami musi wynosić 5°C. Ilość wymienników wynosi więc zwykle pomiędzy 8 i 16 (Van der Bruggen i Vandecasteele 2002).

Wielostopniowa destylacja równowagowa (rzutowa) (MSF) została wprowadzona do praktyki na początku lat sześćdziesiątych XX w. i stała się najbardziej wziętym procesem do odsalania wody morskiej w następnych kilku dekadach, dzięki swojej prostocie i efektyw-ności (Van der Bruggen i Vandecasteele 2002; Younos i Tulou 2005; Al-Wazzan i Al-Modaf 2001). Zasada procesu MSF jest oparta na szeregu komór rozprężających, gdzie para jest generowana z zasolonej wody surowej przy stopniowo malejącym ciśnieniu. Para ulega następnie kondensacji w rurowym wymienniku ciepła, ogrzewając wstępnie odsalaną wodę morską (rys. 2.3). W celu zbierania kondensatu stosowane są specjalne kolektory. Wychodząca solanka jest częściowo zawracana w celu otrzymania wyższego odzysku wody, a częściowo usuwana do morza.

Główną zaletą procesu MSF jest łatwość i niezawodność eksploatacyjna procesu. Wymiennik ciepła nie kontaktuje się bezpośrednio z wodą zasoloną, a więc nie występuje niebezpieczeństwo tworzenia się kamienia kotłowego. Wytrącanie soli może wystąpić wewnątrz komór i może być ograniczone przez zastosowanie kwasu lub antyskalantów. Maksymalna temperatura solanki jest ograniczona do 110°C ze względu na ryzyko skalingu (Van der Bruggen i Vandecasteele 2002). W celu ograniczenia wzrostu bakterii dodaje się również biocydy. Proces MSF jest niewrażliwy na początkowe stężenie wody surowej oraz obecność substancji rozproszonych. Odsolona woda zawiera około 50 mg/l substancji rozpuszczonych (Van der Bruggen i Vandecasteele 2002).

W przypadku MSF łatwiejsza jest kontrola korozji niż w procesie MED, ponieważ układ jest mniej skomplikowany. Zasadniczą wadą procesu MSF jest większe zużycie energii, co



Rys. 2.3. Uproszczony schemat procesu destylacji MSF (na podstawie Younos i Tulou 2005)

Fig. 2.3. Simplified diagram of the MSF distillation process (based on Younos and Tulou 2005)

czyni tę technikę bardziej kosztowną niż MED i w związku z tym jest stosowana praktycznie w rejonach, gdzie koszty energii są niewielkie (Van der Bruggen i Vandecasteele 2002). Jednakże MSF jest ciągle ważnym procesem w odsalaniu wody morskiej, chociaż obserwuje się tendencje do większego wykorzystania procesów MED i odwróconej osmozy.

Procesy sprężania pary (VC) obejmują częściowe odparowanie wody, sprężanie pary w kompresorze mechanicznym lub termicznym i następnie kondensację wody w rurowym wymienniku ciepła (rys. 2.4) (Younos i Tulou 2005; Otles i Otles 2004). Szybkie rozprężanie powoduje oddzielenie soli od wody. Również różnice w masie cząsteczkowej soli i wody sprzyja separacji.

Destylacyjne metody odsalania MED i MSF wykorzystują parę do ogrzania surowej wody morskiej, a energia elektryczna jest potrzebna do pompowania cieczy. W przypadku metody VC zużywana jest tylko energia elektryczna. Niektóre odmiany VC utylizują parę w kompresorach termicznych. W tabeli 2.3 porównano zapotrzebowanie na energię wszystkich trzech metod wyparnych odsalania (Wilf 2007).



Rys. 2.4. Schemat procesu destylacji z poziomym kompresorem pary (na podstawie Bodzek i Konieczny 2005)

Fig. 2.4. Diagram of the distillation process with a horizontal steam compressor (based on Bodzek and Konieczny 2005)

Tabela 2.3. Zapotrzebowanie energetyczne termicznych procesów odsalania (Otles i Otles 2004)

Table 2.3. Energy der	mand of thermal	desalination processes	(Otles and	Otles 2004)
-----------------------	-----------------	------------------------	------------	-------------

Parametr	MED	MSF	VC
Ciśnienie pary, MPa	0,2-0,4	2,0-3,5	_
Zużycie energii elektrycznej, kWh/m ³	1,2–2,0	3,0-4,0	8,5
Ekwiwalent całkowitego zużycia energii, kWh/m ³	5,7-6,5	17-18	8,5

2.2.2. Odwrócona osmoza

Odsalanie wody słonawej było pierwszym udanym zastosowaniem na dużą skalę odwróconej osmozy (Van der Bruggen i Vandecasteele 2002), która weszła do praktyki przemysłowej już w późnych latach sześćdziesiątych XX wieku. W następnej dekadzie pojawiły się nowe membrany do RO o stosunkowo wysokiej przepuszczalności, odpowiedniej do odsalania wody morskiej. W latach osiemdziesiątych XX w. odwrócona osmoza stała się konkurencyjną techniką dla metod destylacyjnych. Obecnie ponad 90% instalacji do RO produkuje wodę do spożycia i na potrzeby gospodarcze oraz wodę o specjalnej czystości na potrzeby przemysłu energetycznego, półprzewodników itp. (Baker 2001; Mulder 1991).

Procesy membranowe, których siłą napędową jest różnica ciśnień (ΔP) po obu stronach membrany (mikrofiltracja, ultrafiltracja, nanofiltracja i odwrócona osmoza) (Bodzek i in. 1997; Narębska 1997; Gawroński 2004) stosuje się przede wszystkim do zatężania i/lub oczyszczania rozcieńczonych roztworów wodnych. Pod wpływem przyłożonego ciśnienia rozpuszczalnik oraz rozpuszczone substancje małocząsteczkowe przechodzą przez membranę, natomiast inne cząsteczki o większej masie cząsteczkowej oraz koloidy i drobne zawiesiny są przez nią zatrzymywane. W zależności od tego, czy mamy do czynienia z mikrofiltracja, ultrafiltracja, nanofiltracja, czy odwrócona osmoza, zatrzymywane są czasteczki o coraz to mniejszych masach cząsteczkowych. Obszar zastosowania określa wielkość cząstek zatrzymywanych przez membranę. W sekwencji tych technik, działających na zasadzie mechanizmu sitowego, idac od najbardziej zwartych membran do odwróconej osmozy, przepuszczających wyłącznie wodę, przez nanofiltracyjne, pozwalające na rozdzielanie jonów o różnej wartościowości i ultrafiltracyjne, zatrzymujące drobne zawiesiny, koloidy, bakterie i wirusy, dochodzi się do membran mikrofiltracyjnych o największych porach zdolnych do zatrzymania makrozawiesin. Dlatego rośnie oporność hydrauliczna membran i stosuje się coraz to wyższe ciśnienia transmembranowe. Przyjmując za podstawę klasyfikacji rozmiar cząsteczek substancji zatrzymywanej przez membranę na rysunku 2.5 (Gawroński 2004) przedstawiono schematycznie różnice między poszczególnymi procesami filtracji membranowej rozdzielania zawiesin i roztworów rzeczywistych.

U podstaw procesu **odwróconej osmozy** leży zjawisko osmozy naturalnej (Bodzek i in. 1997; Mulder 1991). Jeżeli membrana rozdziela roztwór od rozpuszczalnika lub dwa roztwory o różnym stężeniu, to następuje samorzutny przepływ rozpuszczalnika w kierunku roztworu o większym stężeniu. Ciśnienie równoważące przepływ osmotyczny zwane jest ciśnieniem osmotycznym. Jeżeli po stronie roztworu wytworzy się ciśnienie hydrostatyczne przewyższające ciśnienie osmotyczne, rozpuszczalnik będzie przenikał z roztworu bardziej stężonego do rozcieńczonego, a więc w kierunku odwrotnym niż w procesie osmozy naturalnej (Bodzek i in. 1997; Mulder 1991). Dla procesu tego zaproponowano nazwę odwrócona osmoza lub hiperfiltracja. Ciśnienia transmembranowe stosowane w odwróconej osmozie (2–6 MPa), znacznie przewyższają stosowane w ultrafiltracji i mikrofiltracji (Kołtuniewicz 1996; Majewska-Nowak 2002).

W wyborze membrany do procesu odwróconej osmozy decydującą rolę odgrywa powinowactwo rozpuszczalnika (wody) do materiału membrany, natomiast znacznie mniejszą rolę wielkość jej porów, ponieważ mechanizm separacji ma charakter rozpuszczania i dy-



Rys. 2.5. Różnice separacyjne procesów filtracji membranowej (na podstawie Bodzek i Konieczny 2005)

Fig. 2.5. Separation differences of membrane filtration processes (based on Bodzek and Konieczny 2005)

fuzji. Membrany do odwróconej osmozy powinny zatem charakteryzować się wysokim powinowactwem do wody, natomiast bardzo małym do substancji rozpuszczonej. W procesie odwróconej osmozy stosuje się membrany asymetryczne wykonane z jednego polimeru oraz membrany kompozytowe (Bodzek i in. 1997; Mulder 1991; Kołtuniewicz 1996). Grubość bardzo zwartej warstwy aktywnej wynosi $\leq 1 \mu$ m, przy czym o przepuszczalności hydraulicznej membran decyduje wyłącznie warstwa aktywna. Do produkcji membran stosuje się estry celulozy, przede wszystkim dwu- i trójoctan celulozy oraz poliamidy aromatyczne, odznaczające się dobrą selektywnością w odniesieniu do soli, jednak niską przepuszczalnością wody. Te ostatnie są bardziej wytrzymałe na pH środowiska, w którym pracują, natomiast mało odporne na obecność wolnego chloru. Z poliamidów wytwarza się membrany w formie włókien kanalikowych (ang. *hollow fibres*) o średnicy około 20 μ m i w związku z tym niższa przepuszczalność wody nie odgrywa większej roli. Obecnie do wytwarzania membran do odwróconej osmozy stosuje się membrany kompozytowe. Przy założeniu, że substancja rozpuszczona nie przechodzi przez membranę osmotyczną (membrana doskonała), zależność strumienia permeatu (J_v) od ciśnienia (Δ P) przedstawia równanie (Bodzek i Konieczny 2005):

$$J_{\rm v} = L \cdot (\Delta P - \Delta \pi) \tag{2.1}$$

W praktyce jednak część substancji rozpuszczonej przechodzi przez membranę:

$$J_{\rm v} = L \cdot (\Delta P - \sigma \Delta \pi) \tag{2.2}$$

gdzie σ jest tzw. współczynnikiem odbicia, oznaczającym tę część membrany, przez którą substancja rozpuszczona nie przenika i charakteryzujący odchylenie selektywności membrany rzeczywistej od membrany doskonałej, natomiast π jest ciśnieniem osmotycznym roztworów. Wartość przepuszczalności membrany (L) zależy od rozpuszczalności substancji przechodzącej przez membranę oraz jej współczynnika dyfuzji. Dla membran do odwróconej osmozy przyjmuje ona wartości w zakresie $10^{-6}-10^{-8}$ m³/m³·d·Pa, a więc mniejsze niż w przypadku ultrafiltracji (Bodzek i in. 1997). Strumień masy substancji rozpuszczonej (J_s), przechodzącej przez membranę, zależy jedynie od różnicy stężeń tej substancji po obu stronach membrany (Bodzek i Konieczny 2005):

$$J_s = L_s \cdot (C_s - C_p) \tag{2.3}$$

gdzie:

- L_s przepuszczalność membrany w odniesieniu do substancji rozpuszczonej,
- Cs stężenie substancji rozpuszczonej w roztworze zasilającym,
- C_p stężenie substancji rozpuszczonej w permeacie.

Wprowadzając równania opisujące strumień permeatu i substancji rozpuszczonej do równania na współczynnik retencji, oraz uwzględniając zależność:

$$C_{p} = J_{s}/J_{v} \tag{2.4}$$

otrzymujemy równanie:

$$R = 1 - \frac{C_p}{C_s} = \frac{L \cdot (\Delta P - \Delta \pi)}{L \cdot (\Delta P - \Delta \pi) + L_s}$$
(2.5)

z którego wynika, że współczynnik retencji rośnie ze wzrostem ciśnienia.

Do najbardziej charakterystycznych parametrów procesu odwróconej osmozy można zaliczyć:

- membrana: asymetryczna lub kompozytowa,
- grubość membrany: suport około 150 um,
- ♦ warstwa aktywna: około 1 um,
- ✤ wielkość porów: < 2 nm,</p>
- ✤ ciśnienie transmembranowe: 1,5–8,0 MPa,
- mechanizm separacji: rozpuszczanie i dyfuzja,
- materiał membranotwórczy: polimery hydrofilowe (octan celulozy, poliamidy aromatyczne) i inne polimery jako warstwa aktywna membran kompozytowych.

Odwrócona osmoza znalazła zastosowanie w dużej skali przede wszystkim do odsalania wody w celu otrzymania wody do spożycia. Ponadto proces stosuje się do odsalania ścieków i innych roztworów jak również do odzyskiwania wody z wielu rodzajów ścieków przemysłowych i odcieków ze składowisk odpadów stałych (Kołtuniewicz 1996). Stosowana jest również do przygotowania wody dla celów przemysłowych między innymi w procesach wytwarzania ciepła i energii elektrycznej (Majewska-Nowak 2002; Bodzek i Konieczny 2003).

Odwrócona osmoza jest zatem procesem separacji membranowej, w którym woda zasolona przechodzi przez membranę dzięki zastosowaniu ciśnienia przewyższającego ciśnienie osmotyczne wody morskiej. Membrana jest przepuszczalna dla wody, natomiast nie przepuszcza rozpuszczonych soli. W ten sposób otrzymuje się dwie frakcje: czystą wodę (permeat) i roztwór zatężonej soli (retentat lub koncentrat). Konieczne ciśnienia transmembranowe mogą osiągać wartości aż 12 MPa (w początkowym okresie wprowadzania RO do praktyki), ale obecne urządzenia pracują zwykle pod ciśnieniem 5 MPa dla wody morskiej oraz 1,1–2 MPa dla wody słonawej. Większość membran do RO to membrany polimerowe, kompozytowe z cienkim filmem separującym i kilkoma warstwami podpierającymi o coraz to gorszych własnościach separujących (Taylor i Jacobs 1996). Membrany są zwykle skonfigurowane jako moduły spiralne lub z włókien kanalikowych.

Typowa instalacja do odsalania wody metodą odwróconej osmozy składa się z systemu wstępnego oczyszczania wody surowej (rys. 2.1), systemu odsalania membranowego wraz z pompą wysokociśnieniową oraz końcowego uzdatniania, czyli dostosowania do wymagań, jakie przepisy stawiają wodzie do spożycia i na potrzeby gospodarcze (Winnicki 2002; Aim i Vladan 1989; Noworyta 2001).

Instalacja oparta na procesie odwróconej osmozy jest podzielona na sekcje obejmujące operacje niezbędne do wyprodukowania wody do spożycia (Fritzmann i in. 2007) (rys. 2.6):

- sekcja poboru wody i pomp ciśnieniowych,
- sekcja wstępnego oczyszczania wody surowej obejmująca różne procesy jednostkowe stosowane w uzdatnianiu wody,
- sekcja modułów membranowych,
- sekcja przygotowania wody do dystrybucji wody uzdatnionej,
- sekcja odzysku energii z retentatu.

Zawartość substancji rozpuszczonych w permeacie nie przekracza na ogół wartości 100– -500 mg/l (Van der Bruggen i Vandecasteele 2002), przy czym mogą występować niewielkie ilości substancji organicznych lub CO₂, który łatwo można usunąć przez napowietrzanie.

Problemem eksploatacji procesu RO związanym z określaniem wydajności jest tzw. fouling, czyli trwała, często nieodwracalna, zmiana przepuszczalności membrany pod wpływem wielu różnych czynników. Fouling jest to odkładanie się substancji (cząstki zawieszone, koloidy, rozpuszczalne związki wielkocząsteczkowe, sole) na powierzchni membrany i/lub



Rys. 2.6. Uproszczony schemat odsalania wody metodą RO z odzyskiem energii retentatu

Fig. 2.6. Simplified RO water desalination scheme with retentate energy recovery

w porach, ograniczające jej przepuszczalność, wywołane przez następujące rodzaje substancji (Bodzek i Konieczny 2005; Bodzek i in. 1997; Fritzmann i in. 2007; Mulder 1991; Kołtuniewicz 1996):

- substancje organiczne (związki wielkocząsteczkowe, substancje biologiczne),
- substancje nieorganiczne (wodorotlenki metali, sole wapnia, krzemionka),
- cząstki zawieszone.

Wymagane jest wstępne oczyszczanie wody surowej w celu zapewnienia niezakłóconej pracy modułów, a optymalizacja tej procedury ma zasadnicze znaczenie dla prawidłowej pracy modułów RO. *Fouling* może mieć charakter odwracalny, jeżeli utworzony na powierzchni membrany osad można całkowicie usunąć i w ten sposób odtworzyć początkową jej wydajność, oraz nieodwracalny, jeżeli powlekanie/zanieczyszczenie występuje wewnątrz porów membrany i dlatego mechaniczne, a nawet chemiczne czyszczenie nie zawsze daje dobre rezultaty (Bodzek i Konieczny 2005).

Drugim problemem eksploatacyjnym jest tworzenie się kamienia membranowego (tzw. skaling) np. CaCO₃, CaSO₄ i BaSO₄, przy czym intensywność tego zjawiska zależy od stosunku objętości permeatu do wody surowej. Przy odzysku wody odsolonej wynoszącym 50%, zjawisko to może zostać efektywnie ograniczone przez dodawanie do wody substancji kompleksujących jony dwuwartościowe (tzw. antyskalantów).

Wstępne oczyszczanie wody surowej jest głównym czynnikiem determinującym sukces lub niepowodzenie instalacji odsalającej. Jest to szczególnie istotne w przypadku odwróconej osmozy (Wangnick 2000), ale dla procesów destylacji również bardzo ważne. Można wyróżnić kilka grup substancji, które mogą powodować fouling membrany, a których zawartość w wodzie winna być kontrolowana w trakcie odsalania wód (Taylor i Jacobs 1996):

- substancje niszczące: kwasy i zasady, wolny chlor, bakterie, wolny tlen;
- blokujące pory i powierzchnię:
 - fouling tlenki metali (żelaza i mangany), koloidy organiczne i nieorganiczne, substancje biologiczne (bakterie i mikroorganizmy);
 - skaling siarczan wapnia, węglan wapnia, fluorek wapnia, siarczan baru, krzemionka.

Zakres wstępnego oczyszczania wody przed odsalaniem zależy przede wszystkim od jakości wody surowej oraz rodzaju zastosowanego modułu membranowego (Al-Mutaz 1999). Może być bardzo proste, obejmujące jedynie procesy filtracji bez potrzeby dodawania chemikaliów, jeżeli odsalanie dotyczy czystych wód podziemnych (Al-Mutaz 1999). Jednakże w przypadku wód powierzchniowych procedura oczyszczania jest bardziej skomplikowana i może obejmować takie procesy jednostkowe jak: filtracja poparta intensywnym oczyszczaniem chemicznym.

Celem etapu wstępnego przygotowania wody surowej jest zapobieżenie lub ograniczenie zanieczyszczenia membran poprzez fouling i skaling. Dotyczy to przede wszystkim substancji będących w stanie rozproszenia (zawiesiny, koloidy), substancji tworzących kamień membranowy oraz substancji rozpuszczonych tworzących osady w warunkach pracy układu membranowego. Żelazo, mangan i związki organiczne to główne substancje powlekające membranę i dlatego winny być usunięte z wody surowej. Dodaje się więc do wody chemikalia przed wprowadzeniem do systemu membranowego, włączając w to korektę pH (Sadhukhan
i in. 2001; Bodzek i Konieczny 2005; El-Dessouky i Ettouney 2000; Van der Bruggen i Vandecasteele 2002; Taylor i Jacobs 1996; Bodzek 1999; Bodzek i Konieczny 2006; Truby 2000). Chlor ma na celu dezynfekcję wody surowej, siarczan miedzi(II) eliminację niebezpieczeństwa zniszczenia membran przez chlor, wodorosiarczan sodu (NaHSO₃) usunięcie chloru z wody surowej. Jako koagulanty stosuje się sole żelaza(III), glinu oraz polimery. W celu usunięcia substancji organicznych stosuje się też adsorpcję na węglu aktywnym. Etap filtracji, przed wprowadzeniem na moduły RO, obejmuje często filtrację przez piaskowe filtry grawitacyjne o różnej granulacji oraz filtr zanurzeniowy o małej wielkości oczek. W celu zapobieżenia tworzenia się kamienia membranowego do wody surowej dodaje się środków kompleksujących, najczęściej heksametafosforanu sodu (SHMP) oraz EDTA. Ilości dodawanych chemikaliów zależą od składu wody surowej. Przy ustalaniu schematu wstępnego oczyszczania wody należy ponadto uwzględnić takie czynniki jak: materiał, z którego wykonane są membrany, konfigurację modułu, jakość wody surowej, stopień jej odzysku oraz założoną końcową jakość wody (Taylor i Jacobs 1996).

Zjawiska foulingu i skalingu wpływają niekorzystnie na pracę membrany. Do określenia wielkości foulingu substancjami koloidalnymi obecnymi w wodzie stosowany jest test Silt Density Index (SDI) (Sadhukhan i in. 1999; Bodzek i Konieczny 2005; Bodzek i in. 1997; Fritzmann i in. 2007). Wymieniony test nie posiada odpowiedniej podbudowy teoretycznej, tym niemniej jego praktyczne znaczenie jest duże, bowiem został przyjęty do charaktery-zowania jakości wody surowej (nadawy), w procesach odsalania i demineralizacji metodą odwróconej osmozy i elektrodializy oraz ultrafiltracji (Rautenbach 1996). Test SDI jest oparty na pomiarze szybkości, przy której filtr membranowy o wielkości porów 0,45 µm staje się nieprzepuszczalny dla badanej wody pod stałym ciśnieniem 210 kPa. Najczęściej stosuje się filtry membranowe firmy Millipore. Pomiar SDI przeprowadza się mierząc czas t₁ potrzebny do zebrania pierwszych 500 cm³ (lub 100 cm³) filtratu oraz czas t₂ potrzebny do zebrania następnych 500 cm³ (lub 100 cm³) filtratu, przy czym pomiar następny rozpoczyna się po 15 minutach (t) od rozpoczęcia poprzedniego pomiaru. Wskaźnik SDI oblicza się według następującego wzoru:

$$SDI = \frac{1 - t_1 / t_2}{t}$$
(2.6)

Jeżeli wyrażenie $(1 - t_1/t_2) \cdot 100$, oznaczające procentowe zablokowanie, jest większe od 75, wówczas czas między poszczególnymi pomiarami skraca się do 10 lub nawet 5 minut. Wskaźnik SDI jest zatem miarą procentowego spadku strumienia filtratu przypadającego na jednostkę czasu. Test SDI prowadzony w przedziale 15-minutowym ma zakres wartości 0–6,67 i jest powszechnie stosowaną miarą zawartości substancji koloidalnych w wodach (Bodzek i Konieczny 2005). Niektórzy producenci membran, dając gwarancję na prawidłową ich pracę, określają dopuszczalne wartości SDI. Moduły z włókien kanalikowych wymagają SDI poniżej 2, natomiast moduły spiralne około 4 (Sadhukhan i in. 1999).

Wadą testu SDI jest brak liniowej zależności wartości SDI od stężenia substancji koloidalnych w wodach oraz nie symuluje on warunków hydrodynamicznych występujących w rzeczywistych modułach membranowych. Dlatego zastępczą metodą określania zdolności wód do foulingu membran jest pomiar potencjału zeta (ζ), który jest miarą ładunku elektrycznego warstwy dyfuzyjnej koloidu. Stwierdzono, że koloidy zawarte w wodach naturalnych to przede wszystkim uwodnione glinokrzemiany o średnicach cząstek w zakresie 0,3–1,0 µm, posiadające ujemny powierzchniowy ładunek elektryczny (Bodzek i Konieczny 2005). Dlatego cząstki koloidalne tego typu łatwo ulegają adsorpcji i koagulacji na powierzchni membran, powodując ich fouling.

W ostatnich kilkunastu latach niskociśnieniowe procesy membranowe, tj. ultrafiltracja (UF) i mikrofiltracja (MF), okazały się trafnymi sposobami usuwania substancji rozproszonych niektórych związków organicznych i mikrobiologicznych zanieczyszczeń, włączając w to substancje patogenne (Van der Bruggen i Vandecasteele 2002; Truby 2000; Van Hoof i in. 2001; Brehand i in. 2002ab). Zastosowanie UF/MF, jako wstępnego oczyszczania wody przed odsalaniem metodą RO, pozwala na obniżenie kosztów inwestycyjnych o 20 i 12,5% odpowiednio dla odsalania wody słonawej i morskiej, w stosunku do rozwiązań tradycyjnych. Znaczne oszczędności można też uzyskać w kosztach eksploatacyjnych (Van der Bruggen i Vandecasteele 2002).

Mikrofiltracja jest techniką stosowaną do usuwania substancji rozproszonych i obniżenia indeksu SDI. Zużycie energii w MF jest stosunkowo niskie, a więc całkowity koszt wstępnego oczyszczania jest porównywalny z tym, jaki szacuje się dla ujęć wód podziemnych (Ebrahim i in. 1997), podczas gdy koszt konwencjonalnego oczyszczania wód powierzchniowych jest dwukrotnie większy. Permeat po MF charakteryzuje się wysoką jakością, przy niskiej wartości stosunku ChZT/BZT i niskim indeksie SDI, w porównaniu z wodą nieoczyszczoną, chociaż obserwuje się znaczny wpływ jakości wody surowej na jakość permeatu. Dobrej jakości woda morska może być stosowana do zasilania dużych instalacji RO przy minimalnym wstępnym oczyszczaniu metodą MF i przy stosunkowo niskich kosztach.

Jeszcze lepszą wodę można otrzymać przez zastąpienie mikrofiltracji ultrafiltracją (UF). Membrany do UF zatrzymują nie tylko zawiesiny i duże bakterie, ale również niektóre rozpuszczone związki wielkocząsteczkowe, koloidy i mniejsze bakterie. Stosuje się nieco większe ciśnienia transmembranowe w zakresie 100–500 kPa, a więc koszty są wyższe niż w MF. W porównaniu jednak z konwencjonalnym oczyszczaniem zastosowanie ultrafiltracji pozwala na oszczędności kosztów rzędu 10% (Van Hoof i in. 1999). Różnice w kosztach mogą być jeszcze wyższe, jeżeli uwzględni się lepszą jakość permeatu po UF (nadawa do RO). W przypadku UF ma miejsce całkowite usunięcie mętności i substancji rozpuszczonych o masie cząsteczkowej porównywalnej z graniczną rozdzielczością membran (*cut-off*). Wartość SDI jest zawsze znacznie poniżej 2, natomiast stosunek ChZT/BZT jest również obniżony dzięki usunięciu organicznych substancji rozpuszczonych (Van der Bruggen i Vandecasteele 2002).

Zastosowanie MF i UF powoduje obniżenie kosztów inwestycyjnych i eksploatacyjnych wstępnego oczyszczania wody oraz rozszerza zakres możliwych do wykorzystania źródeł wód surowych w odsalaniu metodą RO (Durham i Walton 1999). Stosowanie zintegrowanych systemów membranowych łączących MF/UF z RO pozwala na osiąganie lepszej jakości wody wprowadzanej do odsalania, przede wszystkim w odniesieniu do mętności, SDI i parametrów mikrobiologicznych (Redondo 2001). Mętność może zostać usunięta do wartości poniżej 0,1 NTU, a substancje rozproszone poniżej 1 mg/l. Efektywnie usuwane są bakterie, cysty i inne mikroorganizmy. MF i UF nie usuwają ubocznych produktów dezynfekcji i małocząsteczkowych substancji rozpuszczonych.

Wykorzystanie MF i UF w odsalaniu wody metodą RO pozwala na uzyskanie niższych kosztów eksploatacyjnych, ze względu na zredukowanie częstotliwości czyszczenia membran do odwróconej osmozy, obniżenie kosztów wymiany membran o około 20% i uproszczenie procesu wstępnego oczyszczania (Redondo 2001). Procesy MF/UF są bardziej ekonomiczne niż procesy konwencjonalne, szczególnie wtedy, gdy woda surowa jest wysoce obciążona substancjami rozproszonymi i koloidami.

Postępy w odsalaniu wód metodą odwróconej osmozy zmierzają w kierunku unowocześnienia istniejących konfiguracji do odsalania, wprowadzania nowych rozwiązań, tańszych materiałów konstrukcyjnych i chemikaliów (Sadhukhan i in. 1999).

Odwrócona osmoza była pierwszym procesem membranowym, który znalazł zastosowanie na skalę przemysłową po odkryciu w 1962 r. przez Loeba i Sourirajana (Membranes for industrial... 2003) membran anizotropowych z octanu celulozy. Drugim ważnym wydarzeniem, który przyczyniło się do komercyjnego sukcesu RO było opracowanie otrzymywania membran kompozytowych przez Cadotte (Matsuura 2001). Obecnie około 80% membran do RO to membrany kompozytowe (Alley 2003). Otrzymywanie membran kompozytowych jest kilkustopniowe:

- oddzielne otrzymywanie warstwy nośnej membrany,
- naniesienie warstwy naskórkowej (aktywnej) metodą in situ z innego materiału:
 - metodą polegającą na zanurzeniu warstwy nośnej w roztworze polimeru (lub napylaniu), a następnie suszeniu. Następuje wówczas sieciowanie cząsteczek polimeru między sobą oraz z warstwa nośną.
 - bezpośrednią polimeryzacją na warstwie nośnej.

Membrany kompozytowe są fizycznie i chemicznie oraz bakteriologicznie bardziej odporne niż membrany z octanu celulozy (Fritzmann i in. 2007).

W wyniku wielu prac badawczych ukierunkowanych na ulepszenie materiałów do produkcji membran wprowadzono do odsalania tzw. niskociśnieniowe i wysokociśnieniowe membrany RO (Van der Bruggen i Vandecasteele 2002; Matsuura 2001). Niskociśnieniowe membrany RO są podobne do nanofiltracyjnych i w ten sposób potwierdzają koncepcje systemu hybrydowego NF/RO. Niskociśnieniowa membrana RO lub nanofiltracja moga być zastosowane w pierwszym stopniu odsalania, natomiast membrana wysokociśnieniowa, stosowana w drugim stopniu, pozwala na uzyskanie wysokich wydajności, ze względu na usunięcie, w pierwszym etapie, jonów dwuwartościowych. Dalsze prace badawcze prowadzone są nad preparowaniem membran pracujących w podwyższonej temperaturze powyżej 35–40°C (zwiększona wydajność instalacji bez zwiększania powierzchni membran), polepszeniem żywotności membran, zredukowaniem zakresu wstępnego przygotowania wody oraz minimalizowaniem foulingu i skalingu (Baker 2001). Prace w tym ostatnim zakresie idą w kierunku preparowania membran odpornych na fouling, co jest związane z modyfikacja powierzchni membran polimerowych do odwróconej osmozy. W trakcie filtracji membranowej cząstki lub cząsteczki substancji rozpuszczonych wiążą się z powierzchnią membrany tworząc trwałe struktury bardzo trudne do całkowitego usunięcia. Za fouling i adsorpcję na powierzchni membrany odpowiedzialne są przede wszystkim siły elektrostatycznego

przyciągania oraz siły kohezji. Bryjak (2001) oraz Bryjak i Trochimczuk (1993) analizując mechanizm transportu masy w warstwie przymembranowej (model warstewkowy) udowodnili, że wprowadzając na powierzchnię membrany grupy zdolne do dysocjacji elektrolitycznej, można regulować ilość substancji osadzonej na membranie, a przez to skutecznie przeciwdziałać foulingowi.

W systemie membranowym do odsalania stosuje się moduły z włókien kanalikowych lub spiralne z membranami z estrów celulozy lub aromatycznych poliamidów, jak również membrany kompozytowe (Fritzmann i in. 2007; Bodzek i Konieczny 2006). Takie rozwiązania są odpowiednie dla odsalania wód słonawych i wysokozasolonych. Obecnie większość instalacji stosuje moduły spiralne (Fritzmann i in. 2007; Kołtuniewicz i Drioli 2008), które charakteryzują się lepszym zestawem parametrów dotyczących stosunku przepuszczalności do gęstości upakowania, kontrola foulingu i łatwością eksploatacji. Zwykle 6–8 identycznych modułów spiralnych połączonych szeregowo centralnymi rurami odprowadzającymi permeat montuje się w jednym cylindrycznym naczyniu ciśnieniowym (Fritzmann i in. 2007).

Moduły do RO są łączone w układzie szeregowym albo równoległym tworząc system jedno- lub wielostopniowy w zależności od warunków hydrodynamicznych i innych uwarunkowań projektowych (Sadhukhan i in. 1999; Bodzek i Kołtuniewicz 2005; Bodzek 1999). W przypadku odsalania wód słonawych można osiągnąć 70–80% stopień odzysku wody w zależności od jej zasolenia (Sadhukhan i in. 1999). Dla wód słonych (wody morskie) stopień odzysku wynosi około 35% z uwagi na wysoką zawartość substancji rozpuszczonych i tym samym znaczą możliwość tworzenia się skalingu (Sadhukhan i in. 1999). Stosuje się trzy zasadnicze konfiguracje instalacji (Fritzmann i in. 2007):

- połączenie szeregowe proste,
- konfiguracja szeregowo-równoległa,
- konfiguracja kaskadowa.

Ważną kwestią jest racjonalizacja energetyczna procesów uzdatniania wód. W nowoczesnych instalacjach odsalających możliwe jest odzyskanie 30–40% energii z retentatu będącego pod wysokim ciśnieniem poprzez zastosowanie odpowiednich urządzeń mechanicznych (MacHarg 2001). Odzysk energii z systemów do RO jest głównym czynnikiem redukcji kosztów wytwarzania wody odsolonej, co powoduje, że metoda ta jest konkurencyjna w stosunku do rozwiązań konwencjonalnych. W konsekwencji przemysł rozpoczął starania utworzenia takich systemów mechanicznych, które mogłyby przenosić energię zawartą w retentacie do strumienia zasilającego system RO.

Systemy odzyskiwania energii z retentatu stosowane w instalacjach RO podzielić można na dwie grupy: bezpośrednia wymiana ciśnienia oparta na zastosowaniu urządzeń rotacyjnych. W urządzeniach tego typu ma miejsce bezpośrednia zamiana ciśnienia retentatu na energię mechaniczną stosowaną w pompach ciśnieniowych instalacji (Fritzmann i in. 2007). Efektywność urządzeń jest wysoka i wynosi 96–98%. W rozwiązaniach tych jedynie część wody surowej musi być sprężana w pompie wysokociśnieniowej oraz wymagana jest dodatkowa pompa przed wprowadzeniem do systemu RO, ponieważ występują straty ciśnienia w systemie RO i orurowaniu.

Drugim rozwiązaniem odzysku energii w systemach RO jest stosowanie turbin. Wykorzystywane są albo turbiny Peltona albo turbiny wirowe (Fritzmann 2007). W turbinach Peltona koncentrat jest wprowadzany do turbiny przez dyszę. Strumień wysokociśnieniowy napędza rotor, który następnie przenosi siłę rotacyjną na wał łączący turbinę z pompą wysokociśnieniową. Turbina wirowa składa się z pompy i turbiny połączonych w jedną całość za pośrednictwem rotora (Fritzmann 2007). Rotor turbiny przekształca energię zawartą w retentacie w energię mechaniczną zawartą w roztworze zasilającym układ.

W rozwiązaniach z odzyskiem energii możliwe jest obniżenie zużycia energii w procesie RO do wartości 2–4 kWh/m³ w odsalaniu wody morskiej i <1 kWh/m³ przy odsalaniu wód słonawych (Fritzmann i in. 2007; MacHarg 2001).

Należy podkreślić, że przygotowanie wody po odsalaniu zależy od jej przeznaczenia. Permeat z odwróconej osmozy zwykle nie spełnia wymagań odnoście jakości wody do spożycia, określonych w standardach krajowych i Unii Europejskiej, szczególnie na skutek niskiej zawartości substancji rozpuszczonych, co ma ujemne skutki korozyjne i zdrowotne (Fritzmann i in. 2007). Końcowe uzdatnianie wody po RO jest więc bardzo ważną częścią instalacji do odwróconej osmozy.

Woda odsolona przeznaczona do spożycia i na potrzeby gospodarcze powinna być odgazowana (dekarbonizacja), poddana korekcie pH i chlorowaniu (Sadhukhan i in. 1999; El-Dessouky i Ettouney 2000). W celu osiągnięcia właściwej alkaliczności wody dodaje się roztwór wodorotlenku wapnia, który następnie rozpuszcza się za pomocą dwutlenku węgla według reakcji (Fritzmann i in. 2007):

$$CO_2 + Ca(OH)_2 = Ca(HCO_3)_2$$

$$(2.7)$$

Innym rozwiązaniem jest wykorzystanie kamienia wapiennego do remineralizacji i podniesienia alkaliczności permeatu i jego rozpuszczanie również za pomocą CO₂. Wówczas woda jest mineralizowana zgodnie z reakcją:

$$CO_2 + CaCO_3 + H_2O = Ca(HCO_3)_2$$
 (2.8)

Niezwiązany dwutlenek węgla musi zostać zneutralizowany przez dodanie NaOH lub Na_2CO_3 . W większych instalacjach stosuje się odgazowanie z odzyskiem dwutlenku węgla. Jednakże, niezwiązany CO_2 musi być neutralizowany w celu uzyskania właściwego pH i zasadowości wody odsolonej (Fritzmann i in. 2007).

Ostatnim etapem uzdatniania końcowego wody odsolonej jest dezynfekcja. Najczęściej stosuje się chlorowanie, które ma celu zabezpieczenie przed rozwojem mikroorganizmów w trakcie dystrybucji i magazynowania wody odsolonej (Fritzmann i in. 2007).

W niektórych rejonach świata problemem w wodzie odsolonej jest bor. Membrany stosowane do odsalania wody morskiej usuwają bor w postaci obojętnego związku w ilości 88– –91%, a z wód słonawych tylko 30–80%. Powoduje to, że ilość boru w permeacie przekracza często normy, ponieważ jego zawartość w wodzie morskiej może dochodzić nawet 7 mg/l (Fritzmann i in. 2007), a w wodach geotermalnych jeszcze więcej.

2.2.3. Elektrodializa

Od kilkunastu lat za obiecującą technikę odsalania wody wysoko- i niskozasolonej uznaje się elektrodializę (ED) i elektrodializę odwracalną (EDR) (Van der Bruggen i Vandecasteele 2002). Rozwinięta w latach pięćdziesiątych XX w. elektrodializa stosowana była głównie do odsalania wód słonawych. W przypadku wody morskiej koszt odsalania metodą ED jest wysoki, ponieważ zużycie energii jest proporcjonalne do ilości soli przeniesionej przez membrany, a ponadto w przypadku pracy ze stężonymi roztworami wzrasta udział procesów ubocznych, zmniejszających znacząco wydajność prądową procesu.

W procesie elektrodializy stosuje się membrany jonowymienne (kationowymienne i anionowymienne), które umieszczone w polu elektrycznym, pozwalają na transport kationów i anionów (rys. 2.7) (El-Dessouky i Ettouney 2000; Bodzek 1999; Strathmann 2004), zawartych w surowej wodzie zasolonej.



Rys. 2.7. Transport jonów w polu elektrycznym (a) oraz przez membranę kationowymienną (b) (na podstawie Bodzek i Konieczny 2005)

Fig. 2.7. Transport of ions in the electric field (a) and through the cation exchange membrane (b) (based on Bodzek and Konieczny 2005)

Membrany jonowymienne to półprzepuszczalne błony uzyskane z przestrzennie usieciowanych polimerów z wbudowanymi w ich strukturę grupami jonowymiennymi. Membrany kationowymienne zawierają w dużym stężeniu silnie związane z siecią polimerową ujemnie naładowane grupy (np. SO_3^{2-}) zaś membrany anionowymienne – grupy naładowane dodatnio (np. RH_3^+). Membrany jonowymienne powinny wykazywać następujące właściwości (Wiśniewski 2001):

- * wysoką selektywność w stosunku do jednego rodzaju jonów,
- małą oporność elektryczną,
- dużą zdolność wymienną,
- dużą odporność mechaniczną (kształtu) i chemiczną.

Do realizacji procesu elektrodializy służy tzw. stos elektrodialityczny (elektrodializer) składający się z kilkuset kationo- i anionowymiennych membran zainstalowanych równolegle. Membrany oddzielone są przekładkami dystansującymi, a całość umieszczona jest pomiędzy ramami napinającymi. Istota procesu elektrodializy (ED) polega na ukierunkowanym transporcie jonów pod wpływem stałego pola elektrycznego. Ułożone w elektrodializerze na przemian membrany kationowymienne (transportujące wyłącznie kationy) oraz anionowymienne (transportujące aniony) dzielą elektrodializer na komory odsalania (komory dializatu) i zatężania roztworu (komory koncentratu). Jony migrują do odpowiednich elektrod przez membrany, które je zatrzymują lub przepuszczają i w ten sposób powstaje koncentrat zawierający sól i produkt pozbawiony soli na przemian w odpowiednich komorach elektrodializera. Roztwory zasilające każdą z grup komór (w tym także komory elektrodowe) są cyrkulowanie w celu wyrównania stężenia w komorze a tym samym ograniczenia efektu polaryzacji stężeniowej. W komorach elektrodowych elektrodializera zachodzą reakcje (Fritzmann i in. 2007):

na katodzie $Cl^- + 2e = Cl_2$

na anodzie $2H_2O + 2e = H_2 + 2OH^-$

W czasie procesu, w wyniku przepływu jonów, obserwuje się spadek przewodności elektrolitycznej dializatu, czego skutkiem jest stopniowe zmniejszanie natężenia prądu płynącego w układzie, a tym samym spadek sprawności procesu. Wzrost napięcia przyłożonego do elektrod utrzymuje wprawdzie wartość prądu, lecz zwiększa zarazem zużycie energii.

Do zalet ED można zaliczyć (Wiśniewski 2001):

- zmniejszenie liczby jednostkowych operacji,
- eliminację dodatkowych reagentów,
- ✤ ograniczenie strat produktu,
- minimalizację szkodliwych dla środowiska odpadów.

Natomiast do wad: nieidealną selektywność membrany oraz konieczność wstępnego oczyszczania wody zasolonej, aby membrany nie ulegały blokowaniu dużymi jonami i nie wytrącały się osady węglanów i siarczanów oraz w celu usunięcia substancji nieulegających jonizacji (krzemionka, bakterie, i rozpuszczalne związki organiczne). Do wody surowej dodaje się kwasy lub polifosforany, by zapobiec odkładaniu się soli w stosach membran. Oczyszczanie to nie jest idealne i wymagane jest usuwanie osadów w czasie procesu. Rozwiązaniem tego problemu może być tzw. elektrodializa odwracalna z okresową zmianą kierunku przepływu prądu (wydłużenie czasu eksploatacji membrany, obniżenie kosztów). Systemy ED mogą pracować w układzie ciągłym lub okresowym (Sadhukhan i in. 1999).

Pozycja ED została ugruntowana po opracowaniu przez Ionics elektrodializy z przemienną polaryzacyjną, zwaną elektrodializą odwracalną (ang. *Electrodialysis Reversal*, EDR) (Meller 1984). Takie rozwiązanie przynosi szereg korzyści w postaci zapobiegania zjawiskom foulingu i skalingu membran. W metodzie tej 3–4 razy na godzinę następuje zmiana kierunku prądu. Powoduje to odwrócenie kierunku ruchu jonów, a więc komory diluatu stają się komorami koncentratu, a komory koncentratu komorami diluatu. Zapewnia to usuwanie koloidów i ewentualnie świeżo wytrąconych osadów, a tym samym zapobiega blokowaniu membran. Taki układ umożliwia pracę przy dużych wartościach przesycenia siarczanem wapnia oraz węglanem wapnia, bez dozowania substancji chemicznych, poprawiających rozpuszczalność tych soli. Technika ta, wydłużając czas eksploatacji membrany i ograniczając koszty procesu, rozszerza jednocześnie zakres stosowania elektrodializy na wody bardziej zanieczyszczone zarówno związkami nieorganicznymi, jak i organicznymi. Głównym obszarem zastosowań elektrodializy z membranami monopolarnymi jest odsalanie wód słonawych w celu otrzymania wody do spożycia (Wiśniewski 2001; Strathman i in. 2006). Jeżeli stężenie soli w wodzie zasilającej wynosi od 1000 do 2000 mg/l, wówczas możliwe jest otrzymanie wody użytecznej w jednostopniowym procesie, przy odzysku wody dochodzącym nawet do 85% (Wiśniewski 2001; Heshka 1977; Thompson i in. 1977). Zasadniczo ED stosuje się do odsalania wód słonawych zawierających 1000–5000 mg/l substancji rozpuszczonych (Sadhukhan i in. 1999).

Proces elektrodializy może być również stosowany do odsalania wody wysokozasolonej. W celu otrzymania wody do spożycia niezbędny jest proces wielostopniowej elektrodializy, który umożliwia otrzymanie wody użytecznej o zawartości soli około 700 mg/l z wody morskiej o stężeniu soli 35000 mg/l. Elektrodializa dwustopniowa jest jedną z najbardziej ekonomicznych metod odsalania wody ze zwiększoną zawartością soli przy znacznie mniejszym zużyciu energii (Xiujuan i in. 1995; Ryabtsev i in. 2001). W pierwszym etapie, w optymalnych warunkach obciążenia membran, zostaje usunięta większość soli (ok. 70% lub więcej) i otrzymuje się solankę o granicznym stężeniu (solanka o przewodności 70–80% większej niż woda surowa 20–40 kg/m³) oraz dializat zawierający sole o stężeniu 4–6 kg/m³. Dializat jest demineralizowany w stopniu drugim, co w odróżnieniu od ED klasycznej, pozwala na otrzymanie wody do spożycia w procesie odsalania metodą elektrodializy (Ryabtsev i in. 2002). Takie rozwiązanie powoduje:

- zmniejszenie kosztów inwestycyjnych i eksploatacyjnych odsalania,
- zmniejszenie jednostkowego zużycia wody surowej,
- obniżenie kosztów pozyskania wody przez wydzielenie produktów komercyjnych z koncentratu po pierwszym stopniu odsalania.

Należy podkreślić, że koszt wytwarzania wody użytecznej w zakładach odsalania stosujących technikę EDR jest porównywalny z kosztem produkcji wody metodą RO. Pewna przewaga procesu EDR nad procesem RO polega na możliwości bezpośredniego otrzymywania wody o odpowiednim zasoleniu, a także na możliwości osiągania wyższego stopnia odzysku wody (Thompson i in. 1977). Koszt odsalania w dużym stopniu zależy od steżenia usuwanej soli. Proces jest nieekonomiczny przy wysokich stężeniach soli, ale staje się konkurencyjny dla wód słonawych. Przy niskich stężeniach soli w wodzie ED/EDR jest uważana za najbardziej obiecującą technikę (Van der Bruggen i Vandecasteele 2002). Z zastosowania zależności ceny wody odsolonej od zasolenia wody wyjściowej jako kryterium porównania różnych metod odsalania wynika, że odsalanie metoda ED jest uzasadnione w przypadku wody o zasoleniu nie większym niż 8–10 kg/m³ (Strathmann i Chmiel 1984). Dla niewielkich stężeń jonów elektrodializa jest korzystniejsza niż odwrócona osmoza i jest stosowana w przemysłach chemicznym i petrochemicznym do odsalania roztworów rozcieńczonych i roztworów zawierających substancje organiczne (Fritzmann i in. 2007). Jest również stosowana do odsalania wód słonawych o stężeniu do 3000 mg/l, natomiast rzadko jest wykorzystywana w odsalaniu wód morskich.

2.2.4. Destylacja membranowa

Korzystne wyniki badań procesu destylacji membranowej (MD), ukazujące bogatą różnorodność aplikacji oraz możliwość prowadzenia rozdziału w przypadkach, gdy zawodzą inne metody, przyczyniły się do wzrostu zainteresowania wdrożeniem procesu. Zbudowano kilka dużych instalacji do odsalania wody oraz testuje się nowe w skali pilotowej (Gryta 2003; Zakrzewska-Trznadel i in. 1999; Wirth i Cabassud 2002; Banat i Smandl 1998).

Destylacja membranowa (MD) jest procesem odparowania przez porowatą, liofobową membranę, która stanowi jedynie nieselektywną barierę fizyczną (Tomaszewska i in. 1995; Tomaszewska 1996). Najczęściej hydrofobowa membrana rozdziela wodne roztwory o różnej temperaturze i składzie. Siłą napędową procesu jest różnica prężności par, wynikająca z różnicy temperatury po obu stronach membrany, przy czym transport masy ma miejsce w kierunku strumienia o niższej temperaturze. Zasadę procesu MD przedstawiono na rysunku 2.8.

Mechanizm transportu masy w MD można podzielić na trzy etapy: parowanie wody na granicy faz: ciepła nadawa/gaz w porach membrany, dyfuzja cząsteczek pary przez pory membrany hydrofobowej oraz kondensacja pary w strumieniu zimnego destylatu. Warunkiem podstawowym MD jest zachowanie fazy gazowej w porach membrany (Tomaszewska i in. 1995; Tomaszewska 1996). Zwilżenie membrany powoduje nieselektywny przepływ objętościowy i proces ustaje. Mechanizm rozdziału w MD wynika z równowagi: roztwór zasilający/para (Tomaszewska i in. 1995). Skład permeatu, a stąd selektywność MD, zależy od prężności pary poszczególnych składników roztworu zasilającego, będących w stanie równowagi z fazą ciekłą nadawy, w aktualnych warunkach stężenia i temperatury (Tomaszewska i in. 1995; Tomaszewska 1996). Oznacza to, że składnik nadawy o wyższym ciśnieniu cząstkowym będzie szybciej dyfundował przez pory hydrofobowej membrany. Stąd w przypadku mieszaniny etanol/woda, przy niskich stężeniach etanolu, przez membranę nastąpi transport pary wody i etanolu. Jednak szybkość przenoszenia etanolu będzie zawsze większa i stężenie tego składnika w permeacie będzie rosło. W przypadku wodnych roztworów soli, na przykład



Rys. 2.8. Zasada bezpośredniej kontaktowej destylacji membranowej D – destylat, N – nadawa, C – stężenie, T – temperatura, p – prężność pary, Q – ciepło (na podstawie Bodzek i Konieczny 2005)

Fig. 2.8. The principle of direct contact membrane distillation D – distillate, N – feed, C – concentration, T – temperature, p – vapor pressure, Q – heat (based on Bodzek and Konieczny 2005) NaCl, ciśnienie cząstkowe soli można przyjąć za równe zero i w fazie gazowej w równowadze z roztworem soli występuje jedynie para wodna. Dla wodnych roztworów substancji nielotnych proces MD jest selektywny. Retencja substancji rozpuszczonych wynosi praktycznie 100% i jest niezależna od ich stężenia w nadawie (Tomaszewska 1996). Ponadto obecność membrany uniemożliwia porywanie kropel, jak ma to miejsce w destylacji konwencjonalnej, dlatego destylat charakteryzuje się wysoką czystością. Warunkiem podstawowym MD jest zachowanie fazy gazowej w porach membrany. Stąd niezwilżalność membran, tzn. hydrofobowość, ma zasadnicze znaczenie. Powinny one charakteryzować się ponadto dużą odpornością chemiczną i stabilnością termiczną.

Destylacja membranowa może być techniką konkurencyjną wobec RO, szczególnie w otrzymywaniu wody odsolonej czy na potrzeby gospodarcze. Wobec temperatury nadawy znacznie niższej od temperatury wrzenia, do ogrzewania nadawy można wykorzystać wszelkiego rodzaju nośniki ciepła z innych procesów, będące źródłem tak zwanego ciepła odpadowego występującego w różnych gałęziach przemysłu. Warunki prowadzenia destylacji membranowej stwarzają możliwość wykorzystania również energii słonecznej lub geotermalnej (Tomaszewska i in. 1995). MD nie wymaga stosowania ciśnienia, poza tym niewielkim, niezbędnym do wymuszenia obiegu roztworów, co znacznie upraszcza konstrukcję modułów. Zalety metody MD sprawiają, że może ona być stosowana z powodzeniem do uzyskiwania wody czystej oraz przy zagospodarowywaniu ścieków, szczególnie przy ich zatężaniu, co pozwoliłoby odzyskiwać czystą wodę oraz składniki wartościowe i/lub stanowiące zagrożenie dla środowiska (Tomaszewska i in. 1995; Tomaszewska 1996).

Uzyskiwany w destylacji membranowej prawie 100% stopień zatrzymania składników nielotnych pozwolił zastosować proces do produkcji wody odsolonej. Jakość wody zasilającej praktycznie nie wpływa na skład destylatu, którego przewodnictwo właściwe wynosi przeważnie 0,4–0,9 μ S/cm i wynika głównie z obecności rozpuszczonych gazów (Gryta 2003). Otrzymywanie wody do spożycia z wody zasolonej oraz wytwarzanie wody zdemineralizowanej było podstawowym tematem badań w początkowym okresie rozwoju procesu MD (Gryta 2003).

Jednym z podstawowych problemów w produkcji czystej wody jest zachowanie niezwilżalności membran w trakcie długotrwałej eksploatacji modułu (Gryta 2003; Banat i Simandl 1998). Badania wskazują, że po kilku tysiącach godzin pracy modułu jego wydajność, wskutek zwilżania membran, może się zmniejszyć o połowę. Największy spadek wydajności odnotowuje się w początkowych 200–500 godzinach eksploatacji modułu. Powstawanie osadów na powierzchni membran przyspiesza proces ich zwilżania (Banat i Smandl 1994). Aby zapobiec przeciekaniu nadawy przez zwilżone pory, należy utrzymywać nieco wyższe ciśnienie tłoczenia cieczy po stronie destylatu (Gryta 2003).

Pierwsze prace wskazywały na wysoki koszt odsalania wody (Gryta 2003), który oszacowano na kilka USD na metr sześcienny wody, dla dostępnych w latach osiemdziesiątych XX w. membran z PTFE (Hanbury i Hodgkiess 1985). Postąp technologii wytwarzania membran hydrofobowych i konstrukcji modułów MD pozwolił znacznie obniżyć koszty produkcji wody. Pierwsze komercyjne instalacje do odsalania wody, o wydajności 0,2–1,5 m³/h, powstały w latach osiemdziesiątych XX w. (Anderson i in. 1985; Carlsson 1983). Na przykład w instalacji zbudowanej w roku 1982 na Florydzie (Ft. Myers) do odsalania wody morskiej zastosowano moduły spiralne (Gryta 2003). Oszacowany w roku 1987 koszt produkcji metra sześciennego wody w dużej instalacji MD wynosił około 2 USD (Gryta 2003).

Odsalanie wody metodą MD jest jednak mniej korzystne w porównaniu z innymi metodami (Tomaszewska 2001; Scott 1997). Najnowszej generacji membrany RO pozwalają uzyskać, dla wód o niskim zasoleniu, wysoką wydajność przy dużo niższych kosztach niż MD (Tomaszewska 2001). Sytuacja ta zmienia się w przypadku odsalania wody o wysokim stopniu zasolenia. Wówczas korzystne jest połączenie RO z MD, co pozwala uzyskać wysoki stopień odzysku wody (Gryta 2003). Jeżeli dostępne jest tanie źródło energii, konkurencyjny wobec tradycyjnej instalacji RO okazuje się układ NF/RO/MD (Ciscuoli i Drioli 1999), który umożliwia otrzymywanie wody nawet przy stężeniu 300 g/l soli w wodzie surowej.

Na odparowanie 1 m³ wody w instalacji MD zużywa się około 600-690 kWh energii (Gryta 2003; Zakrzewska-Trznadel i in. 1999; Godino i in. 1996). Stosujac moduły z odzyskiem ciepła tę ilość można zmniejszyć do 150–180 kWh (Zakrzewska-Trznadel i in. 1999). Wysoka energochłonność procesu MD powoduje, że koszt produkowanej wody silnie zależy od kosztów dostarczanej energii oraz temperatury prowadzenia procesu. Koszt całkowity energii (pary), zużywanej w procesie, zależy także od efektywności odzyskiwania ciepła z destylatu i jego ponownego wykorzystania do ogrzewania nadawy. Koszty eksploatacyjne MD można zmniejszyć przez zastosowanie w procesie niskoenergetycznych źródeł energii, tzw. ciepła odpadowego. Zasilanie modułów membranowych gorącym roztworem odprowadzanym z instalacji wyparnej, produkującej wodę destylowana, zwiększyło o 7,5% wydajność instalacji MD i polepszyło o 10% efektywność wykorzystania energii (de Andres i in. 1998). Zastosowanie w MD tanich źródeł energii sprawia, że proces może być konkurencyjny z odwrócona osmoza (Wirth i Cabassud 2001). Połączenie destylatora słonecznego z instalacją MD spowodowało zwiększenie jego wydajności o 100% (Godino i in. 1996). W innym przykładzie takiego zintegrowanego układu uzyskano ponad pięciokrotny wzrost wydajności, otrzymując 9 dm³ wody w przeliczeniu na metr kwadratowy powierzchni destylatora słonecznego (Banat i in. 2002). Świadczy to o tym, że zastosowanie źródeł zasilania o temperaturze 313–323 K, pozwalających uzyskać strumień destylatu rzedu 200 dm³/m²d (Gryta 2003; Godino i in. 1996), może być w niektórych przypadkach korzystne.

Fouling w przypadku odsalania metodą destylacji membranowej ma mniejsze znaczenie niż w innych technikach membranowych, z uwagi na fakt, że pory w membranach są znacznie większe w porównaniu do membran RO lub UF (Lawson i Lloyd 1997). Jednak dla zapewnienia prawidłowej pracy instalacji MD należy stosować właściwe wstępne oczyszczania surowej wody.

2.2.5. Technologia wymiany jonowej

Proces wymiany jonowej polega na zastępowaniu jonów jonitu jonami przepuszczanego przez jonit roztworu. Jeżeli istnieje konieczność usuwania z wody kationów, to stosuje się proces dekationizacji na kationitach, jeśli anionów – deanionizacji na anionitach. Jonitami są wymieniacze jonowe, żywice jonowymienne; substancje zbudowane z nierozpuszczalnego w wodzie szkieletu, na którym osadzone są grupy funkcyjne dysocjujące w wodzie i zdolne

do wymiany jonowej. Kationity wiążą kationy z roztworu, uwalniając w ich miejsce jony wodorowe, anionity natomiast wiążą aniony uwalniając grupy hydroksylowe. Roztwór elektrolitu po przepuszczeniu przez warstwę jonitu, stanowiącą mieszaninę kationitu i anionitu, wypływa jako woda dejonizowana, pozostawiając na złożu związane przez jonit jony. Po zablokowaniu przez jony wszystkich centrów wymiany, jonity można regenerować przepuszczając przez nie silny kwas (kationity) lub zasadę (anionity), które skutecznie wypierają zaabsorbowane wcześniej jony. Wymianę jonową w oczyszczaniu wody stosuje się do:

- zmiękczania,
- demineralizacji i odsalania,
- usuwania fosforanów i azotanów,
- * usuwania azotanów i fosforanów, azotu amonowego, metali ciężkich i radionuklidów,
- usuwania zanieczyszczeń organicznych.
- W celu właściwego doboru urządzeń konieczna jest znajomość następujących parametrów:
- ilość i skład chemiczny uzdatnianej wody oraz jej pH,
- ✤ temperatura wody,
- rodzaj jonitu, robocza zdolność wymienna jonitu,
- dopuszczalne obciążenie hydrauliczne złoża jonitowego oraz prędkość przepływu wody przez złoże,
- rodzaj i jednostkowe zużycie czynnika regenerującego,
- częstotliwość i czas regeneracji,
- ilość zużytej wody w procesie spulchniania i płukania złoża.

Stosując wymieniacze jonowe można wodę częściowo (odsalanie) lub całkowicie (demineralizacja) pozbawić soli. Demineralizację wody zapewnia układ składający się z procesu dekationizacji (na kationitach) i deanionizacji (na anionitach). W zależności od jakości wody surowej i wymagań wody zdemineralizowanej dobiera się takie jonity, które zapewniają optymalne efekty technologiczne. Wymiana jonowa znalazła przede wszystkim zastosowanie w przemyśle energetycznym do zasilania kotłów wysokoprężnych, a także w zakładach chemicznych, farmaceutycznych czy spożywczych.

Najprostszym układem demineralizującym wodę są dwa wymienniki zawierające kolejno silnie kwasowy kationit i silnie zasadowy anionit. Zastosowanie silnie kwasowych kationitów pracujących w cyklu wodorowym pozwala na wymianę wszystkich przeciwjonów na jony wodorowe, zgodnie z reakcjami:

$$2KtH + Ca(HCO_3)_2 = Kt_2Ca + 2H_2O + 2CO_2$$
(2.9)

$$2KtH + Mg(HCO_3)_2 = Kt_2Mg + 2H_2O + 2CO_2$$
(2.10)

$$2KtH + CaCl_2 = Kt_2Ca + 2HCl$$
(2.11)

$$2KtH + MgSO4 = Kt_2Mg + H_2SO_4$$
(2.12)

Usunięcie z oczyszczanej wody wszystkich anionów uzyskuje się, stosując silnie zasadowe anionity pracujące w cyklu wodorotlenowym:

2. Analiza i ocena dostępnych metod odsalania nisko- i wysokozmineralizowanych wód...

 $H_2CO_3 + 2AnOH = An_2CO_3 + 2H_2O$ (2.13)

$$H_2SO_4 + 2AnOH = An_2SO_4 + 2H_2O$$
 (2.14)

$$HCI + AnOH = AnCl + H_2O$$
(2.15)

$$H_2SiO_3 + 2AnOH = An_2SiO_3 + H_2O$$
(2.16)

W układach pełnej demineralizacji (silnie kwasowy kationit – silnie zasadowy anionit) dodatkowo stosuje się odgazowywacz CO₂ (przed anionitem).

Urządzenie tego typu charakteryzuje zwarta konstrukcja, prosta obsługa, wysoka niezawodność oraz niskie koszty eksploatacyjne. Zapewniają one odpowiednie, wstępne przygotowanie wody, jak również wysoką jakość wody zdemineralizowanej. Pełny cykl pracy jonitów obejmuje:

- czas pracy użytecznej do punktu przebicia (jego długość zależy przede wszystkim od zdolności wymiennej jonitu, stężenia jonów wymienianych);
- ✤ regenerację złoża , która obejmuje:
 - * spulchnianie złoża, czyli przeciwprądowe płukanie złoża,
 - regenerację właściwą, czyli przywrócenie zużytemu złożu pierwotnej zdolności wymiennej,
 - płukanie złoża wodą uzdatnioną w celu usunięcia pozostałego czynnika regenerującego.

2.3. Zintegrowane procesy odsalania

Możliwość łączenia różnych procesów odsalania w celu osiągnięcia efektu synergetycznego sugeruje się od ponad 20 lat, przy czym poleca się tworzenie systemów hybrydowych technik membranowych z konwencjonalnymi systemami separacyjnymi oraz z układami membranowymi (Tsiourtis 2001; Van der Bruggen i Vandecasteele 2002; Fritzmann i in. 2007; Matsuura 2001; El-Sayed i in. 1998; Hamed 2005). Koszt takich rozwiązań jest często niższy niż każdego z procesów oddzielnie. Można w tym celu wykorzystać szereg sposobów łączenia procesów membranowych w systemy hybrydowe, z których najważniejsze to (Matsuura 2001):

- 1. Łączenie odwróconej osmozy z metodami termicznymi oraz destylacją membranową.
- Zastąpienie konwencjonalnego systemu wstępnego oczyszczania wody przez ultrafiltrację lub mikrofiltrację.
- Zastosowanie nanofiltracji do zmiękczania wody surowej jako wstępnego procesu w destylacji lub RO; NF znacznie redukuje zawartość jonów tworzących kamień membranowy, co pozwala na pracę destylacji w wyższych temperaturach, a tym samym przy większej wydajności oraz prowadzenie RO z większą wydajnością (El-Sayed i in. 1998).

Pozyskanie wód przeznaczonych do spożycia oraz cieczy i substancji balneologicznych...

Pierwszym przemysłowym systemem hybrydowym był układ MSF-RO, zastosowany do odsalania wody morskiej (Hamed 2005). W układzie tym nie było jednak powiązania między strumieniami roztworów z MSF i RO, a jedynie mieszanie destylatu z MSF i permeatu z RO. Miało to duże znaczenie w czasach, kiedy współczynniki retencji membran RO nie były tak duże jak obecnie i zasolenie permeatu uzyskanego w procesie jednostopniowym było zbyt wysokie w stosunku do wymagań wody do spożycia. Zalety odwróconej osmozy można z powodzeniem wykorzystać w połączeniu z destylacją, nie tylko w przypadku MSF, ale możliwe jest też łączenie z MED i VC (El-Sayed i in. 1998), co pozwala na uzyskanie większej elastyczności instalacji na przykład w procesie skojarzonej produkcji wody odsolonej i energii elektrycznej. Urządzenia RO mogą pokrywać zapotrzebowanie na wodę, w okresach mniejszego zużycia elektryczności (El-Sayed i in. 1998). W układach hybrydowych RO pracuje przy maksymalnej wydajności, ponieważ woda surowa jest wstępnie ogrzana, co teoretycznie zwiększa strumień permeatu o 2,5% ze wzrostem temperatury o jeden stopień. W praktyce wzrost nie jest tak wysoki z uwagi na fouling membran. Wzrost strumienia może też obniżyć zużycie energii, ze względu na możliwość pracy pod mniejszym ciśnieniem transmembranowym, przy tym samym poziomie produkcji wody odsolonej. Ważną cechą układów hybrydowych z destylacja jest możliwość pracy odwróconej osmozy jako układu jednostopniowego. Gorszej jakości permeat jest wówczas mieszany z produktem destylacji i w ten sposób jakość wody słodkiej może być korygowana bez konieczności wykorzystania wody gruntowej. W innym wariancie tego typu rozwiązań RO może zostać zastąpiona przez niskociśnieniową odmianę RO lub nawet nanofiltrację (Van der Bruggen i Vandecasteele 2002). Otrzymywany wówczas permeat będzie co prawda niższej jakości, ale końcowy produkt po zmieszaniu z destylatem będzie spełniał wymagania wody użytkowej. Badania pilotowe wskazują, że można otrzymać znaczne polepszenie wydajności RO i w związku z tym oszczędności w zużyciu energii bez obniżenia jakości końcowego produktu (El-Sayed i in. 1998). Takie układy hybrydowe mogą pracować nawet na obszarach o stosunkowo wysokich cenach energii (Sadhukhan i in. 1996). System hybrydowy MSF/RO jest obecnie oceniany jako alternatywa odsalania (Hanra 2000), w tych przypadkach, gdy zmniejsza się opłacalność MSF w systemach samodzielnych. Na skalę techniczną takie układy na razie nie pracują, ale badania pilotowe wykazują realność techniczną procesu. Jest to najważniejszy postęp w odsalaniu w ostatnich latach (El-Sayed i in. 2000).

Do rozważań na temat korzyści ze stosowania systemów hybrydowych wiele wnieść może porównanie podstawowych technik odsalania poprzez ocenę wpływu czynnika, który w każdej z nich ogranicza możliwość uzyskania dużego stężenia koncentratu, czyli zmniejszenie prężności pary w przypadku metod wyparnych, zwiększenie ciśnienia osmotycznego w przypadku odwróconej osmozy i zwiększenie siły elektromotorycznej ogniwa stężeniowego bez przenoszenia w przypadku elektrodializy (Turek i Dydo 2003b). Z analizy tej, jak również z porównania wskaźników technologicznych instalacji RO i wyparnych, wynika, że zastosowanie RO do odsalania roztworów o zasoleniu większym niż 70 kg/m³ i uzyskiwanie koncentratu o stężeniu większym niż 90 kg/m³ nie ma uzasadnienia. Znacznie korzystniejsze jest zastosowanie układu hybrydowego, membranowo-termicznego (Turek i Dydo 2003b), umożliwiającego zwiększenie uzysku jednostkowego wody odsolonej oraz zmniejszenie kosztów jednostkowych procesu. Procesy hybrydowe łączące mikrofiltrację/ultrafiltrację z odwróconą osmozą zostały omówione w rozdziale 2.2.2, natomiast wprowadzenie nanofiltracji do odsalania stanowi przełom w zastosowaniu odwróconej osmozy, a nawet destylacji w odsalaniu wody. Membrany NF usuwają mętność, mikroorganizmy oraz twardość i część substancji rozpuszczonych. Efektywnie usuwane są sole metali wielowartościowych, natomiast sole metali jednowartościowych w 10–50%, w zależności od rodzaju membrany NF. Powoduje to, że woda podawana do modułów RO posiada znacznie niższe ciśnienie osmotyczne niż woda surowa (np. morska) i w ten sposób membrany RO mogą pracować pod niższym ciśnieniem (mniejsze zużycie energii) i wyższym odzyskiem permeatu (Hassan i in. 1998a). Proces jest bardziej przyjazny dla środowiska, ponieważ wymaga mniejszej ilości dodawanych chemikaliów (antyskalanty, kwasy). W schemacie technologicznym odsalania można niekiedy pominąć drugi stopień RO, gdyż stężenie substancji rozpuszczonych w permeacie z pierwszego stopnia wynosi w przybliżeniu 200 mg/l. Powoduje to, że woda odsolona może być o 30% tańsza w porównaniu do konwencjonalnego układu RO (Al-Sofi 2001).

Wykorzystanie NF w technologii odsalania wody morskiej lub wód słonych innego pochodzenia przed właściwym procesem odsalania jest szczególnie uzasadnione w przypadku wód o podwyższonej zawartości jonów dwuwartościowych. W rozwiazaniu tym odsalaniu poddaje się permeat z nanofiltracji, co pozwala osiągnąć duży uzysk wody, gdyż unika się ryzyka krystalizacji siarczanu wapnia w strumieniu zatężanym, dzięki zmniejszeniu stężenia Ca^{2+} i SO₄²⁻ (Turek 1995; Turek i Gonet 1996). Zastosowanie NF do zmniejszenia stężenia Ca²⁺ i SO₄²⁻, przed właściwym procesem odsalania, było proponowane również przez innych badaczy (Hassan i in. 2000). Stosowali oni jednak membrany NF o stosunkowo dużych współczynnikach retencji chlorku (np. 40,3% (Hassan i in. 2000)), aby w procesie RO, poprzedzającym proces wyparny, osiągnąć duży uzysk wody. Uznano, że skoro prężność pary, a więc i efektywność metod wyparnych, w niewielkim stopniu zależy od stężenia soli, to nie ma potrzeby zmniejszania stężenia Cl⁻ (a więc i soli w ogóle). Ponadto koncentrat uzyskiwany w procesie odsalania można zatężać aż do otrzymania soli warzonej i przez uzyskiwanie dwóch produktów (wody odsolonej i soli) zmniejszyć koszty odsalania. Zaproponowano, więc odsalanie w układzie: NF-wyparka-krystalizator oraz NF-RO-wyparka-krystalizator (Turek i Dydo 2003b). W przypadku odsalania wody morskiej w proponowanym rozwiązaniu uzysk wody może wynieść 77,2%, czyli znacznie więcej niż w metodach wyparnych czy RO, a cena wody odsolonej zaledwie 0,37 USD/m³. Bardzo istotny jest również efekt ekologiczny proponowanego rozwiązania. W przypadku instalacji odsalania wody morskiej, koncentrat z RO lub procesów wyparnych zrzucany jest do morza, zagrażając organizmom żywym z powodu dużego stężenia soli (1,1-2,5-krotnie w stosunku do wody morskiej). Zawiera on ponadto związki chemiczne (inhibitory krystalizacji i in.), a koncentrat z procesów wyparnych ma podwyższoną temperaturę (Hoepner i Lattemann 2002). W proponowanym rozwiązaniu większa część soli (85%) jest utylizowana, a dzięki zastosowaniu uzdatniania metoda NF znacznie mniejsze jest też zużycie chemikaliów.

Ciekawą odmianą wykorzystania nanofiltracji w hybrydowych systemach odsalania jest filtracja membranowa słonych wód kopalnianych z równoczesną krystalizacją soli siarczanowych. Krystalizacja trudno rozpuszczalnych soli w wyniku prowadzenia procesu zatężania zachodzi na powierzchni membran, a tworzący się osad drobnokrystaliczny jest trudny do usunięcia. Aby zapobiec temu niekorzystnemu zjawisku, procesy krystalizacji inicjuje się z roztworów przesyconych, wprowadzając do nich zarodniki krystalizacji (technika *seeding*). Prowadzenie odsalania wykorzystując technikę *seeding* w procesach odwróconej osmozy, czy też nanofiltracji polega na wprowadzaniu zarodników krystalizacji soli siarczanowych do obiegu zatężającego (koncentratu) (Seweryński 2003; Magdziorz i Seweryński 2004; Turek 2002; Juby i in. 2000; Juby i Schutte 2000). Pozwala to na uzyskanie większego niż 70 g/l stopnia zatężenia słonych wód kopalnianych, tj. około 150–160 g/l, technikami membranowymi przy niskich kosztach energii.

2.4. Podstawowe rozważania energetyczne procesu odsalania

Jednym z ważniejszych czynników wpływających na ekonomikę wykorzystania technik odsalania jest poziom zużycia energii. Ocenia się, że 25–40% całkowitych kosztów odsalania to koszty zużycia energii (Tsiourtis 2001). Zapotrzebowanie na energię dla wybranych procesów pokazuje rysunek 2.9, z którego wynika, że metody destylacyjne charakteryzują się wysokim zużyciem energii, niezależnym od zawartości soli w wodzie. W procesie RO, natomiast, zużycie energii jest niższe, ale jest funkcją zasolenia wody (Tsiourtis 2001; Van der Bruggen i Vandecasteele 2002), ponieważ ciśnienie osmotyczne wody jest wprost proporcjonalne do zasolenia. Wówczas wymagane jest wyższe ciśnienie transmembranowe, a tym samym większe zużycie energii elektrycznej związane pracą pomp procesowych. W procesach termicznych energia jest zużywana na pracę pomp oraz ciepło na odparowanie wody, które pochodzi z pary generowanej przez nisko- i średniociśnieniowe turbiny. RO charakteryzuje się niższym zużyciem niż MSF i MED, ponieważ nie jest wymagane ogrzewanie wody. Na rysunku 2.10 podano zużycie energii w poszczególnych etapach odsalania wody morskiej w procesie RO (Fritzmann 2007).



Fig. 2.9. Energy use in various desalination processes



2. Analiza i ocena dostępnych metod odsalania nisko- i wysokozmineralizowanych wód...

Rys. 2.10. Zużycie energii w różnych etapach procesu odsalania metodą RO (na podstawie Bodzek i Konieczny 2005)

Fig. 2.10. Energy consumption in various stages of the RO desalination process (based on Bodzek and Konieczny 2005)

Stosunkowo wysokie zużycie energii oznacza, że odsalanie może być ekonomiczne, kiedy koszty energii są niskie, jak to ma miejsce na przykład w wielu krajach Środkowego Wschodu. Jednakże w wielu innych regionach świata, gdzie nie są dostępne tradycyjne surowce energe-tyczne, koszty produkcji wody słodkiej metodą odsalania są wysokie. Postępy technologiczne w wymianie ciepła, technologii membranowej, oprzyrządowaniu do odzysku energii, cenach chemikaliów zużywanych w uzdatnianiu wody oraz łączeniu metod czy procesów powodują zmniejszenie zużycia energii w odsalaniu, a tym samym obniżają koszty pozyskiwania wody słodkiej (Van der Bruggen i Vandecasteele 2002). Stosuje się dwa zasadnicze podejścia do obniżenia zużycia energii w odsalaniu wody (Van der Bruggen i Vandecasteele 2002):

- optymalizacja i minimalizowanie zużycia energii w procesach odsalania,
- * wykorzystanie alternatywnych źródeł energii.

Zmniejszenie zużycia energii może zostać zrealizowane przez zastosowanie instalacji o skojarzonej produkcji energii elektrycznej i wody odsolonej, wykorzystanie procesów hybrydowych lub wprowadzanie zmian w projektowaniu procesów tradycyjnych (Van der Bruggen i Vandecasteele 2002).

Tradycyjne źródła energii na kuli ziemskiej są ograniczone, a jej koszty znacznie zróżnicowane. Stosowanie do produkcji energii surowców tradycyjnych (kopalnych) zwiększa emisję gazów cieplarnianych. W tym aspekcie badania związane z zastosowaniem alternatywnych i odnawialnych rodzajów energii są ważne by w przyszłości można je wykorzystać w procesie odsalania wody (Tsiourtis 2001; Van der Bruggen i Vandecasteele 2002). Dostępne formy energii, które musza być brane pod uwagę w procesie odsalania są następujące (Tsiourtis 2001):

- 1. **Energia nieodnawialna** ten rodzaj energii dotyczy paliw kopalnych i energii atomowej. Energia z paliw kopalnych może być uzyskiwana w formie ciepła lub energii elektrycznej, a jej wadą jest wytwarzanie gazów cieplarnianych.
- 2. Energia odnawialna może być dostępna w następujących formach: geotermalna, wiatru, promieniowania słonecznego i hydrologiczna. Warto podkreślić, że energia odnawialna i odsalanie to dwie różne technologie, które mogą być łączone na różne sposoby. Na ogół energia generowana na miejscu ze źródeł odnawialnych pomaga w systemie odsalania. Energia ta może być generowana w różnej formie jak na przy-kład jako ciepło, energia elektryczna lub energia mechaniczna. W ostatnich latach obserwuje się istotny wzrost zainteresowanie wykorzystaniem energii słonecznej w procesach odsalania.

Systemy odsalania z energią odnawialną można podzielić na dwie kategorie: procesy termiczne i elektromechaniczne. W zależności od źródeł energii instalacje odsalające napędzane energią odnawialną tworzą układy nieskonsolidowane w miejscach braku elektryczności (Mathioulakis i in. 2007). Układy nieskonsolidowane są często układami hybrydowymi, łączącymi więcej niż jedno źródło energii odnawialnej, na przykład, energię wiatrową i słoneczną lub z włączeniem generatora diesla. W celu zapewnienia ciągłej lub półciągłej eksploatacji, systemy nieskonsolidowane zwykle zawierają urządzenia magazynujące energię.

Energia wiatrowa jest wykorzystywana w formie turbin wiatrowych i konwertowana na energię mechaniczną i elektryczną, która może zostać wykorzystana w odsalaniu wody. Małe instalacje odsalające z wykorzystaniem energii wiatrowej zostały już zbudowane (Tsiourtis 2001), głównie na wyspach. Typowym przykładem takiej lokalizacji są Wyspy Kanaryjskie (Gran Canaria – Hiszpania), gdzie pracują systemy RO oparte na energii wiatrowej (Garcia-Rodriguez i in. 2001). Energia wiatru może przyczynić się do znacznej redukcji kosztów jednostkowych produkowanej wody metodą RO, zakładając, ze średnia prędkość wiatru przekracza 5 m/s (Kiranoudis i in. 1997). Konieczne są jednak dalsze udoskonalenia technologiczne w kierunku redukcji kosztów eksploatacji turbin wiatrowych. Wadą takiego rozwiązania są sezonowe zmiany siły wiatru, co może powodować przerwy w dostawie energii elektrycznej, a więc i wody odsolonej.

Energia słoneczna dostępna w niektórych krajach charakteryzuje się obecnie wysokimi kosztami inwestycyjnymi stosownych ogniw słonecznych (Tsiourtis 2001; Van der Bruggen i Vandecasteele 2002). Jedną z koncepcji jest wykorzystanie energii słonecznej do odsalania wody morskiej jako kombinacja destylacji słonecznej i MED (Van der Bruggen i Vandecasteele 2002). Energia słoneczna, w tych układach, może być użyta do wstępnego ogrzania wody morskiej lub do tworzenia pary. Stosuje się też ją w bezpośredniej destylacji słonecznej i wody odsolonej, w połączeniu z MED lub hybrydowymi systemami MED/RO (Glueckstern 1995). Proste odsalanie słoneczne polega na przykryciu zbiornika wody przeźroczystą osłoną przepuszczającą promieniowanie słoneczne, pod którą woda morska odparowuje i jest zbierana po kondensacji w specjalnych kolektorach (Van der Bruggen i Vandecasteele 2002).

Połączenie RO ze słonecznymi ogniwami fotowoltaicznymi umożliwia konwersję energii termicznej w mechaniczną, co wydaje się bardziej skomplikowane niż proces destylacji oparty na konwencjonalnych źródłach energii. Jednakże dzięki mniejszemu zużyciu energii w RO wykorzystanie energii słonecznej, w tym wariancie, wydaje się być opłacalne w regionach o dużym nasłonecznieniu (Voros i in. 1998). Niewielkie instalacje łączące ogniwa fotowoltaiczne z odwróconą osmozą o wydajności 1 m³/d zostały zainstalowane na wyspie Gran Canaria – Hiszpania i obecnie pracują bezawaryjnie (Herold i Neskakis 2001). Połączenie ogniw fotowoltaicznych jest również możliwe z elektrodializą (Van der Bruggen i Vandecasteele 2002).

Ogólną tendencją jest łączenie energii termicznej (słonecznej termicznej i geotermicznej) z procesami odsalania termicznego, energii elektromechanicznej z procesami odsalania wymagającymi energii mechanicznej lub elektrycznej. Dlatego najczęściej używanymi opcjami stosującymi energię odnawialną są:

- odwrócona osmoza, elektrodializa lub kompresja par zblokowana z PV lub wiatrem,
- ✤ energia słoneczna lub geotermiczna zblokowana z procesem destylacji.

2.5. Koszty odsalania

W przeszłości, dzięki wysokim kosztom, odsalanie posiadało ograniczone zastosowanie jako źródło wody do spożycia i wysokiej jakości wody dla przemysłu (Tsiourtis 2001). Rozwój technologiczny w ostatnich 40 latach spowodował zmniejszenie kosztów odsalania wody, dzięki obniżaniu cen wyposażenia materiałowego, zmniejszeniu zużycia energii oraz łatwiejszemu dostępowi (*know-how*) do odpowiednich technologii oczyszczania wody. Postęp dotyczył przede wszystkim technologii destylacji równowagowej wielostopniowej (MSF) (materiały i proces) oraz odwróconej osmozy (RO) w odniesieniu do polepszenia właściwości membran i urządzeń do odzysku energii. Głównym czynnikiem determinującym wdrożenie jest koszt. Obecnie koszt odsalania jest konkurencyjny w stosunku do systemów transportu wody na duże odległości.

W przybliżeniu można oszacować, że koszty odsalania wody morskiej zmalały w czasie od około 1,7 USD/m³ w 1988 roku do 055–0,80 USD/m³ wody odsolonej na początku XXI wieku (Tsiourtis 2001; Redondo 2001) dla instalacji o wydajności ponad 50000 m³/d. Dla instalacji o wydajności 10 000–50 000 m³/d koszt ten kształtuje się na poziomie 0,68– -0,81 USD/m³ wody odsolonej (Redondo 2001; Glueckstern i in. 2000). Przedziały w kosztach w danym zakresie wynikają na ogół z lokalnych warunków usytuowania instalacji (podatki, niższe opłaty za wykorzystanie środowiska itp.).

Przy odsalaniu wody słonawej koszty obniżyły się z 0,50–0,80 USD/m³ wody odsolonej w latach osiemdziesiątych XX wieku nawet do 0,20–0,35 USD/m³ w chwili obecnej. Koszty odsalania wód słonawych o wysokiej mineralizacji (33 000 mg/l) wynoszą około 0,25– –0,28 USD/m³ wody odsolonej w przypadku konwencjonalnego wstępnego oczyszczania, stosowania membran o wyższej wydajności i przy wielkości instalacji ponad 15 000 m³/d (Redondo 2001; Abdelmajid i Fethi 2002).

Koszty odsalania będą obniżały się również w przyszłości, w wyniku dalszego ulepszenia technologii i zastosowaniu alternatywnych źródeł energii. Automatyzacja procesu i coraz doskonalsze techniki kontroli eksploatacji instalacji mogą również zapobiec wzrostowi kosztów poprzez utrzymywanie parametrów procesowych na stosownym poziomie (Ismail 1998). O kosztach odsalania decydują też takie czynniki jak niska jakość wody surowej, która wywołuje fouling membran do RO, jak również korozję urządzeń oraz inne problemy okresowe, głównie przy MSF.

Na koszt odsalania wody wpływają zatem następujące czynniki:

- jakość wody surowej,
- ♦ wielkość instalacji,
- miejsce instalacji urządzeń,
- jakość i kwalifikacje siły roboczej,
- koszty i rodzaj zastosowanej energii,
- rodzaj zastosowanej technologii.

Metody termiczne są bardziej kosztowne ze względu na koszty energii potrzebnej do odparowania wody. Metody membranowe są bardziej ekonomiczne w odsalaniu wód słonawych (3–10 g/l). Jednakże ze względu na wysokie koszty wymiany membran metody membranowe są mniej korzystne w odsalaniu wód morskich (ok. 30 g/l). Odsalanie wód słona-

Tabela 2.4. Koszty odsalania wody metodami termicznymi (Karagiannis i Soldatos 2008)

Table 2.4. Costs of desalination using thermal methods (Karagiannis and Soldatos 2008)

Metoda	Wielkość instalacji [m³/d]	Koszt [euro/m ³]
MED	<100 12 000–55 000 >91 000	2-8 0,76-1,56 0,42-0,81
MSF	23 000-528 000	0,42-1,40
VC	1 000-1 200	1,61-2,13

Tabela 2.5. Koszty odsalania wody metodą RO (Karagiannis i Soldatos 2008)

Table 2.5. Costs of desalination using RO method (Karagiannis and Soldatos 2008)

Rodzaj wody	Wielkość instalacji [m³/d]	Koszt [euro/m ³]
Słonawa <20		4,5-10,3 0,62-1,06 0,21-0,43
Morska	<100 250-1 000 1 000-4 800 15 000-60 000 100 000-320 000	$\begin{array}{c} 1,2-15,0\\ 1-3,14\\ 0,56-1,38\\ 0,38-1,30\\ 0,36-0,53\end{array}$

wych jest główną domena RO, dzięki niższemu zużyciu energii. Metoda została rozszerzona w zastosowaniu do dużych instalacji, które dziennie mogą produkować nawet 550 000 m³ wody. RO zaczyna być konkurencyjne również w odsalaniu wody morskiej. I tak przy dziennej produkcji 100 000–320 000 m³/d koszty te wahają się w granicach 0,36–0,53 euro/m³ (Karagiannis i Soldatos 2008). W tabelach 2.4–2.6 przedstawiono wpływ wielkości instalacji, rodzaju procesu odsalania oraz rodzaju zastosowanej energii na koszt jednostkowy wody odsolonej (Karagiannis i Soldatos 2008).

Tabela 2.6. Koszty odsalania wody w zależności od rodzaju energii (Karagiannis i Soldatos 2008)

Rodzaj wody	Rodzaj zastosowanej energii	Koszt [euro/m ³]			
Słonawa	Konwencjonalna Ogniwa fotowoltaiczne Geotermalna	0,21–1,06 4,50–10,32 2,00			
Morska	Konwencjonalna Wiatrowa Ogniwa fotowoltaiczne Kolektory słoneczne	$0,35-2,70 \\ 1,00-5,00 \\ 3,14-9,00 \\ 3,50-8,00$			

Table 2.6. Costs of desalination of water depending on the type of energy (Karagiannis and Soldatos 2008)

2.6. Propozycje modeli procesowych odsalania wód geotermalnych

Analiza doświadczeń krajów europejskich, USA i Polski w zakresie stosowanej metodyki odsalania wód stanowiła podstawę dla koncepcji uzdatniania wód geotermalnych. Główne czynniki, które były brane pod uwagę, to: mineralizacja i temperatura wody surowej, zawartość gazów, techniczne aspekty wynikające z energochłonności metody, wydajność procesu (poziom retencji), żywotność instalacji, konieczność stosowania procesów wstępnego oczyszczania wody.

Wody geotermalne eksploatowane na obszarze Polski, można podzielić na cztery grupy, pod względem zasolenia:

grupa I: wody wysokozmineralizowane (m.in. Pyrzyce, Stargard Szczeciński, Skierniewice, Ustroń, Grudziądz, Dziwnówek, Konstancin), w których stężenie mineralnych substancji rozpuszczonych wynosi 64–135 g/l, a głównym składnikiem jest chlorek sodu,

Charakter wody	chlorkowo-sodowa	chlorkowo-sodowa	chlorkowo-sodowa	chlorkowo-sodowa	chlorkowo-sodowa	chlorkowo-sodowa	chlorkowo-sodowa	chlorkowo-siarczanowo-sodowa	chlorkowo-siarczanowo-sodowa	wodorowęglanowo-siarczanowo-sodowa	wodorowęglanowo-siarczanowo-sodowa
Zawartość boru [mg/l]	20,3	14,6	16,3	11,8	12,5	8,4	9,4	1,4	1,34	0,36	0,1
Siarczany [mg/l]	2 177	2 208	2 450	1 735	1 729	1 099	1 280	852	838	117,8	37,4
Wapń + + magnez [mg/l]	3 362	2 867	3 280	3 420	1 765	1 792	1 915	159	140,3	11,5	4,40
Temp. [°C]	61	87	87	I	I	I	I	60	60	I	I
Substancje rozpuszczone mineralne [g/l]	135,7	95,4	107,6	71,0	39,1	38,8	43,35	4,692	4,789	0,607	0,168
Woda	Pyrzyce	Stargard Szczeciński przed filtrami	Stargard Szczeciński za filtrami	Konstancin	Ciechocinek terma 11	Ciechocinek terma 14	Ciechocinek terma 16	Uniejów przed filtrami	Uniejów za filtrami	Cieplice	Lądek Zdrój (Chrobry)

Pozyskanie wód przeznaczonych do spożycia oraz cieczy i substancji balneologicznych...

-

58

Tabela 2.7. Zestawienie wybranych parametrów fizykochemicznych wód geotermalnych

Table 2.7. List of selected physicochemical parameters of geothermal water

- grupa II: wody średniozmineralizowane (m.in. Ciechocinek, Rabka Zdrój, Iwonicz Zdrój) zaliczane również do wód chlorkowo-sodowych lub chlorkowo-wodorowęglanowo-sodowych, o zawartości substancji rozpuszczonych 19–45 g/l;
- grupa III: wody niskozmineralizowane (m.in. wody Podhala: Bańska Niżna, Szaflary, Bukowina Tatrzańska, Białka; Niżu Polskiego: Uniejów, Kleszczów; Sudetów: Duszniki Zdrój) zawierające 1–7 g/l soli, z których znaczna część to siarczany, chlorki, sód, wapń, magnez, żelazo;
- grupa IV: wody słodkie, mineralizacji poniżej 1 g/l (m.in. wody Niżu Polskiego: Mszczonów, Poddębice; Podhala: Zakopane Antałówka, Zakopane Szymoszkowa; Sudetów: Cieplice Śląskie Zdrój i Lądek Zdrój), w których zawartość substancji rozpuszczonych (jonów) mieści się zwykle w normach wody do spożycia (tab. 2.7) (Rozporządzenie Ministra Zdrowia... 2007); choć m.in. w wodzie z Cieplic zawartość arsenu wynosi 0,06 mg/l, a norma wody do spożycia dopuszcza jedynie 0,01 mg/l.

2.6.1. Odsalanie wód wysoko- i średniozmineralizowanych

Głównym celem odsalania wód geotermalnych zaliczanych do grupy I i II, z punktu widzenia ekonomicznego, jest wyeliminowanie z nich soli, najkorzystniej w postaci produktów handlowych. Osiągnąć to można jedynie przez ich zatężanie, z równoczesnym odzyskiem wody odsolonej, a następnie ich krystalizację. Fakt ten jest niezwykle istotny przy rozpatrywaniu modeli procesowych związanych z odsalaniem wód termalnych. Dla pełnej utylizacji solanek termalnych powinno się stosować metody wyparne lub proces hybrydowy: metoda membranowa – metody wyparne, najczęściej odwrócona osmoza – metody wyparne lub nanofiltracja – odwrócona osmoza – metody wyparne, podobnie jak planowano w przypadku utylizacji solanek kopalnianych (Bodzek i Konieczny 2005).

Wody geotermalne **Pyrzyc, Stargardu Szczecińskiego, Skierniewic, Ustronia, Grudziądza, Dziwnówka** i **Konstancina** można zaliczyć do wysokozmineralizowanych. Ich ewentualne odsalanie jest możliwe jedynie metodami termicznymi z późniejszą krystalizacją soli. Najbardziej powszechną jest metoda MSF, której schemat uproszczony przedstawiono na rysunku 2.3. Możliwe jest również zastosowanie metody destylacji wielostopniowej MED (rys. 2.2).

W procesach odsalania wód geotermalnych, mających na celu wyeliminowanie z nich soli i otrzymanie wody do spożycia, podstawowe problemy techniczne stwarzają jony wapnia, magnezu i siarczany. Ich wzajemne proporcje w zasadniczy sposób ograniczają możliwość zatężenia takich wód zarówno w procesach termicznych, jak i metodą odwróconej osmozy, ze względu na przekroczenie iloczynu rozpuszczalności, przede wszystkim siarczanu wapniowego i innych soli typu: BaSO₄, SrSO₄, Mg(OH)₂ i CaCO₃, a tym samym osadzanie się tych soli na powierzchniach wymiany ciepła i/lub membran (Bodzek i Konieczny 2005; Bodzek i in. 1997). W przypadku siarczanu wapnia, już przy 25% odzysku permeatu (dla stężeń 70–100 g/l), obserwuje się wytrącanie osadów. Procesy odsalania są więc prowadzone w warunkach ryzyka krystalizacji substancji trudno rozpuszczalnych (Bodzek i Konieczny 2005). W wyniku tego następuje blokowanie powierzchni wymiany ciepła na skutek tworzenia się kamienia kotłowego w instalacjach wyparnych. W trakcie eksploatacji metod MSF czy MED występują zatem problemy związane tworzeniem kamienia z przesyconych roztworów, jak np. CaSO₄ jak i z korozją.

W związku z wysoką zawartością jonów dwuwartościowych (zawartość jonów wapnia, magnezu i siarczanów od około 5,9 g/l w Konstancinie do 5,5 g/l w Pyrzycach) proces termiczny powinien być poprzedzony procesem nanofiltracji według koncepcji, którą prezentuje rysunek 2.11. W zależności od mętności i zawartości związków organicznych wstępne przygotowanie wody powinno obejmować dodatkowo inne procesy, jak filtracja, a nawet koagulacja, sedymentacja i filtracja.



Rys. 2.11. Koncepcja odsalania wód wysokozasolonych

Fig. 2.11. The concept of desalination of high-salt waters

Wykorzystanie membran nanofiltracyjnych jako wstępnego przygotowania jej przed wprowadzeniem na instalacje RO i/lub termicznej pozwala na (Bodzek i Konieczny 2005):

- usunięcie mętności, bakterii, jonów osadotwórczych oraz na obniżenie mineralizacji roztworów zasilających instalację MSF,
- pracę instalacji termicznych bez konieczności stosowania dodatkowych chemikaliów,
- ♦ wzrost stopnia odzysku permeatu o 70% i destylatu o 80%,
- zmniejszenia zapotrzebowania na energię elektryczną podczas produkcji wody do spożycia,
- możliwość pracy instalacji termicznych w wyższych temperaturach 120–160°C bez konieczności dozowania chemikaliów lub stosując minimalne ich ilości.

Alternatywą w stosunku do nanofiltracji może być zmiękczanie chemiczne na przykład wapnem i sodą lub zmiękczanie na wymieniaczach jonowych.

Zastosowanie wymiany jonowej do zmiękczania wody przewiduje następujące warianty prowadzenia procesu w zależności od rodzaju twardości wody (Kowal i Świderska-Bróż 1997):

 W cyklu wodorowym na kationitach słabo kwaśnych – usuwanie twardości węglanowej (HCO₃⁻), 2. Analiza i ocena dostępnych metod odsalania nisko- i wysokozmineralizowanych wód...

- W cyklu sodowym lub wodorowym na kationitach silnie kwaśnych usuwanie twardości węglanowej (HCO₃⁻⁾ i niewęglanowej,
- W cyklu wodorowym i sodowym usuwanie twardości węglanowej (HCO₃⁻) i niewęglanowej.

Ad. 1. Kationity słabo kwaśne wymieniają kationy związane z resztami słabych kwasów, a więc rozkładają wodorowęglany, czyli twardość węglanową:

$$2KtH + Ca(HCO_3)_2 \leftrightarrow Kt_2Ca + 2H_2O + 2CO_2$$
(2.17)

$$2KtH + Mg(HCO_3)_2 \leftrightarrow Kt_2Mg + 2H_2O + 2CO_2$$
(2.18)

$$2KtH + NaHCO_3 \leftrightarrow KtNa + H_2O + CO_2$$
(2.19)

Regeneracja za pomocą HCl:

$$2KtH + CaCl_2 \leftrightarrow Kt_2Ca + 2HCl$$
(2.20)

Woda po zmiękczaniu poddawana procesowi usunięcia ditlenku węgla.

Ad. 2. Kationity silnie kwaśne w formie sodowej lub wodorowej całkowicie wymieniają kationy Ca²⁺ i Mg²⁺ związane z resztami mocnych i słabych kwasów, a więc usuwają twardość całkowitą:

$$2KtH + Ca(HCO_3)_2 \leftrightarrow Kt_2Ca + 2H_2O + 2CO_2$$
(2.21)

$$2KtH + Mg(HCO_3)_2 \leftrightarrow Kt_2Mg + 2H_2O + 2CO_2$$
(2.22)

$$2KtH + CaCl_2 \leftrightarrow Kt_2Ca + 2HCl$$
(2.23)

$$2KtH + MgCl_2 \leftrightarrow Kt_2Mg + 2HCl$$
(2.24)

Z uwagi na korozyjny charakter wody (HCl) zaleca się też stosowanie kationitów w formie sodowej (KtNa) w miejsce formy wodorowej. Przebiegające reakcje są podobne, tylko zamiast HCl tworzy się NaCl, a zamiast H_2CO_3 -NaHCO₃.

Ad. 3. System zawierający kationity pracujące w cyklu wodorowym (słaby lub silny) i sodowym (silny) zapewnia całkowite usunięcie twardości ogólnej, częściowe odsolenie wody oraz neutralizację kwasów mineralnych.

Stosuje się często układ szeregowo połączonych kolumn z kationitem słabo kwaśnym w formie wodorowej i silnie kwaśnym w formie sodowej (rys. 2.12).

Druga grupa wód to wody średnio zmineralizowane (Ciechocinek, Rabka Zdrój, Iwonicz Zdrój) zaliczane do wód chlorkowo-sodowych, w których zawartość substancji rozpuszczonych wynosi 19–45 g/l, w tym suma zawartości wapnia, magnezu i siarczanów

Pozyskanie wód przeznaczonych do spożycia oraz cieczy i substancji balneologicznych...



Rys. 2.12. Schemat zmiękczania wody metodą wymiany jonowej

Fig. 2.12. The diagram of water softening using the ion exchange method

3–3,5 g/l w zależności od ujęcia. Skład tych wód nasuwa koncepcję zastosowana układu dwuhybrydowego łączącego odwróconą osmozę i destylację MSF z krystalizacją soli lub systemu trójhybrydowego z wykorzystaniem nanofiltracji – odwróconej osmozy – metody destylacyjnej z krystalizacją soli.

Przykładem takiego podejścia do odsalania wód kopalnianych była instalacja w Dębieńsku, która rozpoczęła pracę w latach dziewięćdziesiątych XX w. Skojarzono w tym przypadku dwie technologie (Bodzek i Konieczny 2005; Magdziorz i Motyka 1994; Szyndler i Sikora 1995):

- odwróconą osmozę,
- termiczne zatężanie oraz krystalizacją chlorku sodu ze sprężaniem oparów (wg technologii amerykańskiej RCC).

Zadaniem instalacji do odwróconej osmozy, pracującej według klasycznej technologii, był odzysk wody do spożycia oraz uzyskanie koncentratu o mineralizacji około 70 g/l z wody o stężeniu soli 10–40 g/l. Opuszczająca RO solanka utylizowana jest w instalacji termicznej RCC wraz z wodami silnie zasolonymi. Instalacja RCC składa się z dwóch połączonych równolegle aparatów do zatężania termicznego, o wydajności maksymalnej po około 2300 m³/d, oraz z krystalizatora chlorku sodu. Proces technologiczny składał się z trzech zasadniczych etapów (rys. 2.13) (Bodzek i Konieczny 2005; Bodzek i in. 1997; Magdziorz i Seweryński 2002b; Magdziorz 2001):

 wstępnego uzdatniania wód miernie zasolonych metodą koagulacji (siarczanem glinu) z równoczesnym chlorowaniem (podchlorynem sodu) oraz korektą pH (kwasem siarkowym),



Rys. 2.13. Schemat ideowy instalacji do odsalania wód kopalnianych Dębieńsko

Fig. 2.13. Schematic diagram of the Dębieńsko mine water desalination installation

- filtracji i mikrofiltracji wód wstępnie uzdatnionych,
- odwróconej osmozy (RO).

Proces odwróconej osmozy w takim rozwiązaniu realizowano w siedmiu równolegle pracujących modułach osmotycznych, z których cztery są dwustopniowe, a trzy trójstopniowe, co wynika z pierwotnie założonego zróżnicowanego zasolenia wód kopalnianych oraz konieczności zmniejszenia polaryzacji stężeniowej na powierzchni membran. Ciśnienie pracy instalacji RO wynosiło 6,5–6,7 MPa, przy czym zastosowano moduły osmotyczne Fluid Systems typu 2822 produkcji amerykańskiej. Uzyskiwany stopień odzysku wody wynosił 70–75% przy zasoleniu wody odsolonej (permeat) <500 mg/l, a koncentratu <70000 mg/l. Strumień wody odsolonej, po korekcie pH wodą wapienną oraz chlorowaniu, kierowany był do sieci wody pitnej, a strumień solanki zatężonej do instalacji wyparnej ze sprężaniem oparów, gdzie produktem końcowym był NaCl o czystości około 99,8%. Zużycie energii elektrycznej w procesie RO wynosiło około 4,6 kWh/m³ wody odsolonej (Bodzek i Konieczny 2005; Bodzek i in. 1997; Magdziorz i Seweryński 2002b; Magdziorz 2001).

Jest to jeden z wariantów, który mógłby być zastosowany do otrzymywania wody do spożycia i soli z wód geotermalnych o składzie chemicznym zbliżonym do wód wydobywanych obecnie w **Ciechocinku**, **Rabce Zdroju** czy **Iwoniczu Zdroju**.

W oparciu o program komputerowy *IMSdesign* z firmy Hydranautics (Majewska-Nowak 2007) wykonano koncepcję instalacji RO przy uwzględnieniu właściwości fizykochemicznych nadawy. Analiza wykazała, że należy wybrać dwustopniowy proces RO połączony szeregowo z zastosowaniem membran SanRO-HS2-8 firmy Hydranautics. Wówczas schemat instalacji utylizującej tę wodę powinien zawierać następujące elementy (rys. 2.14):

- wstępne przygotowanie wody, której zakres zależy od obciążenia mętnością i rozpuszczonymi substancjami organicznymi,
- dwustopniowy układ odwróconej osmozy z dawkowaniem NaOH przed stopniem 2.,
- zatężanie metoda termiczną,
- krystalizacja soli.



Rys. 2.14. Schemat ideowy instalacji do utylizacji wód termalnych średnio zasolonych



Dozowanie NaOH w drugim stopniu RO jest konieczne z uwagi na wysoką zawartość boru w wodzie surowej (od kilkunastu do kilkudziesięciu mg/l). Bor ten powinien zostać usunięty z wody w drugim etapie RO. W rozwiązaniach tego typu oprócz wytwarzania soli otrzymuje się permeat z procesu membranowego oraz destylat z wyparnego, które mogą być brane pod uwagę jako woda do spożycia i na potrzeby gospodarcze, lub wykorzystywana w celu rozcieńczenia ochłodzonej wody zatłaczanej do górotworu.

W klasycznych procesach odwróconej osmozy stosowanych do odsalania wód wytrącaniu kamienia membranowego zapobiega się przez ograniczenie zatężenia, usuwanie twardości oraz stabilizowanie i zwiększanie rozpuszczalności soli siarczanowych wapnia, baru, strontu. W tym ostatnim wypadku do wody dodaje się inhibitory (antyskalanty) na bazie polifosforanów, poliakrylanów, związków fosforo-organicznych itp. Wszystkie te działania powinny zostać podjęte w powyższym rozwiązaniu.

Zastosowanie zatem odwróconej osmozy do odsalania wód zawierających umiarkowane ilości soli zostaje ograniczone do roli ich wstępnego zatężenia do stężenia około 70 g/l (Blank i in. 2007). Konieczne jest jednak, aby koncentrat z odwróconej osmozy miał jak najwyższe stężenie przy niskich kosztach zatężania. Wtedy można go dalej utylizować oszczędzając na kosztach energii w procesach zagęszczania termicznego i krystalizacji (Bodzek i Konieczny 2005; Magdziorz i Seweryński 2002b; Magdziorz i Motyka 1994). Uzyskanie większego niż 70 g/l, stopnia zatężenia wód słonych, tj., około 150–160 g/l, metodą RO przy niskich kosztach energii jest możliwe przez wprowadzenie nanofiltracji przed procesem odwróconej osmozy (Bodzek i Konieczny 2005; Magdziorz i Seweryński 2002b; Magdziorz i Seweryński 2002b; Magdziorz i Seweryński 2002b; Magdziorz i Seweryński 2002b; Magdziorz i Notyka 1994). Korzyści płynące z takiego rozwiązania przedstawiono wcześniej.

Krystalizacja trudno rozpuszczalnych soli w wyniku prowadzenia procesu zatężania zachodzi na powierzchni membran, a tworzący się osad drobnokrystaliczny jest trudny do usunięcia. Aby zapobiec temu niekorzystnemu zjawisku, procesy krystalizacji inicjuje się z roztworów przesyconych, wprowadzając do nich zarodniki krystalizacji ("technika seeding"). Prowadzenie odsalania wykorzystując technikę "seeding" w procesach odwróconej osmozy, polega na wprowadzaniu zarodników krystalizacji soli siarczanowych do obiegu zatężającego (koncentratu) (Bodzek i Konieczny 2005; Magdziorz i Seweryński 2004; Turek 2002c; Juby i in. 2000; Jube i Schutte 2000). Proponowany schemat instalacji prezentuje rysunek 2.15. Takie rozwiązanie mogłoby zostać zastosowane dla wód geotermalnych zawierających mniejsze ilości soli, tj. 20–40 g/l (m. in. **Ciechocinek, Rabka Zdrój, Iwonicz Zdrój**).



Rys. 2.15. Schemat blokowy zatężania wód termalnych w trój-hybrydowym układzie nanofiltracja-odwrócona osmoza- procesy termiczne z krystalizacją siarczanu wapnia w etapie nanofiltracji

Fig. 2.15. Block diagram of concentration of thermal waters in a three-hybrid system nanofiltration-reverse osmosis – thermal processes with calcium sulphate crystallisation in the nanofiltration stage

2.6.2. Wody niskozmineralizowane

Trzecia i czwarta grupa rozpatrywanych wód geotermalnych to wody niskozmineralizowane (wody Uniejowa – zawierające około 4,6–4,7 g/l soli, o dużym stężeniu siarczanów, wody Podhala: Bańska Niżna, Szaflary, Bukowina Tatrzańska, Białka oraz Kleszczowa, Dusznik Zdroju) oraz wody słodkie (Mszczonów, Poddębice, Cieplice Śląskie Zdrój i Lądek Zdrój oraz Podhale: Zakopane Antałówka, Zakopane Szymoszkowa), w których zawartość substancji rozpuszczonych (jonów) mieści się w normach wody do spożycia, przy czym w wodzie mogą lokalnie występować mikroelementy przekraczające dopuszczalne normy, jak w przypadku wody z Cieplic Zdroju zawierającej podwyższone stężenia arsenu. Wybrane wody geotermalne tej grupy (Cieplice Śląskie Zdrój i Lądek Zdrój) oraz woda z Ciechocinka

Woda geotermalna	Sumaryczne stężenie substancje mineralnych [mg/l]	Przewodność wody [μS/cm]	Ciśnienie osmotyczne [MPa]		
Lądek Zdrój (Chrobry)	304	457	0,02		
Cieplice	598	842	0,04		
Uniejów (za filtrami)	4 774	7 843	0,35		
Ciechocinek (terma 14)	38 731	59 419	3,15		

Tabela 2.8. Sumaryczne stężenie jonów, przewodność i ciśnienie osmotyczne wyznaczone dla badanych wód geotermalnych

Table 2.8. Total ion concentration, conductivity and osmotic pressure determined for the studied geothermal waters

(terma 14) zostały poddane analizie możliwości zastosowania RO do odsalania z użyciem programu *IMSdesign* firmy Hydranautics (Majewska-Nowak 2007). W pierwszym kroku na podstawie składu fizykochemicznego wód dokonano bilansu substancji rozpuszczonych mineralnych oraz wyznaczono przewodność i ciśnienie osmotyczne oczyszczanego strumienia. Wartości tych parametrów przedstawiono w tabeli 4.15.

Na podstawie powyższych parametrów projektowych przeprowadzono komputerowe projektowanie instalacji odsalającej RO, polegające na doborze typu membrany i konfiguracji modułu i instalacji. Konfiguracja systemu opiera się na przyjęciu ilości modułów membranowych spiralnych w zbiorniku ciśnieniowym jak i określeniu ilości samych zbiorników. W zależności od zanieczyszczenia wody przyjmuje się również typ konfiguracji systemu (jednostopniowy/wielostopniowy, szeregowy/równoległy). Dobór membrany dokonuje się z listy załączonej przez producenta. Wyniki tej analizy przedstawiono w tabeli 2.9, gdzie podano również wartości wybranych wskaźników fizykochemicznych permeatu. W przypadku wód z Ciechocinka, charakteryzujących się największym zanieczyszczeniem, wybór jest nie do końca udany.

Wyniki analizy przedstawione w tabeli 2.9 potwierdzają wcześniejsze ustalenia, że woda geotermalna eksploatowana w **Ciechocinku** nie powinna być odsalana tylko i wyłącznie metodą odwróconej osmozy i metodą MSF, ale odsalanie powinno zostać poprzedzone usuwaniem twardości metodą nanofiltracji lub na żywicach jonitowych (rys. 2.15 i 2.16).

Wodę geotermalną wydobywaną w Uniejowie natomiast można zaliczyć do wód słonawych i otrzymanie wody do spożycia można uzyskać w jednostopniowej instalacji odwróconej osmozy przy użyciu np. membran SWC5-LD firmy Hydranautics według schematu przedstawionego na rysunku 2.16. Zakłada się wówczas, że stężenie boru w permeacie mieści się w normach wody do spożycia. Zakładając jednak, że przy pH obojętnym bor występuje w postaci niezdysocjowanego kwasu borowego, jego usunięcie może okazać się niewystarczające. Na ogół współczynnik retencji w tych warunkach nie przekracza 60%, czyli zakładając, że stężenie boru w wodzie surowej z Uniejowa wynosi 2,8 mg/l, to stężenie w permeacie może 2. Analiza i ocena dostępnych metod odsalania nisko- i wysokozmineralizowanych wód...

Tabela 2.9. Dobrany układ filtracji i wybrane wskaźniki fizykochemiczne permeatu

Table 2.9. The selected filtration system and selected physico-chemical indicators of the permeate

	Woda termalna						
	Lądek Zdrój (Chrobry)	Cieplice	Uniejów (za filtrami)	Ciechocinek (terma 14)			
Sumaryczne stężenie substancje mineralnych [mg/l]	304	598	4 774	38 731			
Układ filtracji	Opis						
Typ membrany	SWC5-LD	SWC5-LD SWC4+Max SWC5-LD		SanRO-HS2-8			
Moduł membranowy	9 jednostek ciśnieniowych zawierających 9 modułów spiralnych						
Konfiguracja		dwustopniowy (szeregowy)					
Wybrane wskaźniki fizykochemiczne permeatu	Wartość						
Ca ⁺² [mg/l]	0,08	0,07	2,06	412,8			
Mg ⁺² [mg/l]	0,00	0,00	0,36	115,6			
Na ⁺ [mg/l]	4,31 4,50 128,9			16 039,8			
K+ [mg/l]	5,37 0,21 2,06			263,69			
Cl ⁻ [mg/l]	3,51	1,02	164,7	25 059,8			
SO ₄ ⁻² [mg/l]	0,69	0,70	18,29	330,4			
рН	6,00	6,20	7,00	6,50			



Rys. 2.16. Schemat blokowy oczyszczania wód termalnych metodą odwróconej osmozy dla wód nisko zmineralizowanych i wód słodkich

Fig. 2.16. Block diagram of thermal water treatment using the reverse osmosis method for low-mineralized waters and fresh waters



Pozyskanie wód przeznaczonych do spożycia oraz cieczy i substancji balneologicznych...

Rys. 2.17. Schemat blokowy oczyszczania wód termalnych metodą odwróconej osmozy dla wód nisko zmineralizowanych i wód słodkich ze zwiększona zawartością boru



przekraczać wartości normowe wody do spożycia (1 mg B/l). Wówczas proces RO musi być prowadzony dwustopniowo: w pierwszym stopniu przy odczynie obojętnym, a w drugim przy podwyższonym do pH około 9–10. Schemat takiego rozwiązania prezentuje rysunek 2.17.

Niskozmineralizowane wody o stężeniu poniżej 1 g/l zasadniczo odpowiadają pod względem składu wodzie do spożycia, chociaż obserwuje się zawyżone ilości arsenu w wodzie z Cieplic i znaczne ilości krzemionki. W zależności od mętności i zawartości substancji organicznych woda mogłaby zostać poddana filtracji na złożach wielowarstwowych po ewentualnej koagulacji lub mikrofiltracji/ultrafiltracji oraz dezynfekcji przed skierowaniem do sieci wodociągowej.

2.7. Podsumowanie

Rozwiązania przedstawione w niniejszym rozdziale mogą być przez analogię rozpatrywane w ustaleniach rzeczywistych koncepcji oczyszczania i utylizacji wód geotermalnych w kierunku otrzymywania wody do spożycia, wody o znaczeniu gospodarczym czy też wody do rozcieńczania wysokozasolonych wód przed wtłoczeniem do górotworu z jednoczesnym odzyskiem soli. Przedstawiono ogólne schematy oczyszczania i utylizacji wód geotermalnych w odniesieniu do poszczególnych ujęć na podstawie wykonanych wcześniej analiz fizykochemicznych. Schematy te należy traktować jako orientacyjne, powinno się zdawać sobie sprawę, że każde ujęcie wody ma charakter indywidualny i do niego trzeba opracować oddzielną koncepcję oczyszczania i utylizacji. Należy brać pod uwagę różne uwarunkowania zarówno te związane ze składem i parametrami fizycznymi wody, otoczeniem i dostępnością odpowiednich technologii. 2. Analiza i ocena dostępnych metod odsalania nisko- i wysokozmineralizowanych wód...

Literatura

- Abdelmajid L., Fethi K., 2002 Tunisian experience in reverse osmosis brackish water desalination. W: Proceedings of "Membranes in Drinking and Industrial Water Production MDIW 2002", Mulheim an der Ruhr (Germany), B.37a, s. 643–652.
- Aim R.B., Vladan M., 1989 The role of membrane techniques in cleaner production. Industry and Environment 12, s. 15–18.
- Alley W. M., 2003 Desalination of Ground Water: Earth Science Perspectives. U.S. Geological Survey, October 2003.
- Al-Mutaz I.S., 1999 Water desalination in the Arabian Gulf Region (W:) Water Management Purification and Conservation in Arid Climates (Goosen F.A., Shayya W.H., red.), Vol. 2: Water purification, Technomic Publishing Co., Lancaster-Basel, s. 245–265.

Al-Sofi M.A.K., 2001 - Seawater desalination - SWCC experience and vision. Desalination 135, s. 121-139.

- Al-Wazzan Y., A1-Modaf F., 2001 Seawater desalination in Kuwait using multistage flash evaporation technology historical overview, Desalination 134, s. 257–267.
- Anderson S.I., Kjellander N., Rodesjo B., 1985 Design and field test of the new membrane distillation desalination process, Desalination 56, s. 345–354.
- Baker R., 2001 Membrane technology in the Chemical Industry. Future directions. W: Membrane Technology in the Chemical Industry (Nunes S.P., K.-V.Peinemann Eds.), Wiley-Vch, Weinheim, s. 268–295.
- Banat F.A., Simandl J., 1994 Theoretical and experimental study in membrane distillation, Desalination 95, s. 39–52.
- Banat F.A., Simandi J., 1998 Desalination by membrane distillation: a parametric study. Separ. Sci. Technol. 33, s. 201–226.
- Banat F.A., Jumah R., Garaibeh M., 2002 Exploitation of solar energy collected by solar stills for desalination by membrane distillation. Renewable Energy 25, s. 293–305.
- Blank J.E., Tusel G.F., Nisan S., 2007 The real cost of desalted water and how to reduce it further. Desalination 205, s. 298–311.
- Bodzek M., Konieczny K., 2003 Membrane processes in environmental protection. Polish J. Chem. 5(1), s. 1–8.
- Bodzek M., Konieczny K., 2005 Wykorzystanie procesów membranowych w uzdatnianiu wody. Oficyna Wydawnicza Projprzem-EKO, Bydgoszcz.
- Bodzek M., Konieczny K., 2006 Membrane processes in water treatment State of art. Inżynieria i Ochrona Środowiska 9, s. 129–159.
- Bodzek M., Bohdziewicz J., Konieczny K., 1997 Techniki membranowe w ochronie środowiska, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice.
- Bodzek M., 1999 Membrane techniques in water treatment and renovation (W:) Water Management Purification and Conservation in Arid Climates (Goosen F.A., Shayya W.H., red.), Vol 2: Water purification, Technomic Publishing Co., Lancaster-Basel, s. 45–100.
- Brehand A., Bonnelye V., Perez M., 2002a Assessment of ultrafiltration as a pretreatment of reverse osmosis membranes for surface water desalination. W: Proceedings of "Membranes in Drinking and Industrial Water Production MDIW 2002", Mulheim an der Ruhr (Germany), B.37a, s. 775–784.
- Brehand A., Bonnelye V., Perez M., 2002b Comparison of MF/UF pretreatment with conventional filtration prior to RO membranes for surface seawater desalination, Desalination 144, s. 353–360.
- Bryjak M., 2001 Procesy separacyjne a polimery. O możliwościach nietypowego wykorzystania syntetycznych polimerów. Prace Naukowe Instytutu Technologii Organicznej i Tworzyw Sztucznych Politechniki Wrocławskiej, Seria Monografie, Nr 10, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.
- Bryjak M., Trochimczuk W., 1993 Porous ion exchange membrane as potential antifoulants, Angew. Makromol. Chem. 208, s. 173–181.
- Carlsson L., 1983 The new generation in sea water desalination SU membrane distillation system. Desalination 45, s. 221–222.

- de Andres M.C., Doria J., Khayet M., Pena L., Mengual J.I., 1998 Coupling of a membrane distillation module to a multieffect distiller for pure water production. Desalination 115, s. 71–81.
- Drioli E., Lagana F., Criscuoli A., Barbieri G., 1999 Integrated membrane operations in desalination processes. Desalination 122, s. 141–145.
- Drioli E., Criscuoli A., Curcio E., 2002 Integrated membrane operations for seawater desalination. Desalination 147, s. 77–81.
- Durham B., Walton A., 1999 Membrane pretreatment of reverse osmosis: long-term experience on difficult waters. Desalination 122, s. 157–170.
- Ebrahim S., Bou-Hamed S., Abdel-Jawad M., Burney N., 1997 Microfiltration system as a pretreatment for RO units: Technical and economical assessment, Desalination 109, s. 165–175.
- El-Dessouky H. Ettouney H., 2000 MSF developments may reduce desalination costs. Water and Wastewater International 15(3), s. 20–21.
- El-Sayed E., Ebrahim S., Al-Saffar A., Abdel-Jawad M., 1998 Pilot study of MSF-RO hybrid system. Desalination 120, s. 121–128.
- El-Sayed E., Abdel-Jawad M., Ebrahim S., Al-Saffar A., 2000 Performance evaluation of two RO membrane configurations in a MSF/RO hybrid system. Desalination 128, s. 231–245.
- Fritzmann C., Löwenberg J., Wintgens T., Melin T., 2007 State-of-the-art of reverse osmosis desalination. Desalination 216, s. 1–76.
- Garcia-Rodriguez L., Romero-Ternero V., Gomez-Camacho C., 2001 Economic analysis of wind-powered desalination. Desalination 137, s. 259–265.
- Gawroński R., 2004 Membranowe procesy rozdzielania mieszanin. Instal 7/8, s. 12-17.
- Glueckstern P., 1995 Potential uses of solar energy for seawater desalination. Desalination 101, s. 11-20.
- Glueckstern P., Priel M., Thomas A., Gelman Y., 2000 Desalination of brackish fish pond effluents pilot testing and comparative economic evaluation of integrated UF-RO system vs. conventional systems. Desalination 131, s. 55–64.
- Godino M.P., Pena L., Rincon C., Mengual J.I., 1996 Water production from brines by membrane distillations Desalination 108, s. 91–97.
- Grater J., 1998 The early history of reverse osmosis membrane development. Desalination 117, s. 297–309.
- Gryta M., 2003 Rozdzielanie składników roztworów techniką destylacji membranowej. Prace Naukowe Politechniki Szczecińskiej, nr 577, Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Szczecińskiej, Szczecin.
- Hamed O. A., 2005 Overview of hybrid desalination systems current status and future prospects. Desalination 186, s. 207–214.

Hanbury W.T., Hodgkiess T., 1985 - Membrane distillation an assessment. Desalination 56, s. 287-297.

- Hanra M.S., 2000 Desalination of seawater using nuclear heat. Desalination 132, s. 263–268.
- Hassan A.M., Al-Sofi M. A.K., Al-Amoudi A.S., Jamaluddin A.T.M., Farooque A.M., Rowaili A., 1998a A new approach to membrane and thermal seawater desalination processes using naofiltration membranes. Desalination 118, s. 35–51.
- Hassan M., Farooque A. M., Jamaluddin A. T. M., Al-Amoudi A. S., Al-Sofi M. A. K., Al-Rubaian A. F., 2000 A demonstration plant based on the new NF-SWRO process. Desalination 131, s. 157–171.
- Herold D., Neskakis A., 2001 A small PV-driven reverse osmosis desalination plant on the island Gran Canaria. Desalination 137, s. 285–292.
- Heshka D., 1977 Electrodialysis a viable option for a small Canadian City. Desalination and Water Reuse 7(1), s. 22–26.
- Hoepner T., Lattemann S., 2002 Chemical impacts from seawater desalination plants a case study of the northern Red Sea. Desalination 152, s. 133–140.

Ismail A., 1998 – Control multi-stage flash desalination plants: Asurvey, Desalination 116, s. 145-156.

- Juby G.J.G., Schutte C.F., 2000 Membrane life in a seeded-slurry reverse osmosis system. Water SA 26, s. 239–248.
- Juby G.J.G., Schutte C.F., Leeuwen J., 2000 Desalination of calcium sulphate scaling mine water: design and operation of SPARO process. Water SA 26, s. 161–172.

2. Analiza i ocena dostępnych metod odsalania nisko- i wysokozmineralizowanych wód...

- Kiranoudis C.T., Voroz N.G., Maroulis Z.B., 1997 Wind energy exploitation for reverse osmosis desalination plants. Desalination 109, s. 195–209.
- Karagiannis C. I., Soldatos P.G., 2008 Water desalination cost literature: review and assessment. Desalination 223, s. 458–466.
- Kołtuniewicz A., 1996 Wydajność ciśnieniowych procesów membranowych w świetle teorii odnawiania powierzchni. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.

Kołtuniewicz A.B., Drioli E., 2008 – Membranes In Clean Technologies, Wiley-VchVerlag GmbH, Weinheim.

- Kowal A.L., Świderska-Bróż M., 1997 Oczyszczanie wody, PWN, Warszawa.
- Lawson K.W., Lloyd D.R., 1997 Review membrane distillation. J. Membr. Sci. 124, s. 1-25.
- Loeb S., Sourirajan S., 1961 High flow semipermeable membranes for separation of water from saline solutions. Adv. Chem. Ser. 38, s. 117–132.
- MacHarg J.P., 2001 The evolution of SWRO energy-recovery system. Desalination and Water Reuse 11(3), s. 49–53.
- Magdziorz A., 2001 Utilization of membrane technologies in treatment and desalination of mine water.
 (W:) Membrane Separations (Noworyta A., Trusek-Hołownia A., red.), Wydawnictwo Argi, Wrocław, s. 257–275.
- Magdziorz A., Motyka I., 1994 Bezodpadowe technologie odsalania wód kopalnianych z odzyskiem surowców chemicznych: doświadczenie i praktyka Głównego Instytutu Górnictwa. W: Materiały I Kongresu Technologii Chemicznej, Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Szczecińskiej, s. 728–732.
- Magdziorz A., Seweryński J., 2002a Permeacja jonów stężonych roztworów soli nieorganicznych na membranach nanofiltracyjnych. Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, Seria: Inżynieria Środowiska 46, s. 237–248.
- Magdziorz A., Seweryński J., 2002b Wykorzystanie technologii membranowych w uzdatnianiu i odsalaniu wód kopalnianych. Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, Seria: Inżynieria Środowiska 46, s. 261–273.
- Magdziorz A., Seweryński J., 2004 Zatężanie zmineralizowanych wód w procesach membranowych z równoczesną krystalizacją soli siarczanowych. Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN 22, s. 83–104.
- Magdziorz A., Thorsen T., 1995 Zastosowanie nanofiltracji do wstępnego oczyszczania solanek kopalnianych. W: Materiały I Konferencji Naukowej "Membrany i procesy membranowe w ochronie środowiska", Politechnika Śląska, Wisła, s. 39–43.
- Majewska-Nowak K., 2002 Ciśnieniowe techniki separacji membranowej. W: Materiały Szkoły Membranowej "Membrany i techniki membranowe w przemyśle – stan obecny i postępy", Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, s. 212–222.
- Majewska-Nowak K., 2007 Instalacje do odwróconej osmozy, Wodociągi-Kanalizacja 39(5), s. 56-59.
- Mathioulakis E., Belessiotis V., Delyannis E., 2007 Desalination by using alternative energy: Review and state-of-the-art. Desalination 203, s. 346–365.
- Matsuura T., 2001 Progress in membrane science and technology for seawater desalination a review. Desalination 134, s. 47–54.
- Meller F.H., 1984 Electrodialysis (ED) and electrodialysis reversal (EDR) technology. Ionics Incorporated.
- Membranes for industrial wastewater recovery and re-use (Judd S., Jefferson B., red.), Elsevier, Oxford 2003.
- Morin O.J., 1995 Desalination State of the Art, Part 2. The International Desalination and Water Reuse Quarterly 4/4, s. 32–36.
- Mulder M. 1991 Basic Principles of Membrane Technology, Kluwer Academic Publishers. Dordrecht-Boston--London.
- Narębska A., (red.), 1997 Membrany i membranowe techniki rozdziału. Wydawnictwo Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, Toruń.
- Otles S., Otles S., 2004 Desalination techniques. Electron. J. Environ. Agric. Food Chem. 4, s. 963-969.
- Rautenbach R., 1996 Procesy membranowe. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa.
- Redondo J.A., 2001 Brackish-, sea- and wastewater desalination. Desalination 138, s. 29-40.
- Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz.U. z 2017 r., poz. 2294).

- Ryabtsev A.D., Kotsupalo N.P., Titarenko V.I., Igumenov I.K., Gelfond N.M., Fedotova N.E., Morozowa N.B., Shipatchev V.A., Tibilov A.S., 2001 – Development of two-stage electrodialysis set-up for economical desalination of sea-type artesian and surface waters. Desalination 137, s. 207–214.
- Ryabtsev A.D., Titarenko V.I., Nemkov N.M., Kotsupalo N.P., Igumenov I.K., 2002 Advantages of two-stage electrodialysis comoparison with the single-stage of sea-type water desalination, w: Proceedings of "Membranes in Drinking and Industrial Water Production MDIW 2002", Mulheim an der Ruhr (Germany), B.37b, s. 171–177.
- Sadhukhan H.K., Misra B.M., 1996 Desighn of a 1.4 mgd desalination plant based on MSF and RO processes for an arid area in India. Desalination 106, s. 17–23.
- Sadhukhan H.K., Misra B.M., Tewari P.K., 1999 Desalination and wastewater treatment to augment water resources, w: Water Management Purification and Conservation in Arid Climates (Goosen F.A., Shayya W.H., Eds.), Vol 2: Water purification, Technomic Publishing Co., Lancaster-Basel, s. 1–29.
- Scott K., 1997 Handbook of industrial membrane, Elsevier, Kidlington.
- Seawater and Brackish Water Desalination in the Middle East, North Africa and Central Asia, Main Report, World Bank, December 2004.
- Seweryński J., 2003 Filtracja membranowa słonych wód kopalnianych z równoczesną krystalizacją soli siarczanowych,. Praca doktorska, Politechnika Śląska, Gliwice.
- Strathmann H., 2004 Ion-exchange membrane separation processes. Membrane Science and Technology Series 9, Elsevier, Amsterdam.
- Strathmann H., Chmiel H., 1984 Die Elektrodialyse ein Membranverfahren mit vielen Anvendungsmöglichkeiten. Chem. Ing. Tech 3, s. 214–220.
- Szyndler K., Sikora J. 1995 Zastosowanie technologii odwróconej osmozy w procesie odsalania wód kopalnianych. W: Materiały I Konferencji Naukowej "Membrany i procesy membranowe w ochronie środowiska", Politechnika Śląska, Wisła, s. 27–30.
- Taylor J.S., Jacobs E.P., 1996 Reverse osmosis and nanofiltration, w: Water Treatment Membrane Processes, McGraw-Hill, New York-San Francisco-Washington, rozdz. 9.1–9.70.
- Tomaszewska M., Gryta M., Morawski W.A., 1995 Odsalanie wody metodą destylacji membranowej (W:) Materiały I Ogólnopolskiej Konferencji Naukowej "Membrany i procesy membranowe w ochronie środowiska", Politechnika Śląska, Wisła, s. 63–76.
- Tomaszewska M., 1996 Destylacja membranowa. Prace Naukowe Politechniki Szczecińskiej, nr 531, Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Szczecińskiej, Szczecin.
- Tomaszewska M., 2001 Membrane distillation direction and development. W: Membrane Separations, (Noworyta A. i Trusek-Hołownia A., red.), Argi, Wrocław, s. 181–198.
- Truby R., 2000 Desalination's global growth driven by multiple membrane systems, Water and Wastewater International 15(3), s. 26–35.
- Tsiourtis N.X., 2001 Desalination and the environment. Desalination 141, s. 223-236.
- Turek M., 1995 Sposób otrzymywania solanki z rozcieńczonego roztworu soli, Pat. Pol. 190851.
- Turek M., 2002a Cost effective electrodialytic seawater desalination. Desalination 153, s. 371-376.
- Turek M., 2002b Dual-purpose desalination-salt production electrodialysis. Desalination 153, s. 377-381.
- Turek M., 2002c Elektrodializa odwracalna w warunkach przesycenia siarczanem wapnia. Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, Seria: Inżynieria Środowiska 46, s. 275–282.
- Turek M., 2004 Electrodialytic desalination and concentration of coal-mine brine, Desalination 162, s. 355-359.
- Turek M., Dydo P., 2003a Electrodialysis reversal of calcium sulphate and calcium carbonate supersaturated solution. Desalination 158, s. 91–94.
- Turek M., Dydo P., 2003b Hybrid membrane-thermal vs. simple membrane systems. Desalination 157, s. 51–56.
- Turek M., Gonet M., 1996 Nanofiltration in the utilization of coal-mine brines, Desalination 108, s. 171–177.
- United Nations Environment Programme, GEO-Global Environment Outlook 3, Past. Present and Future Perspectives, 2003.
- Van der Bruggen B., Vandecasteele C., 2002 Distillation vs. membrane filtration: Overview of process evolutions in seawater desalination. Desalination 143, s. 207–218.
2. Analiza i ocena dostępnych metod odsalania nisko- i wysokozmineralizowanych wód...

- Van Hoof S., Hashim A., Kordes A.J., 1999 The effect of ultrafiltration as pretreatment to reverse osmosis in wastewater reuse and seawater desalination applications. Desalination 124, s. 231–242.
- Van Hoof S., Minnery J.G., Mack B., 2001 Dead-end ultrafiltration as pretreatment to seawater reverse osmosis. Desalination and Water Reuse 11(3), s. 44-48.
- Voros i in. 1998 Voros N.G., Kiranoudis C.T., Maroulis Z.B. 1998 Solar energy exploitation for reverse osmosis desalination plants. Desalination 115, s. 83–101.
- Wangnick K., 2000 Present status of thermal seawater desalination techniques. Desalination and Water Reuse 10(1), s. 14-21.
- Wilf M., 2007 The Guidebook to Membrane Desalination Technology. Balaban Desalination Publications, L'Aquila.
- Winnicki T., 2002 Procesy separacyjne strategiczne operacje inżynierii środowiska, Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN 10, s. 257–274.
- Wirth D., Cabassud C., 2001 Membrabne distillation for water desalination optimization of module design and of operating conditions in regards with energy consumption. W: Proceedings "Engineering with membranes", Granada (Hiszpania) 2, s. 271–276.
- Wirth D., Cabassud C., 2002 Vacuum Membrane Distillation for seawater desalination: could it compete with reverse osmosis. W: Proceedings of "Membranes in Drinking and Industrial Water Production MDIW 2002", Mulheim an der Ruhr, (Germany), B.37a, s. 219–226.
- Wiśniewski J., 2001 Elektromembrane processes. W: Membrane Separations, (Noworyta A. i Trusek-Hołownia A., red.), Argi, Wrocław, s. 147–179.
- Xiujuan C.H., Peigui C.H., Yongwen N.T., 1995 Electrodialysis for the desalination of seawater and high strength brackish water. Desalination and Water Reuse 4(4), s. 16–22.
- Younos T., Tulou K.E., 2005 Overview of Desalination Techniques. Journal of Contemporary Water Research and Education 132, s. 3–10.
- Zakrzewska-Trznadel G., Harasimowicz M., Chmielewski A.G., 1999 Uzdatnianie wody do celów kotłowych metodą destylacji membranowej. Przem. Chem. 78, s. 181–184.

3. Laboratoryjne testy uzdatniania wód geotermalnych

3.1. Wprowadzenie

Schłodzone, odpadowe wody geotermalne, wykorzystane do celów ciepłowniczych i/lub rekreacyjnych, często zawierają podwyższone stężenia pierwiastków, które potencjalnie mogą być cenne dla dalszego wykorzystania w różnych gałęziach gospodarki, między innymi w przemyśle kosmetycznym oraz balneologii. Pozyskanie tych surowców jest możliwe poprzez wykorzystanie procesów membranowych, w szczególności odwróconej osmozy (RO) i nanofiltracji (NF). Jak podniesiono w rozdziale 2, techniki te znajduja szerokie zastosowanie w odsalaniu wód w celu produkcji wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, a ostatnio także odsalaniu wód geotermalnych oraz oczyszczaniu ścieków (Bundschuh i Tomaszewska 2018; Gude 2016). Proces RO jest jedną z najczęściej używanych technologii odsalania wody morskiej i geotermalnej na całym świecie (Sanmartino i in. 2017). Obecnie ponad 50% eksploatowanych zakładów odsalania wykorzystuje technologie membranowe, przede wszystkim RO, ze względu na swoją prostotę i niezawodność. Aby zwiększyć efektywność wykorzystania wód geotermalnych i ograniczyć niedobór wody słodkiej, w wielu rejonach świata projektowane są zakłady odsalające, których celem jest produkcja wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, uzyskanie dobrej jakości nowych produktów oraz ograniczenie negatywnego wpływu funkcjonowania inwestycji na środowisko (Tomaszewska i in. 2018). Odpowiedni dobór parametrów procesowych jest niezbędny dla efektywnego technicznie i ekonomicznie pozyskania nowych produktów – permeatów i koncentratów wód geotermalnych. Parametry fizykochemiczne obu produktów, koncentratu i permeatu, ściśle uzależnione są od jakości wody "surowej", tzw. nadawy, ale również od parametrów procesowych, w tym wydajności, ciśnienia, temperatury wody, charakterystyki membran wykorzystanych w procesie i zastosowania środka chemicznego - antyskalanta.

W celu poznania wpływu poszczególnych parametrów procesowych na jakość uzyskanych produktów przeprowadzono ponad trzydzieści eksperymentów – badań laboratoryjnych. Wykonano testy z wykorzystaniem wybranych, dostępnych komercyjnie membran i antyskalantów w procesach nanofiltacji (NF), odwróconej osmozy (RO) oraz układzie zintegrowanym NF+RO dla wód geotermalnych pobranych z czterech lokalizacji na terenie Polski.

3.2. Metodyka badań

Badania wód geotermalnych w skali laboratoryjnej zostały przeprowadzone z wykorzystaniem wód geotermalnych pozyskanych z odwiertów zlokalizowanych w południowej i centralnej Polsce. Testy odsalania/zatężania schłodzonych, odpadowych wód geotermalnych zrealizowano przy wsparciu zaplecza laboratoryjnego Politechniki Śląskiej w Gliwicach (Laboratorium Zakładu Chemii Środowiska i Procesów Membranowych). Do badań laboratoryjnych pobrano próbki wód z 4 wybranych lokalizacji: Podhala, Uniejowa, Mszczonowa i Buska Zdroju. Próbki wód pobrane zostały bezpośrednio na głowicy otworów wydobywczych, zabezpieczone i niezwłocznie przetransportowane do laboratorium. Procesy membranowe (nanofiltracja i/lub odwrócona osmoza) prowadzono w układzie filtracji jednokierunkowej (*dead-end*) przy wykorzystaniu ciśnieniowego urządzenia składającego się ze stalowej celi o maksymalnej pojemności 400 cm³ i mieszadła magnetycznego (rys. 3.1). Stalowa cela z mieszadłem ma kształt cylindra o średnicy wewnętrznej wynoszącej 69,5 mm i wysokości 115 mm. Aktywna powierzchnia membrany wynosiła 35,25 cm². Siłą napędową procesu było stałe ciśnienie transmembranowe wynoszące 10 lub 15 barów, w zależności od prowadzonego eksperymentu (10 barów dla nanofiltracji i 15 barów dla odwróconej





Fig. 3.1. The scheme of apparatus applied in both nanofiltration and reverse osmosis processes
1 - safety valve; 2 - top cover; 3 - pressure cylinder; 4 - magnetic stirrer; 5 - membrane; 6 - perforated plate;
7 - lower cover; 8 - gasket; 9 - gas supply; 10 - permeate discharge

osmozy). Testy uzdatniania realizowane były na wybranych wodach geotermalnych, których temperatura była utrzymywana na poziomie 22°C. Szczegółowy opis procesu przedstawiono w pracy Tomaszewskiej i in. (2016).

Przed przystąpieniem do badań każdą nową membranę kondycjonowano, poprzez filtrację wody zdejonizowanej do momentu ustabilizowania objętości strumienia permeatu, w celu sprawdzenia wydajności membrany.

Dodatkowo testy laboratoryjne przeprowadzono również przy użyciu aparatury firmy American Osmonics Inc. z modułem membranowym typu CF-HP, w wersji wysokociśnieniowej w trybie *cross-flow*, pod ciśnieniem transmembranowym wynoszącym 10 barów. Szczegółowy opis metodyki można znaleźć w pracach Rajcy i in. (2017) oraz Tomaszewskiej i in. (2017 a). Testy prowadzono na wodzie podhalańskiego systemu geotermalnego (por. rozdział 1) w temperaturze 30 i 15°C, bez i z dodatkiem antyskalanta. Schemat instalacji wykorzystanej do przeprowadzenia testów został przedstawiony na rysunku 3.2 (Tomaszewska i in. 2018).



Rys. 3.2. Schemat aparatury firmy American Osmonics Inc. z modułem membranowym typu CF-HP, w wersji wysokociśnieniowej w trybie *cross-flow*

1 – włot surowej wody, 2 – cella z membraną, 3 – wylot permeatu, 4 – rotametry, 5 – pompa, 6 – wymiennik ciepła, 7 – zbiornik wody surowej (Tomaszewska i in. 2018)

Fig. 3.2. The scheme of apparatus from American Osmonics Inc. with a CF-HP membrane module in a high-pressure version in cross-flow mode

1 - raw water inlet; 2 - membrane cell; 3 - permeate outlet; 4 - rotameter; 5 - pump; 6 - heat exchanger; 7 - raw water tank (Tomaszewska et al. 2018)

Testy realizowano przy 50% odzysku permeatu i 50% uzysku koncentratu oraz przy 75% odzysku permeatu i 25% uzysku koncentratu, w stosunku do nadawy.

Na podstawie zrealizowanych testów z wykorzystaniem procesów membranowych (nanofiltracji i odwróconej osmozy) oraz z/bez zastosowania antyskalanta uzyskano permeaty i koncentraty, które zostały poddane dalszym specjalistycznym badaniom w akredytowanym Laboratorium Hydrogeochemicznym Katedry Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej AGH w Krakowie w celu szczegółowego rozpoznania ich właściwości fizykochemicznych. Odczyn wody pH oraz przewodnictwo elektrolityczne właściwe zostały zmierzone metodą elektrometryczną przed przystąpieniem do badań w laboratorium, w próbce wody surowej oraz niezwłocznie po uzyskaniu koncentratu. Szczegółową charakterystykę składników nieorganicznych określono za pomocą spektrometrii mas sprzężoną z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS – dla oznaczenia stężenia jonów Al, PO₄ i Ba), techniki atomowej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzaniem w plazmie indukowanej (ICP-OES– dla oznaczenia stężenia jonów Na, Ca, Mg, K, Sr, B, Fe, SO₄ i H₂SiO₃) i metody miareczkowania (dla jonów chlorkowych, zgodnie z akredytowanymi procedurami badawczymi – Polskie Centrum Akredytacji PCA-AB 1050).

W celu analizy efektywności procesu membranowego, określono szczegółową charakterystykę zawartości składników nieorganicznych oraz obliczono ich współczynniki retencji/ odrzucenia R [%] na podstawie następującego wzoru:

$$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_n}\right) \cdot 100\%$$
(3.1)

gdzie:

R – współczynnik retencji [%];

C_p – koncentracja poszczególnych parametrów w permeacie [mg/l];

C_n – koncentracja poszczególnych parametrów w wodzie surowej [mg/l].

Skład mineralny produktów reakcji osadzonych na powierzchni membrany oznaczano metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) przy użyciu dyfraktometru Philips X'pert APD (z goniometrem PW 3020), lampy Cu i monochromatora grafitowego. Analizę przeprowadzono w zakresie kątów 5–60 20. Do przetwarzania danych dyfrakcyjnych wykorzystano oprogramowanie Philips X'Pert i ClayLab ver. 1.0. Identyfikacja faz mineralnych została oparta na bazie danych PCPDFWIN ver. 1.30 sformalizowanej przez JCPDS-ICDD. Morfologię i skład chemiczny głównych składników mineralnych badanych materiałów w domenie obszaru mikro wyznaczono za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego (SEM). Zastosowanym sprzętem był mikroskop skaningowy FEI Qanta 250 FEG wyposażony dodatkowo w system analizy składu chemicznego oparty na mikroanalizie EDS EDAX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy).

3.3. Membrany

Na podstawie wstępnej analizy teoretycznej, do badań wybrano cztery komercyjnie dostępne typy membran RO:

1. DOW FILMTECTMBW30FR-400 (Dow Water and Process Solutions Company);

2. DOW FILMTECTMBW30HR-440i (Dow Water and Process Solutions Company);

3. AG Membrane (GE Power Water and Process Technologies Company);

4. LEWABRANE[®]RO B400 HR (LANXESS Energizing Chemistry Company); oraz dwa typy membran NF:

- 1. DOW FILMTECTMNF270 (Dow Water and Process Solutions Company);
- 2. DOW FILMTECTMNF90 (Dow Water and Process Solutions Company).

Wytypowane membrany RO przeznaczone są do stosowania w systemach odsalania wód słonawych i charakteryzują się wysokim współczynnikiem retencji niepożądanych składników oraz odpornością na skaling. Membrana DOW FILMTECTMBW30FR-400 przeznaczona jest do oczyszczania wody z wysoką zawartością zanieczyszczeń biologicznych lub organicznych. Charakteryzuje się ona wysokim współczynnikiem retencji związków zawartych w wodzie, wysoką wydajnością w długim okresie użytkowania, wyjątkowo wysoką odpornością na fouling oraz łatwościa czyszczenia (DOW FILMTECTMBW30FR-400 – karta produktu). Membrana DOW FILMTECTMBW30HR-440i opisywana jest jako produkt o bardzo wysokiej wydajności połączonej z największą dostępną obecnie na rynku powierzchnią aktywną membrany przeznaczona do uzdatniania wód o wysokim zasoleniu. Przy zastosowaniu tej membrany możliwe jest uzyskanie wysokiej jakości permeatu bez konieczności zwiększenia wartości jego strumienia (DOW FILMTECTMBW30HR-440i – karta produktu). Szczegółowe porównanie wspomnianych membran zostało przedstawione w pracy Tomaszewskiej i in. (2017b). Membrana LEWABRANE®RO B400 HR jest przeznaczona do przemysłowego uzdatniania wód o niskim i wysokim zasoleniu. Wykonana jest z poliamidowego cienkowarstwowego kompozytu, wartość współczynnika retencji soli wynosi około 99,7% (LEWABRANE [®]RO B400 HR – karta produktu). Z kolei membrana AG cechuje się wysokim poziomem retencji chlorku sodu oraz wytrzymałościa na wysokie wartości strumienia permeatu. Zaleca się jej stosowanie dla wód o wysokiej zawartości soli ze względu na skuteczną redukcję zasolenia i redukcję niektórych składników (AG - karta produktu). Natomiast wykorzystane do badań membrany NF zostały wykonane z poliamidowego cienkowarstwowego kompozytu, charakteryzują się ponad 98% retencją MgSO₄. Membrana DOW FILMTECTMNF270 umożliwia 50% przejście soli do roztworu permeatu wraz z niewielką redukcją twardości wody, znajduje zastosowanie w przypadkach, gdzie pożądane jest usuwanie zanieczyszczeń organicznych z częściowym zmiękczeniem wody (DOW FILMTECTMNF270 – karta produktu). Membrana DOW FILMTECTMNF90 zapewnia wysoką wydajność przy jednoczesnym wysokim (90-96%) usunięciu soli, azotanów, żelaza oraz związków organicznych (DOW FILMTECTMNF90 – karta produktu).

3.4. Antyskalanty

Do badań z wykorzystaniem środków chemicznych wybrano pięć powszechnie dostępnych antyskalantów, stosowanych w zapobieganiu tworzenia się osadów wtórnych na powierzchni membrany, przede wszystkim węglanowych, krzemionkowych oraz glinokrzemianowych (tab. 3.1). W przypadku testów z wykorzystaniem antyskalantów, przed umieszczeniem nadawy w zbiorniku zasilającym, do wody surowej dodano wyznaczoną dawkę substancji. Dawkę tę dostosowano tak, aby wartość pH analizowanej wody geotermalnej po dodaniu środka chemicznego nie spadła poniżej 5,5. Dla antyskalantów 4101 oraz 4102 ustalono dawkę na poziomie 0,3 ml na 300 ml nadawy (1ml/l), podczas gdy dla antyskalantów 4104 i 4109 dawka została wyznaczona na poziomie 0,2 ml na 300 ml nadawy (około 0,7 ml/l). Dla produktu Chemkomplex ASC 520 ustalono dawki 1,8 ml (6 ml/l), 3,0 ml (10 ml/l) oraz 3,6 ml na 300 ml nadawy. Wytypowane do badań substancje chemiczne są mieszaninami złożonymi z fosfonianów i dyspergatorów, które są skuteczne w zapobieganiu osadzaniu się siarczanów, krzemionki i węglanów na powierzchni membrany.

Tabela 3.1. Typy antyskalantów (Tomaszewska i in. 2017c)

Typ antyskalanta	Zapobieganie skalingu siarczanów	Zapobieganie skalingu węglanów	Zapobieganie skalingu krzemianów
Antyskalant 4101	+	+	_
Antyskalant 4102	+	+	-
Antyskalant 4104	+	+	+
Antyskalant 4109	_	-	+
ASC 520 (A520)	-	+	+

Table 3.1. Antiscalant types (Tomaszewska et al. 2017c)

3.5. Wody geotermalne

Do badań laboratoryjnych pobrano próbki wód geotermalnych (GT) z 4 wybranych lokalizacji na terenie Polski:

- ✤ Bańska Niżna (GT1),
- ✤ Uniejów (GT2),
- ✤ Mszczonów (GT3),
- Busko Zdrój (GT4).

W stanie naturalnym woda geotermalna z Bańskiej Niżnej (GT1) charakteryzuje się mineralizacją wynoszącą ponad 2,4 g/l, wysokim stężeniem kwasu metakrzemowego (79,43 mg/l) oraz relatywnie wysokim stężeniem innych składników takich jak: magnez (ponad 41 mg/l), bor (9,56 mg/l) oraz innych mikro- i makroelementów. W badanej wodzie, w składzie fizykochemicznym najwyższe stężenia zostały określone dla siarczanów (854 mg/l), chlorków (487 mg/l), sodu (488 mg/l) oraz wapnia (194 mg/l), co zgodnie z klasyfikacją Szczukariewa-Prikłońskiego nadaje wodzie typ hydrogeochemiczny SO₄-Cl-Na-Ca (Tomaszewska i Tyszer 2017). Woda geotermalna GT2 charakteryzuje się podwyższoną mineralizacją (6,7 mg/l), podwyższoną zawartością kwasu metakrzemowego (34 mg/l), wapnia (127 mg/l) i magnezu (21 mg/l). Typ hydrogeochemiczny wody to chlorkowo-sodowy (Tomaszewska i in. 2018). Natomiast woda geotermalna GT3, stanie naturalnym, cechuje się niską mineralizacją ogólną (0,5 g/l) i podwyższoną zawartością składników swoistych: jonów żelazowych (0,32 mg/l) i kwasu metakrzemowego (26,57 mg/l). W składzie jonowym dominują wodorowęglany (319,2 mg/l), wapń (58,69 mg/l) i sód (34,71 mg/l) nadając wodzie typ hydrogeochemiczny wodorowęglanowo-wapniowo-sodowy (Tomaszewska i in. 2016b). Woda geotermalna GT4 to woda zmieralizowana, chlorkowo-sodowa, o mineralizacji 11 233 mg/l. Wykazuje lekko podwyższoną zawartość kwasu metakrzemowego 10,96 mg/l, ale niską jonu żelazowego (0,01 mg/l). Zawiera natomiast podwyżsozne stężenia boru (2,80 mg/l). Wodę charakteryzuje słabo zasadowy odczyn (7,60), a przewodnictwo elektrolityczne właściwe wynosi 19,21 mS/cm. Charakteryzuje się wysoką twardością ogólną (1 452,4 mgCaCO₃/l) oraz węglanową (367,2 mgCaCO₃/l) (Tomaszewska i in. 2016). Szczegółowa charakterystyka hydrogeochemiczna surowych wód geotermalnych, przedstawiona została w tabeli 3.2.

Tabela 3.2. Właściwości fizykochemiczne wód geotermalnych poddanych badaniom

Wskaźnik	Surowa GT1 [mg/l]	Surowa GT2 [mg/l]	Surowa GT3 [mg/l]	Surowa GT4 [mg/l]
Na ⁺	488,681	2417,000	34,713	3425,788
K+	47,643	20,447	15,197	76,628
Li+	1,138	0,174	0,019	0,934
Be ⁺²	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005
Ca ⁺²	194,099	127,832	58,687	257,177
Mg ⁺²	41,582	21,543	13,533	197,016
Ba ⁺²	0,0436	0,0921	0,0184	0,0121
Sr ⁺²	6,244	4,947	1,079	18,626
Fe ⁺²	0,232	0,498	0,323	0,010
Mn ⁺²	0,005	0,038	0,012	0,005
Ag ⁺	0,001	0,001	0,002	0,004
Zn ⁺²	0,010	0,111	0,010	0,039
Cu ⁺²	0,002	0,025	0,001	0,177
Co ⁺²	0,0011	0,0004	0,0002	0,0007
Se ⁺²	0,010	0,010	0,010	0,010

Table 3.2. The physicochemical parameters of geothermal water used for tests

Tabela 3.2. cd.

Table 3.2. cont.

Wskaźnik	Surowa GT1 [mg/l]	Surowa GT2 [mg/l]	Surowa GT3 [mg/l]	Surowa GT4 [mg/l]
Sb+3	0,0004	0,0002	0,0002	0,0002
Mo ⁺⁶	0,0759	0,0013	0,0003	0,0003
V+5	0,004	0,014	0,001	0,031
Zr ⁺⁴	0,002	0,002	0,005	0,010
Ti ⁺⁴	0,074	0,020	0,020	0,059
As ³⁺	0,002	0,007	0,001	0,001
Tl ⁺⁴	0,0001	0,0001	0,0001	0,0015
W+6	0,0293	0,0003	0,0003	0,0003
Razem kationy	779,9	2592,8	123,6	3976,6
Cl-	487,900	3719,000	16,500	5391,000
Br-	0,769	1,383	0,100	8,866
J-	0,099	0,053	0,010	0,427
SO4 ⁻²	854,709	72,339	4,134	1385,319
HCO3⁻	343,300	273,800	319,200	448,000
CO3 ⁻²	0,500	0,500	0,500	0,500
PO4 ⁻³	1,5339	0,0061	0,4290	0,0061
BO ₃ -3	53,115	5,181	0,463	15,226
HBO ₂	39,571	3,860	0,345	11,343
Razem aniony	1688,8	4067,1	340,9	7234,1
Razem analiza	2468,7	6659,9	464,5	11210,8
H ₂ SiO ₃	79,43	34,01	26,57	10,96
Mineralizacja	2 416,10	6 697,80	491,4	11 233,10
Tw. ogól.	655,4*	407,6*	202,1*	1 452,4*

* [mgCaCO₃/l].

3.6. Wyniki badań

W celu doboru membrany RO do dalszych badań wykonano testy czterech wybranych membran RO z wykorzystaniem wody geotermalnej GT1 z 75 i 50% odzyskiem permeatu. Testy przeprowadzono z wykorzystaniem aparatury w układzie *dead-end* pod ciśnieniem transmembranowym wynoszącym 15 barów i temperaturze nadawy 22°C. Wyniki testów przedstawiono w tabelach 3.3 i 3.4.

Table 3.3. Wyniki badań GT1 z wykorzystaniem różnych membran RO, 50% odzysk permeatu (ciśnienie transmembranowe 15 barów, R – współczynnik retencji) (Tomaszewska i in. 2017b)

Table 3.3. Results of GT1 using different reverse osmosis membranes, 50% permeate recovery (transmembrane pressure 15 bar, R - retention coefficient) (Tomaszewska et al. 2017b)

م ۱۹۲۰ - ۲۰۰۱ - ۲۰۰۱ - ۲۰۰۱ - ۲۰۰۱ - ۲۰۰۱ - ۲۰۰۱ - ۲۰۰۱ - ۲۰۰۱ - ۲۰۰۱ - ۲۰۰۱ - ۲۰۰۱ - ۲۰۰۱ - ۲۰۰۱ - ۲۰۰۱ - ۲۰۰۱	Mem BW301	brana FR-400	Mem BW30F	brana IR-440i	Mem RO B4	brana 00 HR	Membrana AG		
W skaznik	Permeat [mg/l]	R [%]	Permeat [mg/l]	R [%]	Permeat [mg/l]	R [%]	Permeat [mg/l]	R [%]	
Na ⁺	10,733	97,80	8,638	98,23	9,090	98,14	21,157	95,67	
K+	2,968	93,77	0,687	98,56	0,667	98,60	1,332	97,20	
Ca ⁺²	0,799	99,59	0,129	99,93	0,287	99,85	0,229	99,88	
Mg ⁺²	0,285	99,31	0,100	99,76	0,100	99,76	0,100	99,76	
Sr ⁺²	0,2	96,80	0,2	96,80	0,2	96,80	0,2	96,80	
Cl-	12,230	97,49	10,600	97,83	9,100	98,14	30,000	93,85	
SO4-2	12,521	98,54	3,647	99,57	6,210	99,27	5,203	99,39	
H ₂ SiO ₃	1,76	97,78	1,30	98,36	1,37	98,28	3,57	95,51	
Al ⁺³	0,006	30,63	0,005	40,41	0,005	40,41	0,006	33,19	
Fe ⁺²	0,010	95,69	0,010	95,69	0,010	95,69	0,010	95,69	
Ba ⁺²	0,0023	94,78	0,0005	98,85	0,0005	98,85	0,0005	98,85	
Tw. ogól.	3,2*	99,51	0,3*	99,95	0,7*	99,89	0,6*	99,91	

* [mgCaCO₃/l].

Tabela 3.4. Wyniki badań GT1 z wykorzystaniem różnych membran RO, 75% odzysk permeatu (ciśnienie transmembranowe 15 barów, R – współczynnik retencji) (Tomaszewska i in. 2017b)

Table 3.4. Results of GT1 using different reverse osmosis membranes, 75% permeate recovery (transmembrane pressure 15 bar, R-retention coefficient) (Tomaszewska et al. 2017b)

X47.1 (·1	Mem BW301	brana FR-400	Mem BW30F	brana IR-440i	Mem RO B4	brana 00 HR	Membrana AG		
Wskaznik	Permeat [mg/l]	R [%]	Permeat [mg/l]	R [%]	Permeat [mg/l]	R [%]	Permeat [mg/l]	R [%]	
Na ⁺	7,326	98,50	11,152	97,72	13,420	97,25	11,450	97,66	
K ⁺	1,011	97,88	1,526	96,80	1,027	97,84	0,762	98,40	
Ca ⁺²	0,147	99,92	0,600	99,69	0,386	99,80	0,184	99,91	
Mg ⁺²	0,042	99,90	0,207	99,50	0,116	99,72	0,100	99,76	
Sr ⁺²	0,2	96,80	0,2	96,80	0,2	96,80	0,2	96,80	
Cl-	9,500	98,05	14,500	97,03	13,100	97,32	15,000	96,93	
SO4 ⁻²	5,166	99,40	13,292	98,45	10,365	98,79	3,412	99,60	
H ₂ SiO ₃	1,27	98,40	1,80	97,73	1,57	98,02	1,69	97,87	
Al ⁺³	0,007	18,62	0,005	40,41	0,005	40,41	0,005	37,40	
Fe ⁺²	0,010	95,69	0,010	95,69	0,010	95,69	0,015	93,70	
Ba ⁺²	0,0009	97,94	0,0012	97,33	0,0005	98,85	0,0005	98,85	
Tw. ogól.	0,5*	99,92	2,4*	99,63	1,4*	99,79	0,5*	99,92	

* [mgCaCO₃/l].

Przeprowadzone badania z 50% odzyskiem nadawy wykazały, że membrana BW30HR-440i pozwala na znacznie wyższy współczynnik retencji składników rozpuszczonych w wodzie w stosunku do pozostałych rozpatrywanych membran. W badaniach tych, dla jonów siarczanowych, uzyskano retencję na poziomie 99,57%, natomiast 98,54% dla membrany BW30FR-400. W przypadku kwasu metakrzemowego, współczynnik retencji wyniósł 98,36% dla membrany BW30HR-440i oraz 95,51% przy wykorzystaniu membrany AG.

Wyniki badań zrealizowane przy 75% odzysku nadawy wykazały, że najwyższą redukcję twardości ogólnej wody uzyskano przy wykorzystaniu membran BW30FR-400 (99,92%) oraz RO AG (99,92%). Wartość retencji kwasu metakrzemowego w zależności od zastosowanej membrany mieściła się w zakresie od 97,73% dla procesu z zastosowaniem membrany BW30HR-440i do 98,4% dla testu z użyciem membrany BW30FR-400. Wysoki współczynnik retencji zaobserwowano również dla jonów siarczanowych: od 98,45% dla procesu z zastosowaniem membrany BW30HR-440i do 99,60% dla membrany AG (Tomaszewska i in. 2017b).

Wpływ zastosowania antyskalantów w procesach membranowych zbadano z wykorzystaniem wody geotermalnej GT1 z 50% odzyskiem permeatu. Testy przeprowadzono wykorzytując aparaturę u układzie *dead-end* przy ciśnieniu transmembranowym wynoszącym 15 barów. Jak wspomniano wcześniej, woda geotermalna (GT1) charakteryzuje się wysoką zawartością jonów krzemionkowych i siarczanowych oraz wysoką twardością ogólną, która może powodować zjawisko skalingu. Z tej przyczyny, w celu zminimalizowania wytrącania osadów na powierzchni membrany, zrealizowano eksperymenty z wykorzystaniem kilku dostępnych na rynku środków przeciwdziałających zjawisku skalingu (tab. 3.5).

Wyniki badań przedstawione w tabeli 3.5 wskazują, że dodanie do nadawy antyskalantów doprowadziło do znacznego wzrostu wartości współczynnika retencji dla wszystkich badanych pierwiastków, z wyjątkiem sodu, wapnia, żelaza i strontu. Uzyskano wysoki współczynnik retencji dla jonów siarczanowych: od 99,45% dla wody z antyskalantem 4109 do 99,86% dla wody z ASC (3,6) (98,54%). Wartość współczynnika retencji kwasu metakrzemowego była zależna od rodzaju zastosowanych antyskalantów i mieściła się w zakresie od 98,26% (antyskalant 4109) do 99,4% (antyskalant 4102). Jednak proces odsalania wody geotermalnej GT1 z dodatkiem wskazanych antyskalantów zawsze przebiegał ze znacznym spadkiem wartości strumienia permeatu w czasie, co wskazywało na zjawisko skalingu membran. Po zakończeniu testów każdorazowo membrana zastosowana w badaniach została poddana dalszej analizie w celu zidentyfikowania osadów mineralnych na jej powierzchni. Mikrofotografię membrany uzyskaną z mikroskopu SEM zaprezentowano na rysunku 3.3 (Tomaszew-ska i in. 2017c).

W obrazach mikroskopowych membran BW30FR-400 wykorzystanych w badaniach z udziałem antyskalantów 4101, 4102, 4104 i 4109 (rys. 3.3a), zidentyfikowano depozyty reprezentowane przez minerały krzemianowe, a także tlenki i wodorotlenki żelaza i glinu. Stwierdzono również niewielkie wytrącenia minerałów węglanowych, w tym aragonitu i dolomitu oraz osady chlorków (wynik wytrącania halitu z wody pozostałej na membranie) (rys. 3.3b). Nie zidentyfikowano natomiast minerałów siarczanowych.

W przypadku membran wykorzystanych w procesie uzdatniania wód z dodatkiem antyskalanta ASC 520 (we wszystkich trzech dawkach), na powierzchni membrany stwierdzono warstwę złożoną ze skrystalizowanych minerałów siarczanowych i fosforanowych. Na tej powłoce, pokrywającej praktycznie całą powierzchnię membrany, stwierdzono nadbudowane ziarna minerałów krzemionkowych wraz z kolejnymi nadbudowaniami w postaci ziaren minerałów z grupy fosforanowej (rys. 3.4).

Wyniki przeprowadzonych badań wskazują, że pomimo stwierdzonych w skali laboratoryjnej obiecujących wartości współczynników retencji poszczególnych składników wody, stosowanie antyskalantów wytworzonych na bazie fosfonianów i dyspergatorów może generować problem skalingu membran. Zatem ich wykorzystanie w odsalaniu zmineralizowanych wód geotermalnych nie jest zalecane (Tomaszewska i in. 2017c). Tabela 3.5. Wpływ antyskalantów na proces odsalania wody z ujęcia GT1 (membrana BW30FR-400 Dow Filmtec, ciśnienie transmembranowe 15 barów, R-współczynnik retencji) (Tomaszewska i in. 2017c)

Table 3.5. Influence of antiscalants type on the water treatment process with water from GT1 intake (BW30FR-400 Dow Filmtec membrane, transmembrane pressure 15 bar, R-retention coefficient) (Tomaszewska et al. 2017c)

[%] ¥	99,10	90,66	76,99	99,73	96,57	99,84	99,86	99,19	50,00	93,84	66'66	99,02
Permeat [mg/l]	6,911	0,416	0,065	0,1	0,2	1,0	1,102	0,66	0,005	0,010	0,0061	0,0005
GT1 A520 (3,6)	766,004	44,024	188,935	37,356	5,835	604,800	758,841	81,75	0,01	0,162	788,4214	0,0557
[%] ¥	98,24	98,37	96,96	99,74	96,66	99,82	69,69	98,74	50,00	90,95	96,96	99,08
Permeat [mg/l]	11,261	0,742	0,074	0,1	0,2	1,0	2,382	1,04	0,005	0,010	0,1641	0,0005
GT1 z A520 (3,0) [mg/l]	637,895	45,373	192,667	38,012	5,991	584,200	767,219	82,79	0,01	0,111	427,9081	0,0546
[%] ¥	98,74	98,60	76,99	99,74	96,60	99,83	99,76	98,87	30,76	91,60	66'66	99,13
Permeat [mg/l]	9,062	0,618	0,067	0,1	0,2	1,0	1,806	0,94	0,007	0,010	0,0061	0,0005
GT1 z A520 (1,8) [mg/l]	719,773	44,211	189,843	37,847	5,889	579,500	765,670	82,95	0,01	0,119	659,0921	0,0576
[%] ¥	97,53	96,73	94,83	99,74	96,65	99,81	99,45	98,26	50,00	90,28	66'66	98,98
Permeat [mg/l]	12,225	1,474	10,000	0,1	0,2	1,0	4,426	1,46	0,005	0,010	0,0061	0,0005
[mg/l] GTI z 4109	494,561	45,111	193,526	38,657	5,972	512,800	810,254	83,97	0,01	0,103	305,6133	0,0488
[%] ¥	97,82	97,61	94,91	99,74	96,69	99,80	99,65	98,34	50,00	93,27	66'66	99,10
Permeat [mg/l]	10,369	1,07	10,000	0,1	0,2	1,0	2,839	1,37	0,005	0,010	0,0061	0,0005
6T1 z4104 [mg/l]	474,913	44,726	196,457	38,751	6,039	489,00	803,143	82,3	0,01	0,149	116,1492	0,0558
[%] ¥	99,31	99,36	94,30	99,72	95,98	99,80	99,72	99,40	50,00	35,78	66'66	98,78
Permeat [mg/l]	4,185	0,287	10,000	0,1	0,2	1,0	2,180	0,49	0,005	0,010	0,0061	0,0005
[m&\]] GTI z 4102	602,092	44,631	175,477	35,631	4,971	508,900	775,284	81,42	0,01	0,016	277,7635	0,0410
[%] ¥	98,42	98,43	94,83	99,74	96,59	18,66	99,79	98,70	50,00	93,21	66'66	99,17
Permeat [mg/l]	7,419	2,199	10,000	0,1	0,2	1,0	1,674	1,06	0,005	0,010	0,0061	0,0005
[mg/l] [mg/l]	470,596	139,583	139,438	38,217	5,865	516,100	796,654	81,73	0,010	0,147	310,1284	0,0603
[%] ¥	97,80	93,77	99,59	99,31	96,80	97,49	98,54	97,78	30,63	95,64	0	94,78
Permeat [mg/l]	10,733	2,968	0,799	0,285	0,2	12,230	12,521	1,76	0,006	0,010	0,007	0,0023
ліпҳ́вя́eW	Na ⁺	K+	Ca ⁺²	Mg ⁺²	Sr ⁺²	đ	SO4 ⁻²	H ₂ SiO ₃	Al ⁺³	Fe ⁺²	PO_4^{-3}	Ba ⁺²



Rys. 3.3. Obraz SEM-EDS powierzchni membrany BW30FR-400 (po odsalaniu wody GT1 z zastosowaniem antyskalantów 4101, 4102, 4104 i 4109) a) minerały krzemianowe, tlenki i wodorotlenki żelaza i aluminium; b) halit; c) minerały fosforanowe (prawdopodobnie apatyt/hydroksyapatyt (powiększenie 2000×); d) minerały krzemionkowe, a także tlenki i wodorotlenki żelaza i glinu (1), prawdopodobnie apatyt (2); e) minerały fosforanowe (prawdopodobnie apatyt/hydroksyapatyt (powiększenie 10 000×) (Tomaszewska i in. 2017c)

Fig. 3.3. SEM-EDS image of the BW30FR-400 membrane surface in membrane autopsy (after treating raw geothermal water and water with A01–A09 antiscalants)
a) silicate minerals, oxides and hydroxides of iron and aluminium; b) halite;
c) phosphate minerals (probably apatite/hydroxyapatite (magnification 2000×);
d) siliceous minerals and also oxides and hydroxides of iron and aluminium (1), probably apatite (2);
e) phosphate minerals (probably apatite/hydroxyapatite (magnification 10 000×) (Tomaszewska et al. 2017c)

W celu oceny możliwości obniżenia twardości ogólnej wody przeprowadzono badania z wykorzystaniem zintegrowanego procesu NF i RO. Do testów wytypowano wodę geotermalną z dwóch ujęć geotermalnych (GT1 i GT2). Wyniki przeprowadzonych badań zaprezentowano w tabelach 3.6–3.8.



Rys. 3.4. Obraz SEM-EDS powierzchni membrany BW30FR-400 (po procesie odsalania wody geotermalnej za dodatkiem antyskalanta A520 w trzech różnych dawkach) 1) minerały z grupy fosforanowej (prawdopodobnie apatyt); 2) minerały krzemionkowe; 3) minerały siarczanowe i fosforanowe (Tomaszewska i in. 2017c)

Fig. 3.4. SEM-EDS image of the BW30FR-400 membrane surface in membrane autopsy (after treating the geothermal water with A520 antiscalants)
1) minerals from the phosphate group (probably apatite); 2) siliceous minerals;
3) sulphate and phosphate minerals (Tomaszewska et al. 2017c)

Tabela 3.6. Wyniki badań dwustopniowego systemu NF-RO (GT1, membrana NF270, membrana ROBW30FR-400, odzysk permeatu 50%, ciśnienie transmembranowe: 10 barów dla NF, 15 barów dla RO) (Rajca i in. 2017) Table 3.6. The results of studies of a two-stage NF-RO system (water GT1, membrane NF270, RO membrane: BW 30 FR-400, recovery rate 50%, transmembrane pressure: 10 bar for NF, 15 bar for RO) (Rajca et al. 2017)

	R [%] do nadawy	98,4	99,5	99,6	99,5	95,2	99,8	96,8	93,3	I	98,7	91,7	99,6	97,7	99,6	100,0
Średni permeat po RO	R [%] do permeatu NF	95,7	98,9	0,99	98,9	70,8	98,4	80,2	0	I	98,5	87,5	47,9	95,7	99,4	100,0
	stężenie [mg/l]	40,0	2,68	0,21	0,005	10,0	0,100	0,20	0,01	<0,005	5,9	0,1	3,00	6,4	0,31	0,0*
Permeat NF jako	nadawa do RO [mg/l]	925,0	235,8	22,0	0,473	34,2	6,37	1,01	0,01	<0,005	385,6	0,8	5,76	148,2	54,9	116,5*
: NF	R [%]	55,7	45,3	48,4	47,9	80,2	81,7	81,3	93,3	I	9,58	41,7	99,2	14,5	23,4	79,6
Permeat	stężenie [mg/l]	1120	276,1	25,3	0,568	40,8	7,80	1,18	<0,01	<0,005	424,6	0,7	6,84	243,2	62,0	134,0*
	Wskaźnik [mg/l]	Mineralizacja	Na ⁺	K^+	Li ⁺	Ca ⁺²	Mg ⁺²	Sr ⁺²	Fe ⁺²	Mn^{+2}	CI-	Br ⁻	SO_4^{-2}	HCO ₃ -	H ₂ SiO ₃	Tw. ogól.

3. Laboratoryjne testy uzdatniania wód geotermalnych

* [mgCaCO₃/1].

٦

89

Tabela 3.7. Wyniki badań dwustopniowego systemu NF-RO (GT2, membrana NF270, membrana ROBW30FR-400, odzysk permeatu 50%, ciśnienie transmembranowe: 10 barów dla NF, 15 barów dla RO) (Rajca i in. 2017) Table 3.7. The results of studies of a two-stage NF-RO system (water GT2, membrane NF270, RO membrane: BW 30 FR-400, recovery rate 50%, transmembrane pressure: 10 bar for NF, 15 bar for RO) (Rajca et al. 2017)

	Permea	t NF	Permeat NF jako		Średni permeat po RO	
Wskaźnik [mg/l]	stężenie [mg/l]	R [%]	nadawa do RO [mg/l]	stężenie [mg/l]	R [%] do permeatu NF	R [%] do nadawy
Mineralizacja	5506,0	11,9	11,9	5444	96,4	97,0
Na ⁺	1863,0	12,6	1989	67,4	96,6	97,2
K+	89,45	I	16,5	1,73	89,5	91,4
Li+	0,156	12,4	0,142	<0,005	96,5	97,1
Ca ⁺²	97,16	22,6	98,8	1,14	98,8	99,1
Mg ⁺²	15,11	33,1	15,4	0,184	98,8	99,1
Sr ⁺²	3,63	28,0	3,66	<0,20	94,5	96,0
Fe ⁺²	0,02	98,8	0,02	<0,01	1	98,0
Mn^{+2}	0,048	I	0,033	<0,005	1	86,8
Cl-	3139	9,92	3063	110	96,4	97,0
Br-	5,7	I	1,58	0,1	93,7	92,9
SO_4^{-2}	5,41	93,5	17,7	<3,00	83,0	95,9
HCO ₃ -	250,1	24,3	206,1	11,3	94,5	95,9
H_2SiO_3	33,9	9,60	27,9	0,64	97,7	98,1
Tw. ogól.	304,6*	25,0	309,7*	3,6*	98,8	99,1

Pozyskanie wód przeznaczonych do spożycia oraz cieczy i substancji balneologicznych...

* [mgCaCO₃/l].

90

Tabela 3.8. Wyniki badań dwustopniowego systemu NF-RO (GT2, membrana NF90, membrana ROBW30FR-400, odzysk permeatu 50%, ciśnienie transmembranowe: 10 barów dla NF, 15 barów dla RO) (Rajca i in. 2017) Table 3.8. The results of studies of a two-stage NF-RO system (water GT2, membrane NF90, RO membrane: BW 30 FR-400, recovery rate 50%, transmembrane pressure: 10 bar for NF, 15 bar for RO) (Rajca et al. 2017)

	R [%] do nadawy	99,6	99,8	94,9	97,0	6,99	6,66	95,7	97,9	I	99,8	98,3	95,7	97,9	96,96	99,9
Średni permeat po RO	R [%] do permeatu NF	97,4	98,7	80,7	96,5	89,0	94,2	Ι	Ι	Ι	98,8	75,0	Ι	78,8	99,0	91,7
	stężenie [mg/l]	22,6	4,2	0,93	0,005	0,11	0,015	0,20	0,01	0,005	5,8	0,1	3,00	5,8	0,03	0,3*
Permeat NF jako	nadawa do RO [mg/l]	867,3	327,8	4,81	0,02	1,00	0,260	0,20	0,01	0,005	495,5	0,4	3,00	273	2,98	3,6*
NF	R [%]	83,1	81,6	79,1	85,9	97,7	97,8	95,7	97,9	I	82,6	93,3	95,7	90,6	91,8	99,5
Permeat	stężenie [mg/l]	1016	378,2	3,84	0,024	2,85	0,427	0,2	0,01	0,005	593,6	0,4	3,00	25,9	2,95	1,8*
	Wskażnik [mg/l]	Mineralizacja	Na ⁺	K ⁺	Li ⁺	Ca ⁺²	Mg ⁺²	Sr^{+2}	Fe ⁺²	$\mathrm{Mn^{+2}}$	Cl-	Br ⁻	SO_4^{-2}	HCO ₃ -	H_2SiO_3	Tw. ogól.

3. Laboratoryjne testy uzdatniania wód geotermalnych

کے * [mgCaCO₃/1].

Pozyskanie wód przeznaczonych do spożycia oraz cieczy i substancji balneologicznych...

Na podstawie uzyskanych wyników badań można stwierdzić, że proces nanofiltracji stanowi korzystne rozwiązanie jako proces wstępnego uzdatniania i zmiękczania wód geotermalnych. Zabieg ten zwiększa wartość strumienia permeatu na membranie RO i obniża koszty procesu odsalania poprzez wyeliminowanie zjawiska skalingu. Etap NF przed RO usuwa jony dwuwartościowe oraz częściowo chlorek sodu, a otrzymany permeat, nadawa dla procesu właściwego odsalania (RO), wykazuje znacznie niższą zawartość składników rozpuszczonych w stosunku do wody "surowej". Konsekwencją jest również możliwość zastosowania niższego ciśnienia transmembranowego, pod którym przebiega proces RO. Przy zastosowaniu procesu NF jako etapu wstępnego oczyszczania wody, odsalania można prowadzić ze stabilnym strumieniem permeatu oraz z wysokim współczynnikiem retencji soli nieorganicznych (Rajca i in. 2017).

Na podstawie testów laboratoryjnych przeprowadzonych w celu doboru membrany RO do dalszych badań wytypowano membranę DOW FILMTECTMBW30FR-400. W tabeli 3.9 zaprezentowano wyniki testów wód geotermalnych GT1, GT2, GT3 i GT4 z wykorzystaniem wspomnianej membrany oraz z zastosowaniem układu *dead-end* (bez dodatku antyskalanta). Badania przeprowadzono pod ciśnieniem transmembranowym wynoszącym 15 bar, z odzy-skiem permeatu wynoszącym 75%.

Parametr	Permeat GT1 [mg/l]	R [%]	Permeat GT2 [mg/l]	R [%]	Premeat GT3 [mg/l]	R [%]	Permeat GT4 [mg/l]	R [%]
Na ⁺	7,326	98,50	78,023	96,77	0,100	99,71	137,841	95,98
K ⁺	1,011	97,88	2,103	89,72	3,457	77,25	4,134	94,61
Li+	0,011	99,02	0,005	97,13	0,005	73,12	0,025	97,34
Be ⁺²	0,0005	0,00	0,0005	0,00	0,0005	0,00	0,0005	0,00
Ca ⁺²	0,147	99,92	1,373	98,93	0,086	99,85	0,071	99,97
Mg ⁺²	0,042	99,90	0,246	98,86	0,019	99,86	0,089	99,96
Ba ⁺²	0,0009	97,94	0,0019	97,95	0,0011	93,82	0,0005	95,87
Sr ⁺²	0,200	96,80	0,200	95,96	0,200	81,46	0,200	98,93
Fe ⁺²	0,010	95,69	0,014	97,23	0,010	96,91	0,207	-1967,56
Mn ⁺²	0,005	0,00	0,005	86,99	0,005	58,65	0,005	0,00
Ag+	0,001	0,00	0,001	0,00	0,001	48,86	0,006	-78,67
Zn ⁺²	0,010	0,00	0,010	91,00	0,010	0,00	0,021	45,10

Tabela 3.9. Właściwości fizykochemiczne permeatów wód geotermalnych poddanych badaniom

Table 3.9. Physicochemical properties of geothermal water permeates subjected to testing

Tabela 3.9. cd.
Table 3.9. cont.

Parametr	Permeat GT1 [mg/l]	R [%]	Permeat GT2 [mg/l]	R [%]	Premeat GT3 [mg/l]	R [%]	Permeat GT4 [mg/l]	R [%]
Cu ⁺²	0,001	58,93	0,005	81,33	0,001	0,00	0,084	52,63
Co ⁺²	0,0004	67,08	0,0007	-103,99	0,0002	0,00	0,0002	71,26
Se ⁺²	0,010	0,00	0,010	0,00	0,010	0,00	0,010	0,00
Sb ⁺³	0,0002	54,96	0,0002	0,00	0,0002	0,00	0,0002	0,00
Mo ⁺⁶	0,0006	99,15	0,0036	-181,74	0,0003	0,00	0,5968	-198817,00
V+5	0,001	76,65	0,003	79,65	0,001	0,00	0,004	86,79
Zr ⁺⁴	0,002	0,00	0,002	0,00	0,000	96,21	0,001	87,14
Ti ⁺⁴	0,020	73,11	0,020	0,00	0,020	0,00	0,020	66,12
As ³⁺	0,001	58,90	0,001	85,83	0,001	0,00	0,001	0,00
Tl ⁺⁴	0,0001	0,00	0,0001	0,00	0,0001	0,00	0,0001	93,23
W+6	0,0003	98,98	0,0003	0,00	0,0003	0,00	0,0003	0,00
Razem kationy	9,1		82,5		4,0		143,4	
Cl-	9,500	98,05	121,500	96,73	2,500	84,85	206,700	96,17
Br-	0,100	87,00	0,113	91,82	0,100	0,00	0,970	89,06
J-	0,010	89,90	0,090	-69,53	0,010	0,00	0,059	86,25
SO4 ⁻²	5,166	99,40	3,000	95,85	3,000	27,43	14,382	98,96
HCO3-	22,900	93,33	19,300	92,95	2,900	99,09	23,400	94,78
CO3 ⁻²	0,500	0,00	0,500	0,00	0,500	0,00	0,500	0,00
PO4 ⁻³	2,3920	-55,96	0,0445	-629,97	0,0303	92,93	1,0521	-17148,08
BO3-3	21,720	59,11	3,209	38,06	0,092	80,10	31,984	-110,07
HBO ₂	16,182	59,11	2,391	38,06	0,069	80,10	23,828	-110,07
Razem aniony	40,569		144,548		9,040		247,063	
Razem analiza	49,7	97,99	227,1	96,59	13,1	97,19	390,5	96,52
H ₂ SiO ₃	1,27	98,40	0,83	97,56	0,47	98,23	95,62	95,62
Mineralizacja	67,10	97,41	230,30	96,56	13,60	97,23	414,80	96,31
Tw. ogól.	0,5*	99,92	4,4*	98,92	0,3*	99,85	0,5*	99,97

* [mgCaCO₃/l].

Na podstawie uzyskanych wyników badań można stwierdzić, że dla wszystkich badanych wód największe wartości współczynników retencji zarejestrowano w odniesieniu dla jonów głównych. Wartości te osiągają 99,9%. Dla pozostałych wskaźników wartości te różnią się pomiędzy badanymi wodami. Współczynniki retencji dla mineralizacji wahają się w wąskim zakresie od 96,31 do 97,41%, niezależnie od stężenia substancji rozpuszczonych w wodach surowych oraz ich mineralizacji.

Dodatkowy element badawczy stanowiły testy zatężania wody GT1 w temperaturze 15 i 30°C. Wykorzystano w tym celu membranę NF270 i aparaturę American Osmonics Inc. z modułem membranowym typu CF-HP, w wersji wysokociśnieniowej w trybie *cross-flow*. Wyniki testów zaprezentowano w tabeli 3.10 (Tomaszewska i in. 2017a).

Tabela 3.10.	Właściwości	fizykochemiczne	permeatów	wód	geotermalnych	poddanych
		badaniom (Tomo	aszewska i in	. 2017	⁷ a)	

Parametr	Permeat GT1 15°C [mg/l]	R [%]	Permeat GT1 (z 4104) 15°C [mg/l]	R [%]	Permeat GT1 30°C [mg/l]	R [%]	Permeat GT1 (z 4104) 30°C [mg/l]	R [%]
Na ⁺	251,0	46,3	229,7	47,1	277,9	43,6	231,9	48,4
K+	24,50	45,8	20,83	48,1	25,75	45,7	21,19	48,3
Ca ⁺²	29,77	84,4	22,98	86,6	37,85	81,2	20,38	88,2
Mg ⁺²	5,540	85,9	4,931	86,2	7,07	82,5	4,718	87,0
Sr ⁺²	0,870	85,4	0,74	86,4	1,12	82,1	0,66	88,0
Cl-	403,3	7,33	410,5	5,67	449,2	6,89	417,3	11,6
SO4-2	5,32	99,7	29,76	95,8	3,00	99,6	4,590	99,4
HCO ₃ -	145,5	50,6	63,80	79,1	167,6	40,1	81,70	54,9
H ₂ SiO ₃	61,67	16,73	60,26	11,21	69,4	9,79	61,78	11,81
Al ⁺³	0,005	86,84	0,005	78,26	0,005	94,38	0,005	92,96
Fe ⁺²	0,010	93,75	0,010	87,5	0,01	96,87	0,010	97,37
PO4 ⁻³	0,0061	0	0,0986	99,88	0,0061	0	0,0061	99,99
Tw. ogól.	97,1*	84,74	77,6*	86,49	123,5*	82,12	70,3*	87,88

Table 3.10. Physicochemical properties of geothermal water permeates subjected to	testing
(Tomaszewska et al. 2017a)	

* [mgCaCO³/l].

Wyniki testu, zaprezentowane w tabeli 3.10, wykazały, że wyższy współczynnik retencji składników rozpuszczonych w wodzie (o około 10%) zaobserwowano dla niższej temperatury (15°C) nadawy. Najlepsze wartości współczynnika retencji uzyskano dla jonów siarczanowych: 99,7% w 15°C i 99,6% w 30°C. W przypadku kwasu metakrzemowego wartości te wynosiły odpowiednio 16,73 i 9,79%. Właściwości fizykochemiczne permeatu w przypadku wykorzystania do badań antyskalantów (tab. 3.10), wykazały dla większości analizowanych jonów nieco lepsze współczynniki retencji niż w przypadku badań bez wykorzystania składników kompleksujących jony dwu-wartościowe. Podobnie jednak, jak w przypadku poprzednich testów, odnotowano znaczny spadek wydajności procesu, co świadczy o wytrącaniu osadów na membranie. Mikrofotografie osadów na membranie NF-270 po realizacji testów bez dodatku antyskalanta, przedstawiono na rysunkach 3.5 i 3.6, natomiast na rysunku 3.7 zaprezentowano mikrofotografie membrany po badaniach z wykorzystaniem antyskalanta.

W wyniku odsalania wody GT1 (bez dodatku antyskalanta) w temperaturze nadawy 30°C na powierzchni membrany wytrąciły się osady minerałów siarczanowych z niewielkim udziałem chlorków (wynik wytrącania halitu z wody pozostałej na powierzchni membrany). Depozyty te mają nieregularny charakter (rys. 3.5a–1). Składniki mineralne to głównie gips i halit, a także tlenki żelaza, które formują warstwę na powierzchni membrany – dobrze ilustruje to rysunek 3.5a–2. Warstwa ta składa się z bardzo drobnych ziaren i trudno jest ziden-tyfikować obecność poszczególnych kryształów. W niektórych mikroobszarach obecność warstw glinokrzemianowych jest wyraźnie widoczna na powierzchni osadów gipsu i halitu, co jest szczególnie widoczne na rysunku 3.5b. Powierzchnia membrany na rysunku 3.5c po-kryta jest skupiskami bardzo drobnoziarnistych siarczanów żelaza (rys. 3.5c–3). W poszczególnych mikro-obszarach można znaleźć skupiska mineralne o wielkości do 50 µm, których skład chemiczny zidentyfikowano jako mieszaninę fosforanów, siarczanów i chlorków sodu i potasu (rys. 3.5c–1,2) (Tomaszewska i in. 2017a).

Osady wykrystalizowane na membranie podczas odsalania wody GT1 o temperaturze 15°C składają się głównie z drobnoziarnistych minerałów z grupy siarczanów (rys. 3.6a). Widma chemiczne tej warstwy wskazują głównie na siarkę i tlen ze śladowymi ilościami sodu i krzemu (rys. 3.6a, 3.6b-3). Warstwa ta prawie całkowicie pokrywa powierzchnię membrany. Tylko w kilku miejscach na membranie znaleziono znacznie większe skupiska ziaren mineralnych o wielkościach do 5 µm. Ich skład chemiczny wyraźnie różni się od tła pod wzgledem ilościowym. Oprócz dominujących siarczanów występuje także wapń, który tworzy minerały gipsowe/anhydrytowe (rys. 3.6b-1,2, 3.6c-1,2). Istnieją tylko sporadyczne mikroobszary, w których za sprawą niższej zawartości siarki pojawiają się klastry, których skład chemiczny jest zdominowany przez krzem (rys. 3.6c-3) z wyraźnie podwyższoną zawartością glinu. Sa to prawdopodobnie ziarna kwarcu i skaleni w śladowych ilościach. Na membranach nie znaleziono osadów weglanowych, zarówno w wyższych, jak i niższych temperaturach, natomiast liczne żelaziste osady wyraźnie wskazuja, że usuwanie żelaza musi być przeprowadzone przed doprowadzeniem wody do membrany NF. Antyskalant 4104 stosowany w testach to płynny preparat na bazie fosfonianów i dyspergatorów, które są wyjątkowo skuteczne w zapobieganiu tworzenia się kamienia na membranach (Karta produktu). Jednak testy przeprowadzone na membranach po procesie zatężania wody GT1, w obu zakresach temperatur



Rys. 3.5. Obraz SEM-EDS powierzchni membrany NF-270 (po odsalaniu wody geotermalnej o temperaturze 30°C) (Tomaszewska i in. 2017a)

Fig. 3.5. SEM-EDS images of the NF-270 membrane surface in membrane autopsy (after treating geothermal water in 30°C) (Tomaszewska et al. 2017a)





Fig. 3.6. SEM-EDS images of the NF-270 membrane surface in membrane autopsy (after treating geothermal water in 15°C) (Tomaszewska et al. 2017a)



Rys. 3.7. Obraz SEM-EDS powierzchni membrany NF-270 (po odsalaniu wody geotermalnej z dodatkiem antyskalanta 4104) (Tomaszewska i in. 2017a)

Fig. 3.7. SEM-EDS images of the NF-270 membrane surface in membrane autopsy (after treating geothermal water with antiscalant 4104) (Tomaszewska et al. 2017a)

przy użyciu antyskalanta wykazały, że powierzchnia membran pokryta była prawie wyłącznie drobnoziarnistymi związkami apatytowymi/hydroksyapatytowymi (rys. 3.7a–c). Fosforany te pokrywają zasadniczo całą powierzchnię membran. Tylko w niektórych mikroobszarach można zaobserwować klastry ziaren, w których siarczan wapnia (rys. 3.7b–c) lub tlenek żelaza występują obok dominujących fosforanów wapnia (Tomaszewska i in. 2017a). W wyniku dodatku antyskalanta zawartość jonów fosforanowych w nadawie wzrosła z 0,0006 do ponad 80 mg/l. Z drugiej strony, specyficzne właściwości fizykochemiczne badanej wody GT1 spowodowały bardzo intensywne wytrącanie się minerałów fosforanowych na powierzchni membrany (Tomaszewska i in. 2017a).

3.7. Podsumowanie

Przeprowadzone testy w skali laboratoryjnej ukierunkowane były na kilka kluczowych aspektów eksploatacyjnych:

- rodzaj i jakość stosowanych membran,
- rodzaj stosowanych substancji chemicznych,
- optymalizację usuwania składników niepożądanych.

Przeprowadzone badania wykazały, że proces nanofiltracji jest właściwą metodą wstępnego uzdatniania wód przed procesem odwróconej osmozy. Zwiększa to strumień permeatu dla membrany RO, zmniejsza koszty procesu odsalania, eliminując problem skalingu. W procesie NF przed RO usuwane są wielowartościowe jony dodatnie i w mniejszym stopniu chlorek sodu, pozostawiając jony, które powodują, że woda kierowana na membranę RO charakteryzuje się znacznie mniejszą siłą jonową od początkowej wody surowej. Konsekwencją jest mniejszy efekt ciśnienia osmotycznego, a tym samym konieczność przyłożenia ciśnienia o niższej wartości, co prowadzi do zmniejszenia zużycia energii i uzyskania wyższej wydajności strumienia permeatu. Oznacza to także, że w procesie RO uzyskujemy stabilny strumień permeatu i dużą efektywność usuwania wszystkich soli nieorganicznych.

Biorąc pod uwagę wyniki efektywności membran i analizę skalingu można stwierdzić, że podczas filtracji testowanych wód geotermalnych zaobserwowano tendencję do wytrącenia pewnych minerałów na membranach, zwłaszcza NF270. Stwierdzono, że do wody o wyższej mineralizacji (GT-2), w pierwszym etapie odsalania powinna być zastosowana bardziej zwarta membrana NF (np. NF-90 firmy DOW FILMTECTM) niezależnie od tego, czy zostaną wprowadzone antyskalanty przed drugim etapem odsalania (RO). Zgodnie z uzyskanymi wyni-kami odsalania, dla membrany NF90 uzyskano wysokie współczynniki retencji soli i niższy strumień permeatu, podczas gdy membrana NF270 wykazywała tendencję odwrotną, niższe współczynniki retencji soli i wyższy strumień permeatu. Wyniki testów wykazały słabe właści-wości testowanych antyskalantów, a nawet bezzasadne ich używanie. W procesie uzdatniania wód z wykorzystaniem testowanych antyskalantów narastały istotne osady na powierzchni membran powodując skaling. Ograniczał ich przepuszczalność i efektywność odsalania, dla-tego zdecydowano, że w testach pilotowych antyskalanty nie będą wykorzystywane.

Literatura

AG membrane. GE Power, Water and Process Technologies.

- Bundschuh J. (red.), Tomaszewska B. (red.), 2018 Geothermal Water Management. Series; Sustainable Water Developments Resources, Management, Treatment, Efficiency and Reuse. CRC Press/Balkema.
- DOW FILMTEC BW30FR-400 High Productivity Fouling Resistant RO Element Product Information (Form No. 609-00391-0910: https://www.lenntech.com/Data-sheets/Dow-Filmtec-BW30FR-400.pdf.
- DOW FILMTEC BW30HR-440i High Productivity, High Rejection Brackish Water RO Element with iLEC™ Technology (Form No. 609-02171-0512): http://www.lenntech.com/Data-sheets/ Dow-Filmtec-BW30HR-440i.pdf.
- DOW FILMTEC NF270 Nanofiltration Element for Commercial System Product Information (Form No. 609-00519-1206: https://www.lenntech.com/Data-sheets/Dow-Filmtec-NF270-4040.pdf.
- DOW FILMTEC NF90 Nanofiltration High Productivity Element– Product Information (Form No. 609-00378-1206: https://www.lenntech.com/Data-sheets/Dow-Filmtec-NF90-4040.pdf.
- Gude V.G., 2016 Geothermal source potential for water desalination Current status and future perspective, Renew. Sust. Energ. Rev. 57, s. 1038–1065.
- Karta produktu Antyskalant ASC520 (www.link-chemie.pl/).
- Karty produktu Antyskalanty 4101, 4102, 4104, 4109 (www.veoliawaterst.pl/).
- LEWABRANE®RO B400 HR membrane. Lanxess deutschland gmbH BU LPT: http://lpt.lanxess.com/uploads/ tx_lxsmatrix/160720_LXS_BRO_Lewabrane_WaterTreatment_EN_A4_ web.pdf.
- Rajca M., Bodzek M., Tomaszewska B., Tyszer M., Kmiecik E., Wqtor K., 2017 Prevention of scaling during the desalination of geothermal water by means of nanofiltration. Desalination and Water Treatment 73, s. 198–207.
- Sanmartino J.A., Khayet M., Garcia-Payo M.C., El-Bakouri H., Riaza A., 2017 Treatment of reverse osmosis brine by direct contact membrane distillation: Chemical pretreatment approach, Desalination 420, s. 79–90.
- Tomaszewska B., Tyszer M., Bodzek M., Bujakowski W., 2016a Wstępne wyniki badań w kierunku uzyskania koncentratu na bazie wybranych wód zmineralizowanych. Technika Poszukiwań Geologicznych Geotermia, Zrównoważony Rozwój 55, z. 2, s. 169–178.
- Tomaszewska B., Bujakowski W., Tyszer M., 2016b Innowacyjne badania nad wykorzystaniem swoistych cech wód termalnych Mszczonowa w produkcji wód mineralnych, Technika Poszukiwań Geologicznych Geotermia, Zrównoważony Rozwój 1/2016, s. 103–110.
- Tomaszewska B., Tyszer M., 2017 Assessment of the influence of temperature and pressure on the prediction of the precipitation of minerals during the desalination process. Desalination 424, s. 102–109.
- Tomaszewska B., Rajca M., Kmiecik E., Bodzek M., Bujakowski W., Wątor K., Tyszer M., 2017a The influence of selected factors on the effectiveness of pre-treatment of geothermal water during the nanofiltration process. Desalination 406, s. 74–82.
- Tomaszewska B., Bodzek M., Rajca M., Tyszer M., 2017b Geothermal water treatment. Membrane selection for the RO process. Desalination and Water Treatment 64, s. 292–297.
- Tomaszewska B., Rajca M., Kmiecik E., Bodzek M., Bujakowski W., Tyszer M., Wątor K., 2017c Process of geothermal water treatment by reverse osmosis. The research with antiscalants. Desalination and Water Treatment 73, s. 1–10.
- Tomaszewska B., Tyszer M., Bodzek M., Rajca M., 2018 The concept of multi-variant use of geothermal water concentrates. Desalination and Water Treatment 128, s. 179–186.

4. Pilotowe badania uzdatniania wód geotermalnych

4.1. Wprowadzenie

Uwzględniając zmienność właściwości fizycznych i składu chemicznego eksploatowanych w Polsce wód geotermalnych, w 2008 roku podjęto rozważania teoretyczne dotyczące oceny możliwości odsalania wód geotermalnych. Opracowano projekt technologiczny, który wdrożony został do badań pilotowych. Jednym z głównych kierunków badań była ocena możliwości wykorzystania zasobów wód geotermalnych do poprawy warunków gospodarowania wodami przeznaczonymi do spożycia, poprzez wykorzystanie odsolonych wód geotermalnych (permeatu). Kolejnym elementem badań była ocena możliwości odzysku substancji mineralnych z koncentratu w celu wykorzystania w balneologii i gospodarce (Bujakowski i Tomaszewska 2007; Tomaszewska 2009; Bujakowski i in. 2010).

Wstępne prace badawcze zrealizowane w Laboratorium Geotermalnym IGSMiE PAN w Bańskiej Niżnej wykazały, że jednym z podstawowych wymaganych elementów wstępnego przygotowania wody jest jej efektywne schłodzenie do temperatury poniżej 35°C. W Laboratorium Geotermalnym wytworzono niezbędny system schładzania wód dla potrzeb zasilania pilotowej instalacji odsalania wód geotermalnych. W ramach prac pilotowych uzdatnianiu poddano wody z trzech ujęć geotermalnych: niecki podhalańskiej (Bańska IG-1), Niżu Polskiego (Uniejów PIG/AGH-2) i Karpat Zachodnich (Rabka IG-2). W trakcie realizacji badań na bieżąco prowadzono obserwacje sprawności systemu poprzez ocenę właściwości permeatu i retentatu (koncentratu). Wyniki badań posłużyły do oceny stabilności badanych wskaźników w funkcji czasu w odniesieniu do:

- wymagań sanitarnych dla wód przeznaczonych do spożycia przez ludzi;
- zakresu badań niezbędnych do ustalenia właściwości leczniczych substancji naturalnych, w kontekście możliwości zagospodarowania koncentratu wytworzonego w trakcie odsalania wód;
- określenia możliwości innego niż balneologiczny (gospodarczego) wykorzystania permeatu i koncentratu wytworzonego w procesie odsalania.

W celu uzyskania reprezentatywnych wyników z badań pilotowych, mających być podstawą do opracowania wytycznych dla instalacji przemysłowej, system odsalania wyposażony został w typowe elementy do produkcji wielkoseryjnej. Jednocześnie ustalona wydajność instalacji, minimum 1 m³/h wody odsolonej pozwoliła na aproksymację wyników ze skali półtechnicznej na przemysłową.

4.2. Metodyka badań

4.2.1. Wody geotermalne

Właściwości fizykochemiczne badanych wód geotermalnych przedstawiono tabeli 4.1. Wody posiadały różną mineralizację, od 2,5 do 24,4 g/l, podwyższoną i wysoką zawartość boru (od 2,5 do 96,7 mg/l), żelaza, strontu, krzemionki i częściowo również metali ciężkich: arsenu (Rabka IG-2, Bańska IG-1) i chromu (Rabka IG-2). Temperatura badanych wód wynosiła 30°C w przypadku ujęć Bańska IG-1 i Uniejów PIG/AGH-2, oraz 22°C – Rabka IG-2. Odczyn wody wahał się od słabo kwaśnego do zasadowego. Odgazowana woda z ujęcia Bańska IG-1 kierowana była do stacji odsalania w zamkniętym systemie, bezpośrednio po schłodzeniu na wymiennikach ciepła. Woda z dwóch pozostałych ujęć geotermalnych, Uniejów PIG/AGH-2 i Rabka IG-2, pobrana została bezpośrednio z otworu eksploatacyjnego w ilości 30 m³ do cysterny termoizolacyjnej i niezwłocznie przetransportowana do laboratorium, gdzie realizowano badania. Chwilowe natężeniu przepływu wody geotermalnej zasilającej system odsalania wynosiło około 4–5 m³/h (średnie 2,4 m³/h) w przypadku odsalania wody z otworu Bańska IG-1 i 2–3 m³/h (średnie 1,5 m³/h) dla wody z odwiertów Uniejów PIG/AGH-2 i Rabka IG-2.

4.2.2. Wyposażenie aparaturowe

System technologiczny instalacji uzdatniania wody, ze względu na przeznaczenie poszczególnych urządzeń, obejmował trzy zasadnicze części:

- 1. Wstępne przygotowanie wody.
- 2. Uzdatnianie właściwe w dwustopniowym układzie odwróconej osmozy.
- 3. Uzdatnianie końcowe do parametrów wody do spożycia (mineralizacja, sterylizacja).

Do pierwszej grupy urządzeń zalicza się filtr mechaniczny, stację odżelaziania oraz moduł ultrafiltracyjny (rys. 4.1). Elementy te mają za zadanie przygotowanie schłodzonej wody geotermalnej (surowej), tak by umożliwić bezpieczne zasilanie nią membran osmotycznych, bardzo wrażliwych na zanieczyszczenia stałe. Woda geotermalna schłodzona do temp. 30°C i wstępnie przefiltrowana kierowana była na filtr odżelaziający. Zasada pracy tego urządzenia polega na współprądowym, ciśnieniowym przepływie wody przez złoże katalityczne i zatrzymaniu na nim wytrąconych wodorotlenków żelaza. W celu usunięcia nagromadzonych w trakcie eksploatacji zanieczyszczeń, urządzenie okresowo prowadzi proces płukania złożony zasadniczo z dwóch etapów: płukania wstecznego (przeciwprądowego) i płukania współprądowego.

Tabela 4.1. Właściwości fizyczne i skład chemiczny wód geotermalnych poddanych procesowi odsalania

 Table 4.1. Physical properties and chemical composition of geothermal waters subjected to the desalination process

Wskaźnik	Bańska IG-1	Uniejów PIG/AGH-2	Rabka IG-2
Mineralizacja, mg/l	2561,8	6556,0	24447,0
рН	6,41	7,88	7,81
Twardość ogólna, mg CaCO ₃ /l	645,4	474,2	328,2
Twardość węglanowa, mg CaCO ₃ /l	213,9	184,1	328,2
Przewodność, mS/cm	3,550	10,960	35,500
Na, mg/l	466,8	2297	9492
K, mg/l	45,2	27,2	83,1
Ca, mg/l	196	146,8	71,24
Mg, mg/l	42,7	26,2	36,56
Cl, mg/l	536,0	3574	12815
SO ₄ , mg/l	938,2	193,7	<3
As, mg/l	0,026	<0,005	0,094
B, mg/l	8,98	2,53	96,73
Cr, mg/l	0,012	0,044	0,758
Cd, mg/l	<0,0003	<0,0005	<0,0005
Ni, mg/l	0,013	<0,005	0,005
Pb, mg/l	0,001	<0,0005	<0,0005
Hg, mg/l	<0,0001	<0,0001	<0,0001
Al, mg/l	0,015	0,01	0,049
Mn, mg/l	0,041	0,181	0,051
Fe, mg/l	3,89	1,93	1,378
Sr, mg/l	6,0	5,5	41,34
SiO ₂ , mg/l	42,73	35,78	11,63



Fig. 4.1. Technological scheme of a pilot geothermal water desalination installation (based on Veolia Water Solution&Technoligies 2009)

Inicjacja procesu płukania, a także jego realizacja przebiegają automatycznie i w sposób całkowicie samoczynny.

Przefiltrowana z większych zanieczyszczeń i odżelaziona woda zasilała moduł ultrafiltracyjny. Membrany ultrafiltracyjne mają za zadanie usunięcie z wody mikrozawiesin, które limitują zastosowanie tej wody jako źródła zasilania stacji odwróconej osmozy. Zastosowano membrany UF o średnicy 8", wielkości porów 0,03 µm, przepływie out-in produkcji DOW Chemical. Za stacją UF zamontowano zbiornik pośredni o pojemności 2 m³, z którego część wody wykorzystywana jest do przepłukiwania membran UF (rys. 4.1). Oprócz wody w płukaniu wstecznym membran ultrafiltracyjnych wykorzystywany jest również kwas solny i ług sodowy dostarczany za pośrednictwem samodzielnych pomp dozujących. Wszystkie procesy związane z eksploatacją modułu UF realizowane były samoczynnie. Poczatkowo, w celach testowych, dla ochrony membran przed skalingiem, przed podaniem wody na membrany RO do wody dozowany był antyskalant. Ze względu na stosunkowo wysoką zawartość boru (ok. 10 mg/l w wodzie z ujęcia Bańska IG-1), układ został wyposażony w system dwustopniowego odsalania na membranach RO pracujących w układzie szeregowym oraz zestaw do korekty pH pierwszego permeatu (rys. 4.1). Stacja odwróconej osmozy wyposażona została w membrany DOW FILMTEC BW30HR-440i: poliamidowe, cienkowarstwowe, membrany kompozytowe. Specyfikacja producenta określa maksymalną temperaturę nadawy poniżej 45°C, maksymalne ciśnienie 4,1 MPa, zakres pH od 2 to 11 i maksymalny SDI na poziomie 5. Minimalny stopień usunięcia soli 99,4%, krzemionki (SiO₂) około 99,9%, boru 83% pod ciśnieniem 1,55 MPa, temperaturze wody 25°C i pH = 8. Dwie odrębne jednostki RO pracowały w układzie szeregowym. Permeat z pierwszego stopnia RO po poddaniu go ochronie antyskalingowej i podniesieniu pH zasilał drugą stację odwróconej osmozy.

Po poddaniu wody kolejnym procesom: mineralizacji, polegającej na filtracji wody przez warstwę złoża dolomitowego w celu podniesienia twardości ogólnej wody "wyjałowionej" na module osmotycznym i sterylizacji bakteriologicznej promieniami UV cykl technologiczny oczyszczania wody geotermalnej ulegał zakończeniu (Tomaszewska 2014).

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, tj. ciśnienie, temperatura i przewodność elektrolityczna właściwa. Instalacja za każdym urządzeniem technologicznym została wyposażona w specjalne króćce przystosowane do poboru próbek wód i koncentratu do fizykochemicznych badań laboratoryjnych.

4.2.3. Procedura uzdatniania wód

Odwiert geotermalny Bańska IG-1 znajduje się na terenie Laboratorium Geotermalnego IGSMiE PAN, dzięki temu możliwe było realizowanie badań z wykorzystaniem tej wody *in situ*, w skali półtechnicznej, w fazie pilotowej – przez okres niespełna jednego roku. Ochło-

dzona woda doprowadzona została do instalacji odsalania szczelnym rurociągiem, zachowując swój redukcyjny charakter. Napowietrzenie wody następowało dopiero w systemie odżelaziania. Wykorzystanie artezyjskiego ciśnienia złożowego wody eksploatowanej otworem Bańska IG-1 w procesie odżelaziania i ultrafiltracji wyeliminowało w tym przypadku konieczność stosowania pomp obiegowych, co ograniczyło konsumpcję mocy elektrycznej o około 0,7–0,9 kW.

W przypadku realizacji badań wód z ujęć: Uniejów PIG/AGH-2 i Rabka IG-2, cysternę z wodą pobraną wprost w głowicy otworu geotermalnego, podłączono do utworzonego systemu schłodzenia wody i na tej samej zasadnie jak wodę z otworu Bańska IG-1, szczelnym rurociągiem, doprowadzono do instalacji odsalania. Celem pilotowych badań, uzdatniania wód geotermalnych było określenie:

- efektywności odsalania badanych wód,
- stopnia retencji kluczowych składników wody, przy stałym niskim ciśnieniu operacyjnym (ok. 1,1 MPa)
- jakości wody w szerokim zakresie analitycznym, obejmującym wskaźniki jakości uwarunkowane wymaganiami dla wód przeznaczonych do spożycia.

W wodzie geotermalnej (nadawie) i oczyszczonej technikami membranowymi (w permeacie) oznaczono przewodność elektrolityczną właściwą i stężenia makro i mikroelementów, a w oparciu o otrzymane wyniki obliczono ich współczynniki retencji (R, %), według wzoru (3.1) (rozdz. 3).

Stopień absorpcji mikroelementów na strukturze membran (A, %) określono z wykorzystaniem następującego wzoru:

$$A = 100\% - S$$
(4.1)

$$S = \left(\frac{C_{r} \cdot V_{r} + C_{p} \cdot V_{p}}{C_{f} \cdot V_{f}}\right) \cdot 100$$
(4.2)

gdzie:

- V objętość (l),
- C stężenie (mg/l),
- r retentat,
- p permeat,
- f nadawa.

4.2.4. Metodyka analiz fizykochemicznych, radiologicznych i bakteriologicznych

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.

Próbki wody w procesie uzdatniania pobierano ze specjalnych króćców do poboru próbek wód. Możliwe było w ten sposób ustalenie składu chemicznego wody zasilającej instalację oraz wody po kolejnych etapach jej oczyszczania. Podczas odsalania wód geotermalnych z odwiertu Bańska IG-1, próbki wody do badań pobierano średnio co dwa-trzy tygodnie. Natomiast podczas odsalania wody z ujęć Uniejów PIG/AGH-2 i Rabka IG-2 pobrano kilka serii próbek z kolejnych etapów odsalania. Próbki utrwalone i schłodzone transportowano do laboratoriów analitycznych.

Oznaczenia składników nieorganicznych wykonano w laboratorium akredytowanym Katedry Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej Wydziału Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie (PCA-AB 1050), metodą spektroskopii masowej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS). Zakres analiz obejmował następujące wskaźniki: sód, potas, lit, beryl, wapń, magnez, bar, stront, żelazo, mangan, srebro, cynk, miedź, nikiel, kobalt, ołów, rtęć, kadm, selen, antymon, glin, chrom, molibden, wanad, cyrkon, tytan, arsen, tal, wolfram, bromki, jodki, siarczany, fosforany, krzemionkę i bor. Stężenie jonów chlorkowych oraz zasadowość wody określono metodą miareczkową, zgodnie z akredytowanymi procedurami badawczymi.

Badania na zawartość jonów fluorkowych, azotynów, azotanów oraz cyjanków wolnych zrealizowano akredytowanymi metodami badawczymi w Laboratorium Wojewódzkiego Inspektoratu Ochrony Środowiska w Krakowie (PCA-AB 176). W tym samym laboratorium wykonano oznaczenia wskaźników organicznych, w tym: dibenzo(a,h)antracenu, 1,2-dichloroetanu, benzo(b)fluorantenu benzo(k)fluorantenu, trichloroeylenu, indeno(1,2,3-cd)piranu, fluorantenu, tetrachloroetylenu, antracenu, benzo(a)piranu, trichlorometanu (chloroform), benzo(g,h,i)terylenu, naftalenu, bromoformu, benzo(a)antracenu, piranu, benzenu, chryzenu, acenaftalenu, fluorenu, fenantrenu, ogólnego węgla organicznego.

Badania mikrobiologiczne wody odsolonej (permeatu) zrealizowano w laboratorium akredytowanym Powiatowej Stacji Sanitarno-Epidemiologicznej w Nowym Targu (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 alfa i beta promieniotwórczych oraz stężenia izotopów uranu i radu (²³⁸U, ²³⁴U, ²²⁶Ra, ²²⁸Ra) oraz trytu 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 740l" i alfa/beta z ciekłym scyntylatorem Wallac Guardian 1414 Liquid Scintillation Counter.

4.2.5. Metodyka prognozy foulingu i skalingu membran

Podstawowym badaniem dla oceny foulingu substancjami koloidalnymi obecnymi w wodzie był test Silt Density Index (SDI). Test SDI jest oparty na pomiarze szybkości, przy której filtr membranowy o wielkości porów 0,45 µm staje się nieprzepuszczalny dla badanej wody pod stałym ciśnieniem 210 kPa. Szczegółowy opis zasad stosowania testu opisano w rozdziale 2.2.2. Pomiar SDI przeprowadzono mierząc czas t_1 potrzebny do zebrania pierwszych 500 cm³ filtratu oraz czas t_2 potrzebny do zebrania następnych 500 cm³ filtratu, przy czym pomiar następny rozpoczęto po 15 minutach (t) od rozpoczęcia poprzedniego pomiaru. Wskaźnik SDI oblicza się według wzoru (2.6).

Stan równowagi wody względem węglanu wapnia obliczono wykorzystując indeks saturacji, dla wód niskozmineralizowanych: Langeliera (LSI) oraz Ryznara (RSI), a dla słonych wskaźnik Stiffa i Davisa (Stiff-Davis Index, S&DI) (Prisyazhniuk 2007; Tomaszewska 2014).

LSI i RSI są to teoretyczne modele umożliwiające ocenę stanu równowagi wody względem CaCO₃. Podstawą obliczeń jest założenie, że jeśli zawartość węglanu wapnia przekracza stan równowagi roztworu, istnieje tendencja do skalingu.

Indeks Langeliera obliczany jest przy uwzględnieniu różnicy pomiędzy odczynem pH obliczonym na podstawie danych z analizy wody (pHs), a odczynem pH pomierzonym (pH).

$$LSI = pH - pH_s \tag{4.3}$$

Jeśli LSI < 0 woda może być korozyjna dla stali,

LSI = 0 woda ma charakter neutralny i nie powinna oddziaływać korozyjnie na stal, nie powinny z niej również wytrącać się osady, jakkolwiek biorąc pod uwagę możliwe błędy oznaczeń analitycznych, błędy wynikające z zaokrąglania "danych" wartość równowagi dla LSI w tym przypadku określana jest przedziałem od -0,4 do +0,4.

LSI > 0 z wody mogą wytrącać się osady.

W celu wykonania obliczeń Indeksu Langeliera konieczna jest znajomość zasadowości wody, twardości węglanowej, mineralizacji ogólnej (TDS) i pomierzonej wartości pH.

$$pH_s = (9,3 + A + B) - (C + D)$$
(4.4)

gdzie:

$$\begin{split} A &= [\log TDS - 1]/10, \\ B &= -13,12 \times \log T + 34,55, \\ C &= \log [Ca^{2+}] - 0,4, \\ D &= \log [zasadowość], \\ TDS w mg/l, \\ T - temperatura w K, Ca^{2+} w mg/l, zasadowość w mgCaCO_3/l. \end{split}$$

W ocenie skalingu wykorzystano również Indeks stabilności Ryznara:

$$RSI = 2pH_s - pH \tag{4.5}$$

gdzie pH_s, pH to wartości aktywności jonów wodorowych w nasyconym roztworze węglanu wapniowego i w wodzie poddanej analizie.
Jeśli:

- RSI < 6 istnieje tendencja do skalingu, ta tendencja rośnie ze zmniejszaniem wartości RSI,
- RSI > 7 węglan wapnia może wytrącać się z wody ale w niewielkich ilościach, co nie zabezpiecza instalacji przed korozją,
- RSI > 8 wraz ze wzrostem wartości RSI rośnie korozyjny charakter wody.

S&DI opiera się na wykorzystaniu iloczynu rozpuszczalności. Metoda z powodzeniem jest stosowana w przedziale temperatur od 0 do 100°C i przy sile jonowej wody od 0 do 4. W obliczeniach, poza stężeniem Ca, mineralizacją, zasadowością, odczynem pH, temperaturą (wskaźniki wymagane w obliczeniach indeksu Langeliera LSI lub Ryznara RSI) uwzględnia się molowe stężenie jonów głównych, a w szczególności: Ca, Mg, Na, K, HCO₃, SO₄ i Cl.

Wzór określający indeks S&DI jest taki sam jak w przypadku indeksu Langeliera:

$$S\&DI = pH - pHs$$
(4.6)

Jednakże stała rozpuszczalności dla prognozowania odczynu roztworu nasyconego (pH_s) została zmodyfikowana eksperymentalnie (Prisyazhniuk 2007):

$$pH_{s} = p[Ca^{2+}] + p[HCO_{3^{-}}] + K$$
(4.7)

gdzie K jest funkcją siły jonowej i temperatury, do określenia których wykorzystywany jest wykres Stiffa-Davisa.

Stan nasycenia wód (saturation index, SI) określono również z wykorzystaniem programu Phreeqc Interactive 2.17.4799 (PHREEQCI) i bazy minerałów: phreeqc i wateq4f (Parkhurst i Appelo 1999). Przy określaniu indeksu saturacji roztworu wodnego wykorzystywane są wartości aktywności rozpuszczonych w roztworze specjacji: jonów prostych, par jonowych i związków kompleksowych. Ogólna formuła obliczeń dla dowolnego minerału k ma postać:

$$SI = \log\left(\frac{Q}{K}\right)_{k} = \log Q_{k} - \log K_{k}$$
(4.8)

gdzie:

- SI wskaźnik nasycenia roztworu w minerał k,
- Q iloczyn jonowy rzeczywistych stężeń składników wody mogących wchodzić z danym minerałem k w reakcję rozpuszczania/wytrącania,
- K stała równowagi wynikająca z prawa działania mas i/lub iloczynu rozpuszczalności dla danych warunków temperaturowych, w jakich przebiega reakcja między minerałem k i roztworem wodnym.

Jeśli roztwór jest nasycony względem danego minerału (w stanie równowagi) wówczas wartość iloczynu rozpuszczalności jest równa iloczynowi jonowemu wody, a wskaźnik nasycenia roztworu przyjmuje wartość 0 ("stan nasycenia"). Wartości SI większe i mniejsze od 0 dotyczą odpowiednio stanu przesycenia i niedosycenia układu woda – minerał. Przyjmuje się, że w przyrodzie stanowi równowagi termodynamicznej danego minerału i wody odpowiadają wartości SI w zakresie \pm 5% logK, czyli zawierające się w przedziale SI = 0 \pm 0,05 logK. Przesycenie roztworu informuje o tendencji do wytrącania danego minerału z wody, natomiast niedosycenie – o tendencji do rozpuszczania danego minerału i przechodzenia ze skały macierzystej do wody.

4.2.6. Metodyka oceny foulingu i skalingu membran

Mikroskopowe badania membran przeprowadzono po zakończeniu cyklu badań w dwóch jednostkach badawczych:

- Akademii Górniczo-Hutniczej, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska;
- Politechnice Lubelskiej, Wydział Inżynierii Budowlanej i Sanitarnej.

Badania miały na celu rozpoznanie składu mineralnego osadów powstałych na powierzchni membrany.

W Akademii Górniczo-Hutniczej do oceny morfologii osadów wtórnych wykorzystano mikroskopię cyfrową – mikroskop Interplay produkcji amerykańskiej oraz mikroskopie skaningową – Jeol 540 produkcji japońskiej. Podczas badań skaningowych wykonano także analizy chemiczne obserwowanych minerałów strąconych na filtrze. Analizy te wykonano metodą DSX.

W Politechnice Lubelskiej skład mineralny produktów reakcji został określony za pomocą rentgenowskiej dyfrakcji proszkowej (XRD) z wykorzystaniem dyfraktometru Philips X'Pert APD (z goniometrem 3020 PW), lampą Cu i grafitowym monochromatorem. Analizę przeprowadzono w zakresie kątowym 5–60 20. Do przetwarzania danych dyfrakcyjnych wykorzystano oprogramowanie Philips X'Pert i ClayLab ver. 1,0. Identyfikację faz mineralnych oparto na PCPDFWIN 1,30 bazie sformalizowanej przez JCPDS-ICDD. Morfologia i skład chemiczny głównych składników mineralnych zostały wyznaczone za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego (SEM), FEI Qanta 250 FEG, wyposażonego dodatkowo w system analizy składu chemicznego w oparciu o rozpraszanie dyspersji energii – EDS EDAX.

4.3. Wstępne doświadczenia związane z odsalaniem wód geotermalnych

W pierwszej kolejności odsalaniu poddane zostały wody wydobywane otworem Bańska IG-1, znajdującym się na terenie Laboratorium Geotermalnego IGSMiE PAN (rys. 4.2.).

O lokalizacji badań pilotażowych zdecydowało usytuowanie odwiertu na terenie Laboratorium Geotermalnego, ale również stosunkowo niska mineralizacja wody eksploatowanej otworem Bańska IG-1 (2,1–2,7 g/l), duże zasoby eksploatacyjne ujęcia (120 m³/h) oraz deficyt wód zwykłych w okolicy odwiertu (miejscowości Bańska Niżna, Szaflary). Wydajność ujęć wód płytkich horyzontów hydrogeologicznych pozwala tutaj dostarczyć wodę do zaledwie 20% obiektów, to jest około 500 budynków (Tomaszewska 2014).

Odwiert Bańska IG-1 wchodzi w skład obiegu ciepłowniczego, obsługiwanego przez głównego operatora systemu geotermalnego na Podhalu – firmę PEC Geotermia Podhalańska SA Geotermalna sieć ciepłownicza zaopatruje w ciepło, do centralnego ogrzewania i produkcji ciepłej wody użytkowej indywidualne budynki mieszkalne, bloki mieszkalne i obiekty użyteczności publicznej. Więcej informacji na temat działalności PEC Geotermia Podhalańska SA przedstawiono w rozdziale 1.

W okresie realizacji pilotowych testów uzdatniania wód woda geotermalna po schłodzeniu na wymiennikach ciepła, zwykle do temperatury 50°C, była w około 50% zatłaczana z powrotem do górotworu otworem chłonnym, a nadmiar zrzucany do pobliskiej rzeki



Rys. 4.2. Głowica otworu Bańska IG-1 na tle budynku głównego Laboratorium Geotermalnego w Bańskiej Niżnej

Fig. 4.2. The Bańska IG-1 borehole on the background of the main building of the Geothermal Laboratory in Bańska Niżna

(na podstawie pozwolenia wodnoprawnego). Uznano, że efektywne wykorzystanie energii cieplnej zakumulowanej w wydobywanych wodach i kompleksowe wykorzystanie schłodzonych wód m.in. do celów spożywczych i technologicznych pozwoliłoby na zoptymalizowanie gospodarki wodami geotermalnymi i poprawy bilansu wodami zwykłymi w analizowanym regionie.

Zgodnie z wymaganiami technicznymi systemu odsalania (rys. 4.1) temperatura wody zasilającej instalację nie mogła przekroczyć 35°C. Szczególnie wrażliwe na oddziaływanie wysokiej temperatury są stacja odżelaziania, membrany ultrafiltracyjne i membrany odwróconej osmozy. Przekroczenie temperatury progowej mogło spowodować nieodwracalne uszkodzenie elementów hydraulicznych urządzeń technologicznych systemu oczyszczania wody i wykluczyć możliwość dalszej pracy całej instalacji pilotażowej. Efektywne schłodzenie wody geotermalnej ma w tym przypadku decydujące znaczenie determinujące pracę całej instalacji i wymagało zastosowania dodatkowych rozwiązań dla obniżenia temperatury wody zasilającej system uzdatniania wód.

W celu zabezpieczenia instalacji przed dopływem wody o temperaturze przekraczającej wartość graniczną, na rurociągu wody zasilającej został zamontowany czujnik temperatury sprzężony z zaworem 3-drożnym z siłownikiem elektrycznym. W przypadku przekroczenia wartości krytycznej 37°C nastąpowało automatyczne otwarcie *by-passu*/zamknięcie zasilania instalacji i woda kierowana była przewodem kanalizacyjnym na zewnątrz instalacji z pominięciem wszystkich elementów technologicznych stacji. Ze względów bezpieczeństwa cała instalacja od przyłącza do filtra wstępnego włącznie została wykonana z materiału odpornego na temperaturę do 70°C.

W pierwszym okresie realizacji pilotowych badań uzdatniania wód geotermalnych konieczne było rozwiązanie kilku problemów eksploatacyjnych w sposób istotny rzutujących na wyniki badań.

Zasadniczym problemem było zoptymalizowanie systemu zasilania instalacji w wodę o temperaturze nieprzekraczającej 35°C, stałym natężeniu przepływu 4–5 m³/h i ciśnieniu wody zasilającej 0,3 MPa. Instalacja odsalania zasilana była wodami geotermalnymi o niezmodyfikowanym składzie, cechującymi się naturalną zawartością rozpuszczonych gazów (głównie: dwutlenek węgla, siarkowodór, azot). Zgazowanie wody powodowało pulsacyjny dopływ wody do instalacji oraz utrudnienia w pracy stacji odżelaziania. Konieczne było więc zamontowanie degazatora na zasilaniu instalacji i odgazowanie zbiornika ze złożem katalitycznym odżelaziania.

Jednym z głównych problemów związanych ze stosowaniem odwróconej osmozy jest fouling i skaling membran RO (por. rozdział 2). Dla prognozy foulingu membran substancjami koloidalnymi przeprowadzono test Slit Density Index (SDI). Badania wykonano kilkukrotnie, dla wody surowej oraz wody wstępnie uzdatnionej, po procesie odżelaziania i ultrafiltracji. W wodzie surowej SDI wahało się w zakresie 4,56–5,0. Zastosowany układ wstępnego uzdatniania pozwolił na obniżenie wskaźnika SDI, do poziomu 2,0–2,8, średnio 2,4, co jednocześnie spełniło wymagania producenta membran BWRO (SD < 5). Pozytywnie zweryfikowane zostały również wstępne założenia, wypracowane na etapie koncepcji pilotowej instalacji odsalania wód geotermalnych zakładające, że za modułem ultrafiltracyjnym wskaźnik SDI będzie się kształtował na poziomie < 3. Prognozę skalingu membran w związku z odsalaniem wód termalnych z ujęć Bańska IG-1 i Uniejów PIG/AGH-2, przeprowadzono na wstępnym etapie doboru systemu odsalania i zweryfikowano w trakcie przebiegu badań. Stan równowagi wody względem węglanu wapnia obliczono wykorzystując indeks saturacji Langeliera (LSI) oraz Ryznara (RSI). Dla odgazowanej wody z odwiertu Bańska IG-1 obliczenia wykazały:

- LSI = 0,029-0,38 co oznacza że woda jest przesycona względem węglanu wapnia (CaCO₃) i może następować wytrącanie osadów na membranach. Niewielka tendencja do skalingu i korozji;
- RSI = 6,39–7,3 woda wykazuje agresywność, co może skutkować korozją.
- A dla wody z ujęcia Uniejów PIG/AGH-2:
- LSI = -0,10 woda jest w stanie równowagi względem węglanu wapnia (CaCO₃);
- RSI = 8,0 woda wykazuje agresywność, jest silnie korozyjna.

Indeksy RSI I LSI lepiej prognozują skaling niż korozję. Wynika to z faktu, iż obie metody bazują na stanie równowagi względem węglanu wapnia. Podstawą obliczeń jest założenie, że jeśli zawartość węglanu wapnia przekracza stan równowagi roztworu, istnieje tendencja do skalingu.

Dla wody z ujęcia Rabka IG-1 zastosowano obliczenia z wykorzystaniem testu S&DI z uwagi na wyższą siłę jonową wody. Wyniki obliczeń wykazały, że woda jest w stanie bliskim równowagi (S&DI = -0,101), co nie powinno determinować wytrącania osadów wtórnych na membranie.

Dla prognozy możliwości wytrącania na membranach substancji mineralnych wykonano również obliczenia stanu równowagi termodynamicznej przy wykorzystaniu programu PHREEQCI. W wyniku obliczeń przeprowadzonych dla wody z ujęcia Bańska IG-1, w temperaturze 30°C i neutralnym odczynie stwierdzono możliwość wytrącania na membranach RO: aragonitu, barytu, kalcytu, chalcedonu, dolomitu, hydroksyapatytu i kwarcu. Mając powyższe na uwadze, zdecydowano o przeprowadzeniu próbnych testów z antyskalantem, Hydrex 4109 substancją kompleksującą jony dwuwartościowe. Antyskalant dozowano przed podaniem wody na membrany RO-1 i RO-2. Dawka antyskalanta dobrana została teoretycznie w odniesieniu do kilku parametrów, temperatury i pH wody zasilającej membrany oraz jej składu chemicznego. Jednak już kilkugodzinna ciągła praca instalacji doprowadziła do spadku wydajności RO i konieczności regeneracji membran. Wyniki testu potwierdziły efekty badań laboratoryjnych (por. rozdział 3), które wykazały, że w odniesieniu do wód geotermalnych stosowanie antyskalanta może powodować powstawanie osadów na membranach. Aby zapobiec wytrącaniu osadów na membranach RO-1, zdecydowano o dozowaniu do nadawy rozcieńczonego kwasu solnego. Teoretyczna dawka kwasu solnego, w przeliczeniu na 1 val twardości węglanowej w 1 m³ wody wynosi 36,5 g HCl i dobrana została przy uwzględnieniu temperatury wody. Celem buforowania roztworu, twardość węglanowa wody dekarbonizowanej nie powinna przekraczać 0,5-0,8 val/m³. W dalszych badaniach kontrolowano bieżące nastawienia pompek dozujacych i odczyn pH wody zasilajacej RO-1, tak by odczyn wody nie był wyższy od 5,5. Modelowanie stanu termodynamicznego wstępnie uzdatnionej wody (po odżelazianiu i UF) oraz modyfikacji pH do około 5,5 wykazało, że nadal istnieje tendencja do wytrącania na powierzchni membrany minerałów krzemionkowych oraz trudno rozpuszczalnego barytu, brak jest natomiast tendencji do wytrącania minerałów węglanowych. Zakwaszenie wody spowodowało jednocześnie obniżenie indeksu saturacji dla barytu, chalcedonu i kwarcu. Korekta pH do około 10, przed drugim stopniem odwróconej osmozy wykazała możliwość wytrącania aragonitu, kalcytu i dolomitu, jednakże skala tego procesu nie mogła być znacząca, gdyż woda podawana na RO-2 posiadała niewielkie stężenie wapnia, magnezu i węglanów.

4.4. Efektywność odsalania

W odniesieniu do każdej badanej wody, w pierwszej kolejności wykonano testy stopnia retencji boru w funkcji pH nadawy. Do odsalania wód geotermalnych w instalacji pilotowej zastosowano membrany DOW FILMTEC BW30HR-440i, zbudowane z kompozytu, o podwyższonej retencji boru.

Bor jest pierwiastkiem niemetalicznym o liczbie atomowej 5 i masie atomowej 10,81, występuje na 3 stopniu utlenienia. Pod względem chemicznym bor, podobnie jak krzem i węgiel wykazuje skłonność do tworzenia wiązań kowalencyjnych. Jednak w odróżnieniu od nich posiada o jeden elektron walencyjny mniej w stosunku do liczby walencyjnych orbitali. Ten "niedobór elektronów" wpływa zasadniczo na przebieg procesów chemicznych przy udziale boru. Bor jest pierwiastkiem małym i bardzo ruchliwym o wyraźnej kontrastowości migracji związanej z odczynem wody (Tomaszewska i Bodzek 2013a). Przeprowadzone modelowanie stanu termodynamicznego badanych wód geotermalnych pokazało, że przy obojętnym pH wody bor występuje w 98% w postaci niezdysocjowanego kwasu borowego H₃BO₃^o (lub B(OH)₃). Pozostałe 2% to jon metaborowy H₂BO₃⁻ oraz poliborany fluoru; BF(OH)₃⁻, BF₂(OH)₂⁻, BF₃OH⁻ oraz BF₄⁻. Po modyfikacji odczynu pH do lekko kwaśnego (5,5) kwas borowy to dominująca forma występowania boru w wodzie (99,98%). Natomiast przy pH powyżej 10 główną formą migracji boru (95,53%) jest anion metaborowy H₂BO₃⁻. Z uwagi na powyższe zależności dla zoptymalizowania procesu usuwania boru z wody przeprowadzony został test własności separacyjnych membrany przy stałym ciśnieniu 11 bar i zmiennym odczynie nadawy, w zakresie od 8 do 11 (Tomaszewska i Bodzek 2013a).

Przy kwaśnym odczynie nadawy (pH = 5,5 przed RO-1) zaobserwowano zależność współczynnika retencji od stężenia boru w nadawie. Najwyższy stopień retencji boru 56%, uzyskano dla wody z ujęcia Uniejów PIG/AGH-2. Stężenie boru w nadawie wynosiło 2,53 mg/l, a w permeacie po RO-1 uzyskano zawartość nieco powyżej granicznej wartości dla wód przeznaczonych do spożycia (1 mg/l). Współczynnik retencji boru przy pH = 5,5 nadawy dla wody z ujęcia Bańska IG-1 wyniósł 48%, a stężenie boru w wodzie obniżone zostało z 8,98 do 4,51 mg/l. Najsłabsze efekty uzyskano dla wody z ujęcia Rabka IG-2. Współczynnik retencji wyniósł tylko 12%.

Korzystne współczynniki retencji 96 i 97% uzyskano odpowiednio przy pH równym 10 i 11 zarówno dla wody z odwiertu Bańska IG-1 i Uniejów PIG/AGH-2.

Wyniki przeprowadzonych testów zdecydowały, iż odsalanie realizowano przy lekko kwaśnym odczynie wody zasilającej membrany RO-1 (pH = 5,5) i zasadowym odczynie nadawy, po RO-1, zasilającej membranę RO-2 (pH = 10). W trakcie realizacji pilotowych testów uzdatniania wód geotermalnych wykonano badania fizykochemiczne wód geotermalnych "surowych" zasilających instalację oraz wody po kolejnych stopniach odsalania. Wyniki analiz pozwoliły na ocenę sprawności systemu w zakresie uzdatniania wstępnego i właściwego oraz ocenę możliwości wykorzystania odsolonych wód dla spożycia. W trakcie uzdatniania wody z otworów Bańska IG-1 skład chemiczny permeatu (wody odsolonej) uzyskanego po RO-1 zasadniczo spełniał wymagania stawiane wodom przeznaczonym do spożycia, jednak poza stężeniem boru, które przy pH = 5,5 obniżone zostało z 8,98 do 4,51 mg/l, współczynnik retencji wyniósł 48%. Współczynnik retencji dla mineralizacji wyniósł 93%, a dla krzemionki (SiO₂) 94%. Przy pH = 10 wody zasilającej RO-2 retencja boru wyniosła 97% (tab. 4.2). Uzyskano również wysoki stopień retencji dla innych wskaźników, m.in. dla chlorków 97% po RO-1 i 99% po RO-2, natomiast dla siarczanów 99% już po RO-1 (tab. 4.2).

Współczynniki retencji kluczowych składników wody z otworu Uniejów PIG/AGH-2 po RO-1 były generalnie niższe niż w przypadku badanej wody z otworu Bańska IG-1, ale wystarczające w odniesieniu do wymogów stawianych wodom przeznaczonym do spożycia. Mikroelementem, którego retencja w tym zakresie nie osiągnęła celu, również był jon boru. Choć jego stężenie w nadawie było stosunkowo niewielkie (2,53 mg/l), to w permeacie po RO-1 uzyskano zawartość boru nieco powyżej granicznej wartości dla wód przeznaczonych do spożycia (1 mg/l). Uwzględniając wytyczne WHO z 2011 r. sugerujące dopuszczalne stężenie boru w wodach na poziomie 2,4 mg/l, jednostopniowy niskociśnieniowy system UF-RO odsalania wód o mineralizacji do około 7 g/l byłby wystarczającym dla osiągnięcia korzystnych parametrów wody do spożycia (Tomaszewska i Bodzek 2013a).

Korzystne parametry w trakcie realizacji pilotowych badań uzdatniania wód geotermalnych, z wykorzystaniem niskociśnieniowych modułów membranowych, uzyskano dla wód o mineralizacji do około 7 g/l i zawartości boru do około 10 mg/l. Współczynniki retencji kluczowych wskaźników jakości wody po pierwszym i drugim stopniu odwróconej osmozy dla wskazanej mineralizacji wyniosły:

- ✤ po RO-1: mineralizacja 91–93%, Na 92–93%, Cl 94–97%, SO₄ 99%, As 95%, Cr 99%, Al 99%, Fe 87–99%, Sr 90–99%, Si 81–94%;
- ✤ po RO-2: mineralizacja 93–96%, Na 91–93%, Cl 99%, SO₄ 99%, As 96%, Cr 99%, Al 99%, Fe 98–99%, Sr 96–99%, Si 99%.

Uznano, że ze względu na wysoką twardość węglanową obserwowaną w wodach konieczna jest ochrona antyskalingowa poprzez dokonanie korekty odczynu wody (nadawy) do kwaśnego przed RO-1. Osiągnięcie wysokiej retencji boru, na poziomie nawet 97%, wymagało zastosowania dwóch stopni RO połączonych szeregowo, z korektą odczynu nadawy przed RO-2 do 10. Mając na względzie wytyczne WHO i możliwą ich implementację do prawa UE i regulacji krajowych, obniżenie zawartości boru z około 10 mg/l do stężenia 2,4 mg/l byłoby możliwe przy pH = 8 lub w systemie jednostopniowym, przy zawartości boru w nadawie do 4,5 mg/l, czyli zbliżonej do stężeń obserwowanych w wodach morskich.

Tabela 4.2. Współczynniki retencji składników chemicznych po RO-1 (uwzględniając system odżelaziania i ultrafiltracji) i RO-2 względem stężenia w nadawie

> Table 4.2. Retention coefficients of chemical components after RO-1 (including the iron-removal and ultrafiltration system) and RO-2 relative to the concentration in the feedwater

Malasénila	Bańska IG-1 Uniejów PIG/AGH-2		Rabka IG-2
W SKAZIIIK		RO-1/RO-2 [%]	
Mineralizacja	93/96	91/96	33/89
Twardość ogólna	99/100	88/100	30/92
Twardość węglanowa	99/100	68/100	86/92
Przewodność	90/88	92/83	26/87
Na	92/91	93/93	32/94
K	91/98	81/94	24/90
Ca	95/99	88/99	20/90
Mg	99/99	88/99	42/95
Cl	97/99	94/99	27/90
SO ₄	99/99	99/99	_
As	95/96	-	77/94
В	48/97	56/94	12/66
Cr	99/99	89/99	59/87
Cd	_	_	_
Ni	88/93	_	99/99
РЬ	99/99	_	_
Hg	_	_	_
Al	99/99	99/99	59/59
Mn	99/99	58/99	25/75
Fe	99/99	87/98	97/99
Sr	99/99	90/96	63/98
SiO ₂	94/99	81/99	0/84

"–" – Zawartość wskaźnika w nadawie i permeacie poniżej granicy oznaczalności aparatury analitycznej.

4.5. Charakterystyka fizykochemiczna, mikrobiologiczna i radiologiczna permeatu

W tabeli 4.3 przedstawiono zestawienie porównawcze wybranych wskaźników wód geotermalnych, uzyskane po drugim stopniu odwróconej osmozy (RO-2) w nawiązaniu do wytycznych dla wód przeznaczonych do spożycia. Pogrubionym drukiem zaznaczono wartości ponadnormatywne. Nie weryfikowano odczynu pH, twardości ogólnej oraz zawartości magnezu, gdyż korektę wymienionych wskaźników uzyskano w systemie mineralizacji wtórnej. W tabeli 4.4 przedstawiono natomiast szczegółowe wyniki analiz uzyskane w trakcie badań wody z otworu Bańska IG-1, w tabeli 4.5. dla wody z otworu Uniejów PIG/AGH-2 i w tabeli 4.6 dla wody z otworu Rabka IG-2.

Tabela 4.3. Zestawienie właściwości fizycznych i składu chemicznego odsolonych wód geotermalnych (po odżelaziaczu, UF, RO-1 i RO-2)

Wskaźnik	Bańska IG-1	Uniejów PIG/AGH-2	Rabka IG-2	Dopuszczalna zawartość według RMZ (2017)
Mineralizacja, mg/l	181,5	291,6	2588,0	_
рН	9,87	9,5	10,28	6,5–9,5
Twardość ogólna, mg CaCO ₃ /l	0	0,6	25,6	60–500
Twardość węglanowa, mg CaCO ₃ /l	0	0,6	25,6	_
Przewodność, mS/cm	0,417	1,887	4,500	2500
Na, mg/l	40,88	151,8	575,1	200
K, mg/l	0,83	1,76	8,19	_
Ca, mg/l	<10	0,241	7,11	_
Mg, mg/l	<0,1	<0,1	1,905	30-125
Cl, mg/l	7,6	11,2	1294,0	250
SO ₄ , mg/l	6,4	<3,0	<3	250
As, mg/l	0,001	<0,005	0,006	0,010
B, mg/l	0,24	0,159	32,98	1,0
Cr, mg/l	<0,005	<0,005	0,095	0,050
Cd, mg/l	<0,005	<0,0005	<0,0005	0,005
Ni, mg/l	<0,001	<0,005	<0,005	0,020

Table 4.3. List of physical properties and chemical composition of treated geothermal waters (after iron-removing, UF, RO-1 and RO-2)

Tabela 4.3. cd.

Wskaźnik	Bańska IG-1	Uniejów PIG/AGH-2	Rabka IG-2	Dopuszczalna zawartość według RMZ (2017)
Pb, mg/l	0,0005	<0,0005	<0,0005	0,010
Hg, mg/l	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,001
Al, mg/l	0,005	<0,01	0,02	0,200
Mn, mg/l	<0,003	<0,005	0,013	0,050
Fe, mg/l	0,013	0,03	0,037	0,200
Sr, mg/l	0,006	<0,2	0,907	_
SiO ₂ , mg/l	0,198	0,31	2,15	_

Table 4.3. cont.

Tabela 4.4. Szczegółowe wyniki analiz fizykochemicznych wody z otworu Bańska IG-1 oraz wody po kolejnych stopniach odsalania

Wskaźnik	Bańska IG-1	Po UF Po RO-1		Po RO-2	Dopuszczalna zawartość według RMZ (2017)
Mineralizacja, mg/l	2151,0-2700,0	2079,0-2632,0	221,0-271,0	200,9-446,4	-
Twardość ogólna, mg CaCO ₃ /l	556,3-660,7	540,0-724,2	1,4-26,4	0	60-500
Twardość węglanowa, mg CaCO ₃ /l	179,5-204,1	217,2-297,5	0-3,1	0	-
Przewodność, mS/cm	3,39–3,57	3,38-3,56	0,1-0,256	0,029-0,108	2,500
SiO ₂ , mg/l	33,86-67,87	31,11-65,9	0,4-3,4	0-0,2	-
Na, mg/l	415,1-543,1	401,8-542,9	7,01-38,84	5,23-27,31	200
K, mg/l	37,44-52,58	36,49-50,93	0,68-4,33	<0,2-1,81	-
Li, mg/l	0,868-1,327	0,805-1,262	0,006-0,084	<0,005-0,033	-
Be, mg/l	<0,0005-0,0011	<0,0005-0,0001	<0,0005	<0,0005	-
Ca, mg/l	168,70-198,80	164,1-198,6	0,7-10	<0,10	-
Mg, mg/l	32,89-41,69	31,74-41,03	0,06-0,67	<0,10	30-125
Ba, mg/l	0,037-0,125	0,001-0,121	<0,0005	<0,0005	-
Sr, mg/l	4,74-9,30	4,74-6,0	0,025-0,066	<0,0003-0,006	-
Fe, mg/l	0,02-4,85	0,002-0,013	0,009-0,0013	<0,001	0,200
Mn, mg/l	<0,005-0,12	0,002-0,05	<0,001-0,003	<0,001	0,050

Table 4.4. Detailed results of physical and chemical analysis of water from the Bańska IG-1 well and water after successive desalination stages

Tabela 4.4. cd.

Table 4.4. cont.

Wskaźnik	Bańska IG-1	Po UF Po RO-1		Po RO-2	Dopuszczalna zawartość według RMZ (2017)
Ag, mg/l	<0,001-0,0066	<0,00002-0,00041	<0,00002-0,00013	<0,0002	0,010
Zn, mg/l	<0,001-0,066	<0,001-0,005	<0,001-0,003	<0,001	-
Cu, mg/l	0,0014-0,017	0,0014-0,005	0,00009-0,00067	0,00055-0,002	2,0
Ni, mg/l	<0,001-0,039	<0,001-0,034	<0,001	<0,001	0,020
Co, mg/l	0,00016-0,002	0,00016-0,00072	0,00001-0,00002	0,00001-0,00002	-
Pb, mg/l	<0,0005-0,0021	<0,0005-0,0020	0,0002–0,00096	0,0001-0,0005	0,010
Hg, mg/l	<0,00002-0,0063	<0,00002-0,00014	<0,00002-0,00013	<0,0002	0,001
Cd, mg/l	<0,00002-0,00018	<0,00002-0,0002	<0,0001	<0,0001	0,005
Se, mg/l	<0,002-0,03	0,001-0,02	0,001-0,002	<0,001-0,001	0,010
Sb, mg/l	0,00023-0,00087	0,0002-0,00019	0,00002-0,00004	<0,0002	0,005
Al, mg/l	<0,01-0,02	<0,005-0,005	<0,005-0,005	<0,005-0,005	0,200
Cr, mg/l	0,0002-0,055	<0,00002-0,042	<0,00002-0,007	<0,00002-0,0016	0,050
Mo, mg/l	<0,0002-0,0024	<0,0002-0,0014	<0,0003	<0,0003	-
V, mg/l	<0,00002-0,005	<0,00002-0,005	<0,00002-0,003	<0,00002-0,00061	-
Zr, mg/l	0,0001-0,0012	0,0001-0,0008	<0,0002-0,0001	<0,0002-0,0001	-
Ti, mg/l	<0,005-0,04	<0,005-0,03	<0,005	<0,005	-
As, mg/l	<0,005-0,03	<0,005-0,019	0,00003-0,009	0,00002-0,00012	0,010
Tl, mg/l	<0,0005-0,0015	<0,0005-0,0012	<0,0001	<0,0001	-
W, mg/l	<0,0003-0,0057	<0,0003	<0,0003	<0,0003	-
F, mg/l	<0,01-2,6	<0,01-2,6	-	0,137	1,5
Cl, mg/l	325,0-556,6	320-556	3,4-78,7	5,8-13,4	250
Br, mg/l	0,36–0,86	0,38-0,86	0,052	<0,004-0,004	0,010
I, mg/l	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	250
HCO3,mg/l	219,0-406,7	265,0-358,0	<0,5-65,5	7–115,3	-
CO ₃ , mg/l	<0,5	<0,5	<0,05	<0,5-42,8	-
NO ₂ , mg/l	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	0,50
NO ₃ , mg/l	<0,5-3,9	<0,5-3,0	<0,5	<0,5	50
PO ₄ , mg/l	0,104-0,353	0,01-0,24	<0,00061-0,4	<0,00061-0,09	-
B, mg/l	6,83-9,45	6,8–9,5	3,65-6,88	0,16-0,44	1,0

Tabela 4.5. Szczegółowe wyniki analiz fizyko-chemicznych wody z otworu Uniejów PIG/AGH-2 oraz wody po kolejnych stopniach odsalania

Wskaźnik	PIG/AGH-2	Po UF	Po RO-1	Po RO-2	Dopuszczalna zawartość według RMZ (2007, 2010)
Mineralizacja, mg/l	6556	5588	561,1	291,6	_
Twardość ogólna, mg CaCO ₃ /l	474,2	429,2	58,1	0,6	60–500
Twardość węglanowa, mg CaCO ₃ /l	184,1	429,2	58,1	0,6	-
Przewodność, mS/cm	10,96	10,57	0,827	1,887	2,500
SiO ₂ , mg/l	35,78	30,27	6,69	0,31	_
Na, mg/l	2297	1858	165,0	151,8	200
K, mg/l	27,19	20,71	5,199	1,76	_
Li, mg/l	0,333	0,204	0,08	0,02	_
Be, mg/l	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	_
Ca, mg/l	146,8	132,6	18,0	0,241	_
Mg, mg/l	26,24	23,9	3,202	<0,1	30-125
Ba, mg/l	0,18	0,18	<0,01	<0,01	_
Sr, mg/l	5,5	5,279	0,577	<0,2	_
Fe, mg/l	1,93	1,505	0,200	0,03	0,200
Mn, mg/l	0,181	0,042	0,050	<0,005	0,050
Ag, mg/l	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,010
Zn, mg/l	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	_
Cu, mg/l	0,002	0,002	0,002	0,002	2,0
Ni, mg/l	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	0,020
Co, mg/l	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	_
Pb, mg/l	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	0,010
Hg, mg/l	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,001
Cd, mg/l	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	0,005
Se, mg/l	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,010
Sb, mg/l	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,005
Al, mg/l	0,01	0,01	<0,01	<0,01	0,200

Table 4.5. Detailed results of physical and chemical analysis of water from the Uniejów PIG/AGH-2 well and water after successive desalination stages

Tabela 4.5. cd.

Wskaźnik	Uniejów PIG/AGH-2	Po UF	Po RO-1	Po RO-2	Dopuszczalna zawartość według RMZ (2007, 2010)
Cr, mg/l	0,044	0,033	0,005	<0,005	0,050
Mo, mg/l	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	_
V, mg/l	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	_
Zr, mg/l	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	_
Ti, mg/l	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	_
As, mg/l	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	0,010
			<u>,</u>		

<0,0005

< 0,01

_

220

_

82,1

< 0,5

< 0,003

<0,5

< 0,0061

1,36

<0,0005

< 0,01

0,078

11,2

<3,0

_

28,3

< 0,003

<0,4

< 0,0061

0,159

< 0,0005

< 0,01

_

3097

92,32

216

< 0,5

< 0,003

< 0,5

0,141

2,5

< 0,0005

< 0,01

0,448

3574

193,7

224,6

< 0,5

< 0,003

< 0,5

0,289

2,53

Tl, mg/l

W, mg/l

F, mg/l

Cl, mg/l

SO₄, mg/l

HCO₃, mg/l

CO₃, mg/l

NO₂, mg/l

NO₃, mg/l

PO₄, mg/l

B, mg/l

Tabla	15	cont
IUNIC	4.0.	COIII.

Wyniki analiz fizykochemicznych, zestawione w tabeli 4.4 i 4.5 potwierdziły wysoką jakość odsolonych wód geotermalnych z ujęć Bańska IG-1 i Uniejów PIG/AGH-2. Nie spełniły tych oczekiwań wody z ujęcia Rabka IG-2 (tab. 4.6). Przekroczenie dopuszczalnych wskaźników stwierdzono w odniesieniu do przewodności elektrolitycznej właściwej (zbyt wysokie zasolenie wody) oraz zawartości sodu, chlorków, chromu i boru. Wyniki analizy przedstawione w tabeli 4.6 potwierdzają wcześniejsze rozważania, przedstawione w rozdziale 2.6.1, że woda geotermalna średniozmineralizowana (ok. 24,4 g/l w przypadku ujęcia Rabka IG-2) powinna być odsalana w układzie dwustopniowym łączącym odwróconą osmozę (wykorzystującą wyższe przedziały ciśnienia transmembranowego około 2,5-3,0 MPa) i destylację MSF z krystalizacją soli lub w systemie trójstopniowym z wykorzystaniem nanofiltracji - odwróconej osmozy - metody destylacyjnej z krystalizacją soli (rys. 2.14 i 2.15).

_

_

1,5

250

250

_

_

0,50

50

_

1,0

Tabela 4.6. Szczegółowe wyniki analiz fizyko-chemicznych wody z otworu Rabka IG-2 oraz wody po kolejnych stopniach odsalania

Table 4.6. Detailed results of physical and chemical analysis of water from the Rabka IG-2
well and water after successive desalination stages

Wskaźnik	Rabka IG-2	Po UF	Po RO-1	Po RO-2	Dopuszczalna zawartość według RMZ (2017)
Mineralizacja, mg/l	24447,0		16404	2588,0	_
Twardość ogólna, mg CaCO ₃ /l	328,2	328	228,9	25,6	60–500
Twardość węglanowa, mg CaCO ₃ /l	328,2	328	47,2	25,6	_
Przewodność, mS/cm	35,500	25,500	26,400	4,500	2,500
SiO ₂ , mg/l	25,63	25,0	13,64	2,15	_
Na, mg/l	9492	9310	6426	575,1	200
K, mg/l	83,10	50,17	63,16	8,19	-
Li, mg/l	-	8,335	8,447	0,524	_
Be, mg/l	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	_
Ca, mg/l	126,24	125,6	56,79	7,11	-
Mg, mg/l	36,56	35,45	21,40	1,905	30-125
Ba, mg/l	1,557	1,550	0,589	0,031	-
Sr, mg/l	41,34	16,56	15,48	0,907	_
Fe, mg/l	1,378	0,03	0,037	0,037	0,200
Mn, mg/l	0,051	0,04	0,038	0,013	0,050
Ag, mg/l	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,010
Zn, mg/l	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	_
Cu, mg/l	0,07	0,06	0,246	0,035	2,0
Ni, mg/l	0,005	<0,005	<0,005	<0,005	0,020
Co, mg/l	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	_
Pb, mg/l	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	0,010
Hg, mg/l	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,001
Cd, mg/l	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	0,005
Se, mg/l	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,010
Sb, mg/l	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,005

Tabela 4.6. cd.

I					
Wskaźnik	Rabka IG-2	Po UF	Po RO-1	Po RO-2	Dopuszczalna zawartość według RMZ (2017)
Al, mg/l	0,049	0,048	0,107	0,02	0,200
Cr, mg/l	0,758	0,750	0,312	0,095	0,050
Mo, mg/l	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	_
V, mg/l	0,243	0,24	0,0101	<0,05	_
Zr, mg/l	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	_
Ti, mg/l	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	_
As, mg/l	0,094	0,079	0,022	0,006	0,010
Tl, mg/l	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	-
W, mg/l	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	-
F, mg/l				0,104	1,5
Cl, mg/l	12815	11779	9387	1294,0	250
SO ₄ , mg/l	<3	<3	<3	<3	250
HCO ₃ ,mg/l	1477	1416	57,6	558,6	-
CO ₃ , mg/l	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	-
NO ₂ , mg/l	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	0,50
NO ₃ , mg/l	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	50
PO ₄ ,mg/l	0,315	0,253	0,091	0,062	-
B, mg/l	96,73	96,0	84,82	32,98	1,0

Table 4.6. cont.

W tabeli 4.7 zestawiono wyniki badań uzdatnionej wody z ujęć geotermalnych, w zakresie substancji organicznych i toksycznych. W żadnym przypadku nie stwierdzono przekroczenia dopuszczalnych zawartości substancji niebezpiecznych. Natomiast w tabeli 4.8 przedstawiono wyniki badań mikrobiologicznych, w zakresie niezbędnych wskaźników bakteriologicznych, określonych rozporządzeniem MZ z dnia 7 grudnia 2017 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz.U. z 2017 r. poz. 2294). We wszystkich próbkach wód nie stwierdzono występowania bakterii grupy coli, w tym również Escherichia coli. Dopuszczalna ogólna liczba mikroorganizmów w temperaturze 22±2°C, po 68±4 h wynosi według obowiązujących uregulowań prawnych 100 jtk/1ml. W badanych wodach stwierdzono: 9 jednostek w odsolonej wodzie z ujęcia Bańska IG-1; 21 jednostek w odsolonej wodzie z ujęcia Uniejów PIG/AGH-2 i 10 jednostek w wodzie z ujęcia Rabka IG-2. Wyniki badań potwierdziły wysoką czystość mikrobiologiczną odsolonych wód geotermalnych.

Tabela 4.7. Szczegółowe wyniki analiz zawartości substancji organicznych i toksycznych w odsolonych wodach z ujęć Bańska IG-1, Uniejów PIG/AGH-2 i Rabka IG-2

Table 4.7. Detailed results of analyses of the content of organic and toxic substances in desalinated waters from the Bańska IG-1, Uniejów PIG/AGH-2 and Rabka IG-2 wells

Wskaźnik	Bańska IG-1	Uniejów PIG/AGH-2	Rabka IG-11	Dopuszczalna zawartość według RMZ (2017)
Dibenzo(a,h)antracen, µg/l	<0,005	<0,005	<0,005	_
1,2-dichloroetan (EDC), μg/l	<0,2	<0,2	<0,2	3,0
Benzo(b)fluoranten, µg/l	<0,005	<0,005	<0,005	
Benzo(k)fluoranten, µg/l	<0,005	<0,005	<0,005	STUM 0 10
Benzo(g,h,i)perylen, μg/l	<0,005	<0,005	<0,005	
Indeno(1,2,3-dd)piren, μg/l	<0,010	<0,010	<0,010	
Trichloroetylen (TRI), μg/l	<0,2	<0,2	<0,2	-
Fluoranten, μg/l	<0,005	<0,005	<0,005	_
Tetrachloroetylen (PER), μg/l	<0,2	<0,2	<0,2	-
Antracen, μg/l	<0,005	<0,005	<0,005	-
Benzo(a)piren, μg/l	<0,005	<0,005	<0,005	0,010
Trichlorometan (chloroform), μg/l	<0,2	<0,2	<0,2	30
Naftalen, μg/l	0,015	0,027	0,017	_
Bromoform, μg/l	<1,0	<1,0	<1,0	_
Azotyny, mg/l	<0,003	<0,003	0,178	0,50
Fluorki, mg/l	0,137	0,078	0,104	1,5
Benzo(a)antracen, μg/l	<0,005	<0,005	<0,005	_
Azotany, mg/l	<0,4	<0,4	<0,4	50,0
Piren, μg /l	<0,005	<0,005	<0,005	-
Benzen, μg/l	<0,1	<0,1	<0,1	1,0
Chryzen, μg/l	<0,005	<0,005	<0,005	_
Acenaften, μg/l	<0,005	<0,005	<0,005	-
Fluoren, μg/l	<0,005	<0,005	<0,005	-
Fenantren, µg/l	<0,005	<0,005	<0,005	_
Ogólny węgiel organiczny, mg/l	1,09	<1,0	1,57	Bez nieprawidłowych zmian (<5 mg/l)
Cyjanki wolne, mg/l	<0,003	<0,003	<0,003	0,050

Wskaźnik	Bańska IG-1	Uniejów PIG/AGH-2	Rabka IG-2	Dopuszczalna zawartość według RMZ (2017)
Liczba bakterii grupy coli, jtk/100 ml	0	0	0	0
Liczba Escherichia coli, jtk/100 ml	0	0	0	0
Ogólna liczba mikroorganizmów w temp. 22±2°C po 68±4 h, jtk/1ml	9	21	10	100

Tabela 4.8. Wyniki badań mikrobiologicznych wód odsolonych Table 4.8. Results of microbiological analysis of desalted waters

Tabela 4.9 zawiera wyniki badań radiologicznych odsolonych wód geotermalnych. Potwierdzają one spełnienie wymagań wobec wód przeznaczonych do spożycia. We wszystkich badanych próbach wód stężenie trytu, w granicach dokładności pomiarów jest zerowe. Dopuszczalny zakres wartości dla trytu, według wymienionego rozporządzenia MZ (2017) wynosi 100 Bq/l, co odpowiada 850 TU/l. Świadczy to jednocześnie o tym, że badane wody w całości pochodzą z infiltracji sprzed 1952 r., tj. sprzed rozpoczęcia prób z bronią termojądrową w atmosferze. Z punktu widzenia zawartości trytu wody te nie stanowią zagrożenia radiologicznego dla potencjalnych konsumentów. Roczne dawki efektywne pomiaru naturalnej promieniotwórczości próbek wody zostały obliczone dla grupy ludzi dorosłych (>17 lat) przy założeniu dziennej konsumpcji wody na poziomie 2 litrów dziennie. Z tabeli 4.9 wynika, że roczne dawki efektywne związane z potencjalnym wchłonięciem przez osoby dorosłe naturalnych izotopów zawartych w badanych wodach są znacznie niższe od poziomu dopuszczalnego (0,1 mSv).

Tabela 4.9. Wyniki badań radiologicznych wód odsolonych

Wskaźnik		Bańska IG-1	Uniejów PIG/AGH-2	Rabka IG-2	Dopuszczalna zawartość według RMZ (2017)
Tryt, TU/l		0,0 ± 0,3	0,0 ± 0,4	0,3 ± 0,4	100 Bq/L (850 TU/l)
Całkowita aktywność α, mBq/l		≤50	≤50	≤50	_
Całkowita aktywność β, mBq/l		≤100	≤100	≤100	_
Stężenie izotopów uranu, mBq/l	²³⁸ U	≤0,50	≤0,50	≤0,50	
	²³⁴ U	≤0,50	≤0,50	≤0,50	_
Stężenie izotopów	²²⁶ Ra	18,0 ± 2	≤2	≤2,0	_
radu, mBq/l	²²⁸ Ra	≤47 , 0 ± 5	≤10,0	≤10,0	-
Roczna dawka efekt	ywna, mSv	0,028	0,005	0,005	0,10

Table 4.9. Results of rediological analysis of desalted waters

4.6. Charakterystyka fizykochemiczna retentatu

W trakcie pilotowych badań uzdatniania wód geotermalnych wykonano badania fizykochemiczne retentatu (koncentratu). Próbki pobierano bezpośrednio po pierwszym, jak i po drugim stopniu RO. Wyniki przeprowadzonych analiz przedstawiono w tabelach 4.10, 4.11, 4.12.

Wykorzystanie niskociśnieniowych modułów RO (1,0–1,5 MPa) w odsalaniu wody o mineralizacji około 24,4 g/l (Rabka IG-2) nie zdało egzaminu, co opisano w rozdziale 4.5. W tabeli 4.12 przedstawiono wyniki badań składu chemicznego retentatu z ujęcia Rabka IG-2. Po pierwszym stopniu odwróconej osmozy (RO-1) mineralizacja roztworu była niższa niż w nadawie (woda "surowa"), a sumaryczne stężenie substancji rozpuszczonych po obu etapach odsalania wzrosło o 50%. Zastosowania wysokociśnieniowych modułów RO (ok. 2,5–3,0 MPa) pozwoliłoby na efektywniejsze odsolenie tej wody, a jednocześnie skierowanie koncentratu do krystalizatora soli.

Tabela 4.10. Szczegóło	we wyniki analiz fiz	zykochemicznych	retentatu	uzyskanego
w wyn	iku odsalania woc	dy z otworu Bańska	a IG-1	

Wskaźnik	Po RO-1	Po RO-2	Suma
Mineralizacja, mg/l	8461,0	324,1	8785,1
Twardość ogólna, mg CaCO ₃ /l	2112	3	2115
Twardość węglanowa, mg CaCO ₃ /l	234,8	3	237,8
Przewodność, mS/cm	10,93	0,439	11,369
SiO ₂ , mg/l	198,10	4,22	202,32
H ₂ SiO ₃ , mg/l	257,5	5,49	262,99
Na, mg/l	1710,0	84,01	1794
K, mg/l	141,6	3,53	145,13
Li, mg/l	3,483	0,047	3,53
Be, mg/l	<0,005	<0,005	<0,005
Ca, mg/l	645,1	<10,0	645,1
Mg, mg/l	122,1	0,73	122,83
Ba, mg/l	0,189	<0,01	0,189

Table 4.10. Detailed results of physicochemical analysis of the retentate obtained as a result of desalination of water from the Bańska IG-1 well

Tabela 4.10. cd.

Table 4.10. cont.

Wskaźnik	Po RO-1	Po RO-2	Suma
Sr, mg/l	18,61	<0,2	18,64
Fe, mg/l	28,16	0,57	28,73
Mn, mg/l	0,427	0,007	0,434
Ag, mg/l	<0,01	<0,01	<0,01
Zn, mg/l	0,018	0,05	0,068
Cu, mg/l	0,014	0,005	0,019
Ni, mg/l	0,079	<0,005	0,079
Co, mg/l	0,0014	<0,0005	0,0014
Pb, mg/l	<0,0005	0,0011	0,0011
Hg, mg/l	0,0009	<0,0001	0,0009
Cd, mg/l	<0,0005	<0,0005	<0,0005
Se, mg/l	0,020	<0,010	0,02
Sb, mg/l	0,001	<0,001	0,001
Al, mg/l	<0,010	<0,010	<0,010
Cr, mg/l	0,081	<0,005	0,081
Mo, mg/l	0,2	<0,2	0,2
V, mg/l	<0,05	<0,05	<0,05
Zr, mg/l	<0,002	<0,002	<0,002
Ti, mg/l	<0,02	<0,02	<0,02
As, mg/l	0,0045	0,012	0,0165
Tl, mg/l	<0,0005	<0,0005	<0,0005
W, mg/l	<0,01	<0,01	<0,01
Cl, mg/l	2373	60,4	2433,4
SO ₄ , mg/l	2808	10,72	2818,72
HCO ₃ ,mg/l	286,5	118,2	404,2
CO ₃ , mg/l	<0,5	<0,5	<0,05
PO ₄ , mg/l	0,531	0,0131	0,662
B, mg/l	15,67	7,19	22,86

Tabela 4.11. Szczegółowe wyniki analiz fizykochemicznych retentatu uzyskanego w wyniku odsalania wody z otworu Uniejów PIG/AGH-2

Table 4.11. Detailed results	of physicochemical	analysis of the	retentate obtained
as a result of desalin	ation of water from	the Uniejów PIC	G/AGH-2 well

Wskaźnik	Po RO-1	Po RO-2	Suma
Mineralizacja, mg/l	13006,0	4500	17506,0
Twardość ogólna, mg CaCO ₃ /l	907,1	89,3	996,4
Twardość węglanowa, mg CaCO ₃ /l	63,7	89,3	153
Przewodność, mS/cm	23,60	11,70	35,3
SiO ₂ , mg/l	62,82	18,74	81,56
H ₂ SiO ₃ , mg/l	81,67	24,36	106,03
Na, mg/l	4376	1348	5724
K, mg/l	43,13	17,72	60,85
Li, mg/l	0,401	0,287	0,688
Be, mg/l	<0,005	<0,005	<0,005
Ca, mg/l	278,9	34,76	313,66
Mg, mg/l	51,36	0,62	51,98
Ba, mg/l	0,385	<0,01	0,385
Sr, mg/l	11,23	0,887	12,502
Fe, mg/l	0,237	0,144	0,381
Mn, mg/l	0,153	0,016	0,169
Ag, mg/l	<0,01	<0,01	<0,01
Zn, mg/l	<0,01	<0,01	<0,01
Cu, mg/l	0,024	0,032	0,056
Ni, mg/l	<0,005	0,006	0,006
Co, mg/l	<0,0005	<0,0005	<0,0005
Pb, mg/l	<0,0005	<0,0005	<0,0005
Hg, mg/l	<0,0001	<0,0001	<0,0001
Cd, mg/l	<0,0005	<0,0005	<0,0005
Se, mg/l	0,011	0,032	0,043
Sb, mg/l	<0,001	<0,001	<0,001
Al, mg/l	<0,01	0,018	0,018

Tabela 4.11. cd.

Wskaźnik	Po RO-1	Po RO-2	Suma
Cr, mg/l	0,129	0,308	0,437
Mo, mg/l	<0,20	<0,20	<0,20
V, mg/l	<0,05	0,102	0,102
Zr, mg/l	<0,002	<0,002	<0,002
Ti, mg/l	<0,02	<0,02	<0,02
As, mg/l	0,035	0,035	0,070
Tl, mg/l	<0,0005	<0,0005	0,0005
W, mg/l	<0,01	<0,01	<0,01
Cl, mg/l	7870	1464	9334
SO ₄ , mg/l	208,0	108,2	316,2
HCO ₃ ,mg/l	77,7	1450	1527,7
CO ₃ , mg/l	<0,5	<0,5	<0,5
PO ₄ , mg/l	0,2215	<0,0061	0,2215
B, mg/l	1,65	12,20	13,85

Table 4.11. cont.

Zawartość substancji rozpuszczonych w zatężonym roztworze uzyskanym w trakcie odsalania wód z otworów Bańska IG-1 i Uniejów PIG/AGH-2 (tab. 4.10, 4.11) znacznie przekracza stężenia w "surowych" wodach geotermalnych (tab. 4.4, 4.5). Mieszanina koncentratu uzyskanego po RO-1 i RO-2 w procesie odsalania wody z ujęcia Bańska IG-1, wykazuje mineralizację 8,78 g/l, przy podwyższonym stężeniu substancji swoistych decydujących o walorach leczniczych/balneologicznych wody: kwasu metakrzemowego (262,99 mg/l), jonu fluorkowego (2 mg/l), jonu jodkowego (2,47 mg/l). W wyniku zagęszczenia roztworu wzrosła jednocześnie w wodzie zawartość boru do wartości 22,86 mg/l. Uwzględniając wytyczne określone rozporządzeniem Ministra Zdrowia z dnia 13 kwietnia 2006 r. w sprawie zakresu badań niezbędnych do ustalenia właściwości leczniczych naturalnych surowców leczniczych i właściwości leczniczych klimatu, kryteriów ich oceny oraz wzoru świadectwa potwierdzającego te właściwości (tj. Dz.U. z 2018 r. poz. 605), nie stwierdzono w retentacie substancji uniemożliwiających jego zastosowanie jako wody przeznaczonej do użytku zewnętrznego, a więc m.in. w kąpielach leczniczych. Przekroczenia w zakresie stężenia chromu (0,081 mg/l przy dopuszczalnym 0,01 mg/l), niklu (0,079 mg/l przy dopuszczalnym 0,03 mg/l) stwierdzono wyłącznie w odniesieniu do wód stosowanych w kuracji pitnej lub inhalacji, a boru (22,86 mg/l przy dopuszczalnym 5,0 mg/l) dla kuracji pitnej stosowanej w okresie powyżej 1 miesiąca.

Tabela 4.12. Szczegółowe wyniki analiz fizykochemicznych retentatu uzyskanego w wyniku odsalania wody z otworu Rabka IG-2

Table 4.12. Detailed results of physicochemical analysis of the retentate obtained as a result of desalination of water from the Rabka IG-2 well

Wskaźnik	Po RO-1	Po RO-2	Suma
Mineralizacja, mg/l	21941,0	16610,0	38551
Twardość ogólna, mg CaCO ₃ /l	381,0	237,2	618,2
Twardość węglanowa, mg CaCO ₃ /l	86,1	0,0	86,1
Przewodność, mS/cm	34,1	20,4	54,5
SiO ₂ , mg/l	18,95	18,23	37,18
H ₂ SiO ₃ , mg/l	24,64	23,70	48,34
Na, mg/l	8609,0	6219	14828
K, mg/l	73,73	39,18	112,91
Li, mg/l	13,30	4,111	17,411
Be, mg/l	<0,005	<0,005	<0,005
Ca, mg/l	90,91	67,46	158,37
Mg, mg/l	37,47	16,73	54,20
Ba, mg/l	0,959	0,274	1,233
Sr, mg/l	35,04	8,328	43,368
Fe, mg/l	0,073	1,630	1,703
Mn, mg/l	0,065	0,050	0,115
Ag, mg/l	<0,01	<0,01	<0,01
Zn, mg/l	<0,01	<0,01	<0,01
Cu, mg/l	0,609	0,122	0,731
Ni, mg/l	0,015	0,006	0,021
Co, mg/l	0,0005	<0,0005	0,0005
Pb, mg/l	0,1045	0,0021	0,1045
Hg, mg/l	<0,0001	<0,0001	<0,0001
Cd, mg/l	<0,0005	<0,0005	<0,0005
Se, mg/l	<0,01	<0,01	<0,01
Sb, mg/l	<0,001	<0,001	<0,001
Al, mg/l	0,080	0,068	0,148

Tabela 4.12. cd.

Wskaźnik	Po RO-1	Po RO-2	Suma
Cr, mg/l	0,480	0,662	1,142
Mo, mg/l	<0,20	<0,20	<0,20
V, mg/l	0,148	0,217	0,365
Zr, mg/l	<0,002	<0,002	<0,002
Ti, mg/l	<0,02	<0,02	<0,02
As, mg/l	0,063	0,071	0,134
Tl, mg/l	<0,0005	<0,0005	<0,0005
W, mg/l	<0,01	<0,01	<0,01
Cl, mg/l	12591,0	10031,0	22622
SO ₄ , mg/l	13,22	19,07	32,29
HCO ₃ ,mg/l	105,1	<24,4	105,1
CO ₃ , mg/l	<0,5	<0,5	<0,5
PO ₄ , mg/l	0,0158	4,114	4,1298
B, mg/l	84,74	36,84	121,58

Table 4.12. cont.

Koncentrat uzyskany w procesie odsalania wody z otworu Uniejów PIG/AGH-2, wykazuje mineralizację 17,506 g/l, jak również podwyższoną zawartość kwasu metakrzemowego (106,03 mg/l), przy stężeniu boru na poziomie około 13,8 mg/l. Również w tym przypadku nie stwierdzono występowania w retentacie substancji ograniczających wykorzystanie roztworu do użytku zewnętrznego. W stosunku do wymagań dla wód przeznaczonych w kuracji pitnej i inhalacji przekroczona została zawartość arsenu (0,07 mg/l przy dopuszczalnym 0,05 mg/l) i chromu (0,437 mg/l przy dopuszczalnym 0,01 mg/l) oraz boru (13,81 mg/l przy dopuszczalnym 5,0 mg/l).

Retentat uzyskany w trakcie pilotowych badań odsalania wód geotermalnych posiada zbliżone właściwości do naturalnych wód leczniczych, słonawych i słonych, ujmowanych m.in. w uzdrowisku Rabka Zdrój. Posiada jednakże zdecydowanie niższe stężenia boru. Ze względu na temperaturę, około 30°C, retentat zachowuje walory wody geotermalnej.

4.7. Ocena foulingu i skalingu membran

Wyniki badań membran, po realizacji długoterminowych, pilotowych badań z wykorzystaniem wody z ujęcia Bańska IG-1 wykazały niewielką liczbę rozproszonych osadów. Zaobserwowano znaczne zróżnicowanie składu mineralnego substancji utworzonych na membranie i ich nierównomierne, mozaikowe rozłożenie (rys. 4.3). Osady występowały na poszczególnych powierzchniach modułu spiralnego, również na siatce rozdzielającej membranę (rys. 4.4). Większość ziaren posiadała wielkość od kilku do maksymalnie 30 mikrometrów. Skupienia osadów zwykle wykazywały charakter niejednorodny.

Wykrystalizowane substancje wtórne podzielić można na dwie grupy (Tomaszewska i Bodzek 2013b; Tomaszewska 2014):

- * fazy stałe zaabsorbowane na poszczególnych warstwach membrany,
- fazy stałe strącone z resztek wody pozostałej na membranie.

Na podstawie oceny morfologicznej osadów w obrazie SEM i ich składu chemicznego z pierwszej grupy wydzielić można wyraźnie krzemiany, głównie kwarc (SiO₂) i glinokrzemiany (Al₂SiO₅), struktury krystaliczne barytu (BaSO₄, rys. 6.21) oraz siarczanu miedzi (CuSO₄). Stwierdzono również osady fosforanu wapnia (prawdopodobnie apatytu, Ca₅[(Cl,OH)(PO₄)₃], w którym część chloru mogła zostać podstawiona przez brom, o czym może świadczyć powinowactwo geochemiczne obu pierwiastków). Lokalnie rozpoznano również celestyn (Celestite) (SrSO₄) i stroncjanit (SrCO₃).

Fazy stałe, które wtórnie wykrystalizowały z resztek wody pozostałej na membranie to głownie halit (NaCl) i bezpostaciowa krzemionka $SiO_2(a)$. Nie stwierdzono osadów węglanu wapnia.



Rys. 4.3. Skaling membrany BWRO w obrazie SEM po długotrwałym okresie odsalania wody z ujęcia Bańska IG-1. Główne formy mineralne (98%) to fazy wykrystalizowane z resztek wody pozostałej na membranie (halit)

Fig. 4.3. BWRO membrane scaling in the SEM image after a long period of desalination of water from the Bańska IG-1 well. The main mineral forms (98%) are the phases crystallized from residual water remaining on the membrane (halite)



Rys. 4.4. Obrazy SEM, z wykrystalizowanymi substancjami mineralnymi na powierzchni siatki, rozdzielającej poszczególne powierzchnie membrany



Całkowitą ilość osadu można ocenić na niespełna 1% powierzchni membrany, w tym 98% stanowiły wtórne kryształy czystego halitu.

Największą ilość osadów stwierdzono na początkowym odcinku pierwszego modułu RO-1. W tej części modułu występowały niewielkie kryształy o pokroju ostrokrawędzistym (gips), białe plamki mineralne – siarczanu baru (baryt), w których między innymi występował stront (rys. 4.5 – oceniono, wg badań zrealizowanych w Laboratorium AGH, że widma dla Cu pochodzą w tym przypadku od miedzianego "holderka", do którego przymocowano próbki, być może w mniejszym stopniu z wody zasilającej membranę – nadawy).

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 metody analitycznej. Natomiast w permeacie, poza wymienionymi wyżej wskaźnikami, poniżej granicy oznaczalności występuje również stront, fosforany, bar i metale. Dokonano więc szacunkowej oceny stopnia adsorpcji, przyjmując wyniki analiz chemicznych wody geotermalnej surowej, w których stężenia mikroelementów było wyższe od granicy oznaczalności, a metodą podstawienia (Szczepańska i Kmiecik 2005), stężenie w permeacie niższe od laboratoryjnej granicy oznaczalności przyjęto jako równe połowie tej wartości (np. <0,005 = 0,0025). W wyniku odsalania wody geotermalnej o kwaśnym odczynie (pH około 5,5) adsorpcja na membranie RO-1 wynosiła około 16% dla jonów baru, około 36%, dla chromu, 50% dla miedzi i ok.40% dla fosforanów.

Osady utworzone na membranie RO-2, to głównie wtórne fazy stałe strącone z resztek pozostałej wody. Nie zaobserwowano osadów węglanowych.

Wysoka twardość węglanowa badanej wody geotermalnej (średnio 645 mg CaCO₃/l) wymagała podjęcia działań dla ochrony antyskalingowej membran. Jak wskazano wcześniej,



Rys. 4.5. Obrazy SEM-EDS przedstawiające różnorodność frakcji wtrąconych na powierzchni membrany Fig. 4.5. SEM-EDS images showing the variety of fractions deposited on the membrane surface

zastosowany antyskalant na bazie kwasu fosforowego nie pozwolił skutecznie zapobiec wytrącaniu osadów. Za alternatywne rozwiązanie uznano obniżenie odczynu wody – nadawy do 5,5. Przeprowadzone badania wykazały, iż "szczepienie wody kwasem solnym" skutecznie zabezpieczyło membrany przed skalingiem węglanowym. Zakwaszenie wody spowodowało jednocześnie obniżenie indeksu saturacji dla barytu, chalcedonu i kwarcu.

Stosowanie wyłącznie kwasu solnego, bez dozowania innych chemicznie zmodyfikowanych substancji kompleksujących jony dwuwartościowe, zapobiega zanieczyszczeniu retentatu, którego wykorzystanie może być rozważane w celach balneologicznych.

Skaling wpływa w sposób bezpośredni na żywotność membran, jednostkową 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 siarczanu baru.

4.8. Podsumowanie

Szczegółowe wyniki pilotowych badań uzdatniania wód geotermalnych wykazały, iż zastosowanie zintegrowanego układu łączącego procesy odżelaziania, ultrafiltracji i odwróconej osmozy, umożliwia produkcję wysokiej jakości wody pozbawionej zanieczyszczeń chemicznych, radiologicznych i mikrobiologicznych. Przy zastosowanym niskim ciśnieniu operacyjnym (ok. 1,1 MPa) efektywne i stabilne parametry odsalania uzyskano dla wody geotermalnej o mineralizacji do około 7 g/l i zawartości boru do około 10 mg/l. Zrealizowane w IGSMiE PAN pilotowe prace badawcze udowodniły tezę, iż oczyszczanie zasolonych wód geotermalnych, pozyskiwanych z głębokich struktur geologicznych, wykazujących podwyższoną zawartość radionuklidów oraz mikroelementów takich jak bor, brom, bar, stront i metale ciężkie, jest efektywne przy wykorzystaniu procesów membranowych. Wyniki badań wód z ujęć Bańska IG-1 i Uniejów PIG/AGH2 potwierdziły, że w zakresie wskaźników fizykochemicznych, bakteriologicznych, organicznych oraz radiologicznych uzdatnione wody spełniają kryteria określone rozporządzeniem Ministra Zdrowia 7 grudnia 2017 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz.U. z 2017 r. poz. 2294).

Literatura

- Bodzek M., Konieczny K., 2005 Wykorzystanie procesow membranowych w uzdatnianiu wody Application of membrane processes in water treatment. Oficyna Wydawnicza Projprzem-EKO, Bydgoszcz.
- Bujakowski W., Tomaszewska B., 2007 Program prac zmierzających do oceny możliwości uzdatniania wód termalnych. Technika Poszukiwań Geologicznych. Geotermia, Zrównoważony Rozwój 2, s. 3–8.
- Bujakowski W., Tomaszewska B., Kępińska B., Balcer M., 2010 Geothermal water desalination preliminary studies. Geo-Heat Center Quarterly Bulletin 29 (2), s. 16–18. Oregon Institute of Technology, Klamath Falls, Oregon 97601-8801, (541) USA.
- Parkhurst D. L., Appelo J., 1999 User's guide to PHREEQCI (version 2) a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimension transport and inverse geochemical calculations: U.S Geological Survey Water-Resources Investigation Report 97-4259.
- Prisyazhniuk V.A., 2007 Prognosticating scale-forming properties of water. Applied Thermal Engineering 27, s. 1637–1641.
- Rozporządzenie Ministra Zdrowia 7 grudnia 2017 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz.U. z 2017 r. poz. 2294).
- Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 13 kwietnia 2006 r. w sprawie zakresu badań niezbędnych do ustalenia właściwości leczniczych naturalnych surowców leczniczych i właściwości leczniczych klimatu, kryteriów ich oceny oraz wzoru świadectwa potwierdzającego te właściwości (tj. Dz.U. z 2018 r. poz. 605).
- Szczepańska J., Kmiecik E., 2005 Ocena stanu chemicznego wód podziemnych w oparciu o wyniki badań monitoringowych. AGH Uczelniane Wydawnictwa Naukowo Dydaktyczne, Kraków.
- Tomaszewska B., 2009 Uzdatnianie wód termalnych ujętych otworem Bańska IG-1 do celów pitnych jako jeden z kierunków ich kompleksowego wykorzystania. Technika Poszukiwań Geologicznych. Geotermia Zrównoważony Rozwój 2, s. 21–28.
- Tomaszewska B., 2014 Ocena możliwości efektywnego wykorzystania schłodzonych wód termalnych. Studia, Rozprawy, Monografie Nr 190, Wyd. IGSMiE PAN, Kraków.
- Tomaszewska B., Bodzek M., 2013a Desalination of geothermal waters using a hybrid UF-RO process. Part I: Boron removal in pilot-scale tests. Desalination 319, s. 99–106.
- Tomaszewska B., Bodzek M., 2013b Desalination of geothermal waters using a hybrid UF-RO process. Part II: Membrane scaling after pilot-scale tests. Desalination 319, s. 107–114.

World Health Organization (WHO), Guidelines for Drinking-water Quality. Fourth edition. Geneva, 2011.

5. Ocena możliwości pozyskania wód przeznaczonych do spożycia oraz technologicznych

5.1. Wprowadzenie

Korzystne wyniki badań laboratoryjnych (por. rozdział 3) oraz pilotowych badań w skali półprzemysłowej (por. rozdział 4) stały się inspiracją dla dalszych eksperymentów, które zrealizowano w latach 2015–2017, z wykorzystaniem wód geotermalnych, z ujęć:

- Bańska IG-1 (wody podhalańskiego systemu geotermalnego),
- Bańska PGP-1 i Bańska PGP-3 (wody z podhalańskiego systemu geotermalnego, zmieszane wody z dwóch ujęć),
- Uniejów PIG/AGH-2 (wody kredy dolnej Niżu Polskiego),
- Mszczonów IG-1 (wody kredy dolnej Niżu Polskiego),
- Kleszczów GT-1 (wody jury dolnej Niżu Polskiego).

Charakterystykę fizykochemiczną wód geotermalnych przedstawiono w tabeli 5.1. Ogółem przeprowadzono ponad 40 eksperymentów, długo- i krótkoterminowych, których celem było określenie możliwości pozyskania wód przeznaczonych do spożycia i na cele technologiczne. Badania zrealizowano z wykorzystaniem pilotowej instalacji badawczej w Laboratorium Geotermalnym IGSMiE PAN (por. rozdział 4). W trakcie prac badawczych wdrożono program QA/QC, obejmujący między innymi pobór próbek kontrolnych dublowanych (Kmiecik i in. 2017), w celu ustalenia stabilności uzdatnionej wody w funkcji zmiany parametrów i czynników eksploatacyjnych:

- fizycznych: ciśnienia, pH, temperatury,
- rodzaju i jakości stosowanych membran,
- stosowanych substancji chemicznych.

W ocenie stabilności wykorzystano statystyczne metody badań oparte na doświadczeniach Katedry Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej AGH. W badaniach zastosowano laboratoryjne metody analityczne opisane w rozdziale 4. Dla potrzeb realizacji badań zmodernizowano układ technologiczny stanowiska badawczego dla optymalizacji procesu odsalania wód.

Stosownie do charakterystyki fizykochemicznej nadawy (wody geotermalnej), wstępne przygotowanie wody obejmowało filtrację wstępną, odżelazianie, ultrafiltrację oraz warian-

towo nanofiltrację. Proces nanofiltracji wprowadzony został do modułu uzdatniania jako wariant będący przedmiotem rozważań dla wód charakteryzujących się podwyższoną twardością węglanową (tab. 5.1). Zastosowanie procesu nanofiltracji (z wykorzystaniem membrany NF-90, por. rozdział 3), pozwoliło na obniżenie stężenia jonów dwuwartościowych w nadawie i częściowe obniżenie mineralizacji wody. Właściwe odsalanie obejmowało jeden lub dwa stopnie odwróconej osmozy, natomiast uzdatnianie końcowe – mineralizację i dezynfekcję wody (rys. 4.1, 5.1 i 5.2).

Badania wody z ujęcia Bańska IG-1 zrealizowano prze okres 10 miesięcy, przy strumieniu nadawy (wody geotermalnej) około 3–5 m³/h. Wodę doprowadzono do systemu uzdatniania w układzie zamkniętym. Badania przeprowadzono w dwóch wariantach:

- wariant I: filtracja wstępna, odżelazianie na złożu katalitycznym, ultrafiltracja i odwrócona osmoza (2 stopnie – z korektą pH) (rys. 4.1),
- wariant II: filtracja wstępna, odżelazianie na złożu katalitycznym, ultrafiltracja, nanofiltracja i odwrócona osmoza (rys. 5.2).

Tabela 5.1. Właściwości fizykochemiczne analizowanych wód z ujęć geotermalnych

Wskaźnik	Bańska IG-1	Bańska PGP-1/ /Bańska PGP-3	Uniejów PIG/AGH-2	Mszczonów IG-1	Kleszczów GT-1
			mg/l		
Na ⁺	475,27	495,04	2178	32,5	1713,81
K ⁺	46,69	45,49	18,70	11,27	22,66
Li ⁺	0,976	1,102	0,184	0,018	0,224
Be ⁺²	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005
Ca ⁺²	201,50	201,25	120,5	57,79	99,40
Mg ⁺²	39,001	41,351	22,39	12,912	30,627
Ba ⁺²	0,955	0,0160	0,1150	0,1310	0,1774
Sr ⁺²	6,16	6,29	4,94	1,01	2,34
Fe ⁺²	1,57	0,92	0,12	0,92	1,38
Mn ⁺²	0,017	0,010	0,029	0,10	0,122
Ag+	0,001	0,003	0,002	0,002	0,008
Zn ⁺²	0,10	<0,01	0,07	0,02	0,06
Cu ⁺²	0,009	0,003	0,012	0,004	0,012
Ni ⁺²	0,015	0,002	0,002	0,004	0,002

Table 5.1. Physicochemical properties of the waters analysed from geothermal intakes

Tabela 5.1. cd.

Table 5.1. cont.

Wskaźnik	Bańska IG-1	Bańska PGP-1/ /Bańska PGP-3	Uniejów PIG/AGH-2	Mszczonów IG-1	Kleszczów GT-1
	mg/l				
Co ⁺²	0,0006	<0,0002	0,0002	<0,0002	<0,0002
Pb ⁺²	0,0054	0,0001	0,0008	0,0011	0,0024
Hg ⁺²	0,0018	<0,0001	<0,0001	0,0018	0,0005
Cd ²⁺	0,0004	<0,0003	<0,0003	0,0005	<0,0003
Se ⁺²	0,02	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Sb+3	0,0026	0,0013	0,0078	0,0031	0,0041
Al+3	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Cr ³⁺	0,010	<0,005	0,011	<0,005	0,010
Mo ⁺⁶	0,0092	0,0232	0,0014	0,0112	0,0011
V+5	0,002	<0,001	0,003	<0,001	0,003
Zr ⁺⁴	<0,0002	<0,0020	<0,0005	<0,0002	<0,0020
Ti ⁺⁴	0,05	<0,02	0,02	<0,02	<0,02
As ³⁺	0,027	0,009	0,015	0,004	0,008
Tl+4	0,0011	0,0001	0,0019	0,0005	0,0023
W ⁺⁶	0,0099	0,0209	<0,0003	0,0133	<0,0003
Razem kationy	771,6	791,5	2344,7	116,7	1870,9
Cl-	472,9	494,2	3543	9,9	2645,0
Br−	4,2	2,1	-	0,1	2,8
J-	0,65	0,27	-	0,04	0,03
SO4 ⁻²	845,16	791,10	84,33	4,68	64,48
HCO ₃ ⁻²	334,0	338,3	295,7	336,9	249,0
CO3 ⁻²	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
PO4 ⁻³	<0,0061	<0,0061	<0,0061	0,0175	<0,0061
BO ₃ -3	49,42	50,37	6,36	0,63	0,98
HBO ₂	36,82	37,53	4,74	0,47	0,73
Razem aniony	1657,4	1626,5	3923,5	352,1	2965,8
Razem kationy i aniony	2429,0	2418,0	6268,3	468,9	4836,7

Badania wody zmieszanej z dwóch ujęć Bańska PGP1 i Bańska PGP3 również były realizowane przy strumieniu nadawy około 3–5 m³/h i zamkniętym układzie doprowadzenia wody do systemu uzdatniania. Badania przeprowadzono w okresie 10 miesięcy, przy jednym wariancie technologicznym, stosując procesy: filtracja wstępna, odżelazianie na złożu katalitycznym, ultrafiltracja i odwrócona osmoza (2 stopnie – z korektą pH) (rys. 4.1).

Celem realizacji badań wód z ujęć w Uniejowie, Mszczonowie i Kleszczowie, dokonano poboru wody bezpośrednio z otworu eksploatacyjnego, w ilości 30 m³, do cysterny termoizolacyjnej i niezwłocznie przetransportowano ją do Laboratorium Geotermalnego. Chwilowe natężeniu przepływu wody geotermalnej zasilającej system odsalania wynosiło 1-2 m³/h. Należy podkreślić, że podwykonawca, który użyczył cysterny do badań, zagwarantował jakość świadczonych usług, i stabilność parametrów wody. Posiadał on odpowiednie zbiorniki termoizolacyjne, ciśnieniowe i tzw. Europejski Dokument Mycia zapewniający, iż cysterna została odpowiednio przygotowana do transportu wód geotermalnych. Zrealizowane badania fizykochemiczne wody pobranej z ujęcia geotermalnego oraz wody dostarczonej do badań potwierdziły ten fakt. Cysterna każdorazowo została podłączona do systemu uzdatniania szczelnym rurociągiem (rys. 5.3). Badania prowadzono przy strumieniu nadawy około 1-2 m³/h. Do uzdatniania wody zastosowano procesy:

- Uniejów PIG/AGH2 filtracja wstępna, odżelazianie na złożu katalitycznym, ultrafiltracja, nanofiltracja i odwrócona osmoza (rys. 5.2),
- Mszczonów IG-1 filtracja wstępna, odżelazianie na złożu katalitycznym, ultrafiltracja i odwrócona osmoza (rys. 5.1),
- Kleszczów GT-1: filtracja wstępna, odżelazianie na złożu katalitycznym, ultrafiltracja, nanofiltracja i odwrócona osmoza (rys. 5.2).



Rys. 5.1. Schemat instalacji uwzględniający procesy UF+RO-1+RO-2

Fig. 5.1. Diagram of the water treatment installation taking into account the UF+RO-1+RO-2 processes



5. Ocena możliwości pozyskania wód przeznaczonych do spożycia oraz technologicznych

Nyo. 5.2. Senemat motalacji unzględinający procesy of the the

Fig. 5.2. Diagram of the water treatment installation taking into account the UF+NF+RO processes



Rys. 5.3. Realizacja badań z wykorzystaniem wody dostarczonej cysterną (fot. B. Tomaszewska) Fig. 5.3. The research of water treatment on the basis of water supplied by a tanker truck (phot. B. Tomaszewska)

Woda geotermalna pozyskana z ujęcia Mszczonów IG-1, charakteryzuje się niską mineralizacją (ok. 0,5 g/l). Kryterium wody przeznaczonej do spożycia zapewnia w tym przypadku zastosowanie procesu odżelaziania i dezynfekcja. Wykorzystując tę wodę, badania ukierunkowane były na pozyskanie wody technologicznej i koncentratów o znaczeniu gospodarczym (por. rozdział 6).

5.2. Ocena możliwości pozyskania wód przeznaczonych do spożycia

Biorąc pod uwagę szeroki zakres badań analitycznych, zgody z przyjętymi procedurami podczas pilotowych badań uzdatniania wód (por. rozdział 4) dla wszystkich badanych wód geotermalnych, uzyskano pozytywne wyniki w zakresie wykorzystania permeatu jako wody przeznaczonej do spożycia. W każdym przypadku spełniono wymogi prawa w zakresie wskaźników bakteriologicznych, fizykochemicznych, organicznych i radiologicznych. Potwierdzeniem uzyskanych wyników była ocena sanitarna jakości wody dokonana przez Małopolskiego Wojewódzkiego Inspektora Sanitarnego w Krakowie (SANEPID). Ocenę tę opracowano w oparciu o rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz.U. z 2017 r. poz. 2294), na podstawie przedstawionych kilkudziesięciu sprawozdań z akredytowanych badań laboratoryjnych.

W kontekście odsalania wód geotermalnych dla pozyskania wód przeznaczonych do spożycia, należy zwrócić uwagę, iż w trakcie wydobycia charakterystyka fizykochemiczna wody geotermalnej może ulegać znaczącym wahaniom. Wynika to między innymi ze zmiennego w czasie wydobycia, dostosowanego do potrzeb ciepłowniczych. Pobór wody ujęć geotermalnych w sezonie grzewczym jest zwykle wyższy i często odpowiada wielkości zatwierdzonych zasobów eksploatacyjnych ujęcia. W okresie poza grzewczym, pobór wody jest adekwatny do m. in. zapotrzebowania na ciepło dla ogrzania wody użytkowej. Ujęcia geotermalne udostępniają wodę z głębokich struktur geologicznych, ujmując często kilka horyzontów wodonośnych, w obrębie nawet kilku lub kilkusetmetrowej tzw. strefy czynnej. Do tej strefy, woda dopływa ze zróżnicowanych w zakresie wyksztalcenia litologicznego horyzontów wodonośnych, a jej właściwości fizykochemiczne mogą ulegać wahaniom w konsekwencji zmiennych warunków przepływu wód w górotworze. Kwestia ta wymaga bardzo wnikliwej analizy przy projektowaniu odpowiedniego układu technologicznego uzdatniania wód. Należy podkreślić, że badania wód geotermalnych, opisane w niniejszej pracy, zostały poprzedzone szczegółową analizą właściwości fizykochemicznych wody, która wykazała, że wraz ze wzrostem poboru wód obserwuje się wzrost mineralizacji wody. W przypadku wody z ujęcia Bańska IG-1 (położonego w miejscowości Bańska Niżna), mineralizacja wody geotermalnej w okresie realizacji badań wahała się od 2,15 (okres poza grzewczy) do 2,90 g/l (okres grzewczy).

Innym istotnym czynnikiem, wymagającym wnikliwej analizy, jest potencjalna obecność radionuklidów w wodach. Jak wykazały badania Tomaszewskiej i Bodzka (2013), zastoso-

wanie odwróconej osmozy w uzdatnianiu wód geotermalnych pozwala na redukcję stężenia izotopów radu i uranu powyżej 70%. Dawka roczna, dopuszczalna w wodzie przeznaczonej do spożycia, ustalona jest na poziomie 0,1 mSv/rok (Sievert). 1SV jest to dawka odpowiadająca pochłonięciu 1 dżula (1 J) energii przez 1 kg masy ciała, skorygowana na rodzaj promieniowania i uwzględniająca fakt, że różne izotopy po wchłonięciu do organizmu przebywają w nim przez zróżnicowany okres czasu, wywołując tym samym różne skutki biologiczne. Ponieważ jest to duża jednostka, w praktyce stosuje się jej podwielokrotność – mSv (milisieverty), będącą tysięczną częścią Sieverta. Polskie ustawodawstwo, zgodne z wytycznymi Unii Europejskiej, ustala maksymalny poziom dawki rocznej pochodzącej od izotopów znajdujących się w wodzie przeznaczonej do spożycia na poziomie 0,1 mSv/rok. Równocześnie podkreśla się, że przy szacowaniu tej dawki nie uwzględnia się trytu, potasu ⁴⁰K oraz radonu i produktów jego rozpadu (IAEA 1996).

Wartości jednostkowych obciążających dawek skutecznych określono w rozporządzeniu Rady Ministrów z dnia 18 stycznia 2005 r. w sprawie dawek granicznych promieniowania jonizującego (Dz.U. z 2005 r., Nr 20, poz. 168). W tabeli 5.2 przedstawiono ich wartości dla czterech kluczowych izotopów, uranu i radu (Chau i in. 2007).

Tabela 5.2. Wartości jednostkowych obciążających dawek skutecznych (mSv/Bq) dla podstawowych izotopów uranu i radu w poszczególnych grupach wiekowych

Izotopy	Grupa wiekowa					
	< 1 roku	1–2 lat	2–7 lat	7–12 lat	12–17 lat	>17 lat
²³⁸ U	$3,4 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	8,0 · 10 ⁻⁵	6,8 · 10 ⁻⁵	6,7 · 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 · 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 · 10 ⁻²	$5,7 \cdot 10^{-3}$	$3,4 \cdot 10^{-3}$	$3,9 \cdot 10^{-3}$	$5,3 \cdot 10^{-3}$	6,9 · 10 ⁻⁴

Table 5.2. Unit values for effective doses (mSv/Bq) for basic isotopes of uranium and radium in particular age groups

Jednostkowe obciążające dawki skuteczne uwzględniają zróżnicowany wpływ promieniowania jonizującego na organizm ludzki w zależności od rodzaju izotopu oraz wieku konsumenta. Wartości dla izotopów radu w przedziałach wiekowych < 1 roku oraz 12–17 lat są wyższe niż w pozostałych kategoriach wiekowych. Tym samym ustawodawstwo chroni potencjalnych konsumentów w okresie intensywnego budowania przez nich tkanki kostnej. W zaleceniach żywieniowych dotyczących niemowląt i małych dzieci podkreśla się, że podstawowymi elementami warunkującymi prawidłowy rozwój i zdrowie jest bezpieczna żywność i dobra jakościowo woda. Ze względu na odrębności fizjologiczne dla niemowląt poleca się naturalne wody niskozmineralizowane (≤500 mg TDS/l) i niskosodowe (≤20 mg Na/l). O przydatności danej wody w żywieniu najmłodszych dzieci decyduje odpowiedni, stały skład, wysoka czystość chemiczna i mikrobiologiczna, korzystny udział makro- i mikroskładników, rodzaj rozpuszczonych substancji w wodzie, wysoki standard produkcji oraz inne szczególne warunki wymagające pogłębionej analizy.

Dla oceny możliwości wykorzystania uzdatnionych wód geotermalnych dla spożycia przez ludzi, istotnym jest również rozpoznanie lokalnych uwarunkowań w zakresie dostępności zasobów wodnych, bilansu wód zwykłych. Ten czynnik środowiskowy, będzie miał szczególnie duże znaczenie w kwestii możliwości zbytu wód, a w konsekwencji wpłynie na efektywność finansową potencjalnego przedsięwzięcia. Spośród 4 wytypowanych obszarów badań, tj. rejonów Bańskiej Niżnej, Uniejowa, Mszczonowa i Kleszczowa, dwa z nich – Uniejów i Kleszczów – położone są w obrębie dwóch Głównych Zbiorników Wód Podziemnych (GZWP) wymagających szczególnej ochrony. Rejon Uniejowa usytuowany jest w obrębie GZWP nr 151-Zbiornik (K) Turek-Konin-Koło, natomiast Kleszczów w obrębię GZWP nr 408--Niecka miechowska (NW). Zarówno Mszczonów, jak i Bańska Niżna usytuowane są na obszarach charakteryzujących się niskim zawodnieniem strefy przypowierzchniowej, w której występują wody zwykłe o mineralizacji dochodzącej do 1 g/l.

Według podziału regionalnego zwykłych wód podziemnych, rejon Mszczonowa położony jest w Prowincji Wisły, regionie środkowej Wisły – subregionie nizinnym. Subregion położony jest w obrębie dwóch podstawowych jednostek tektonicznych Niżu Polskiego: platformy wschodnioeuropejskiej, ograniczonej od południowego zachodu strefą Teisseyre'a-Tornquista o starych, neoproterozoicznych założeniach, oraz synklinorium brzeżnego, którego ogólny obraz strukturalno-tektoniczny został uformowany podczas kredowych i paleogeńsko-neogeńskich ruchów górotwórczych (Tomaszewska 2015). Na omawianym obszarze zwykłe wody podziemne występują na głębokości dochodzącej do około 300 m. Wody podziemne, możliwe do wykorzystania dla spożycia lub gospodarczych, związane są z utworami czwartorzędu, neogenu, paleogenu, kredy i jury. Na rozpatrywanym obszarze czwartorzędowe piętro wodonośne, podobnie jak na całym Niżu Polskim, jest głównym wodonośnym poziomem użytkowym. W przybliżeniu szacuje się, że udział piętra czwartorzędowego stanowi około 80% zasobów dyspozycyjny tego subregionu. Poziomy wodonośne występują w trzech typach struktur:

- ✤ dolinach rzek,
- strukturach piaszczysto-żwirowych o zasięgach regionalnych, występujących jako przewarstwienia wśród
- utworów morenowych,
- wodonośnych strukturach dolin kopalnych.

Parametry hydrogeologiczne tego poziomu są bardzo dobre. Przewodność hydrauliczna na większości obszaru mieści się w przedziale 40–60 m²/h, przy współczynniku filtracji 0,4–0,8 m/h. Wydajności potencjalne studni są bardzo wysokie i z reguły przekraczają 120 m³/h ale w rejonie Mszczonowa są znacznie niższe. Pomimo tak dogodnych uwarunkowań hydrogeologicznych, schłodzone wody geotermalne z ujęcia Mszczonów IG-1, są wykorzystywane w systemie zaopatrzenia w wodę do spożycia (Bujakowski i in. 2017). Niemal 60% zaopatrzenia sieci wodociągowych pochodzi w tym rejonie z poboru wód podziemnych, a nieco ponad 40% – z wód powierzchniowych.
Rejon Bańskiej Niżnej, usytuowany jest natomiast w obrębie niecki podhalańskiej położonej w Prowincji Wisły, Regionie górnej Wisły – subregionie Karpat wewnętrznych. Niecka podhalańska zbudowana jest z paleogeńskich utworów piaskowcowo-łupkowych leżących na mezozoicznych jednostkach tatrzańskich. Spągową, transgresywną część paleogenu stanowią skały węglanowe wykształcone w postaci zlepieńców, wapieni numulitowych i mułowców. Seria ta nosi nazwę eocenu tatrzańskiego lub eocenu węglanowego. Kompleks fliszowy o maksymalnej miąższości do 3000 m, wieku eocen środkowy – oligocen, został podzielony na następujące zespoły litologiczne: warstwy szaflarskie występujące tylko w północnym skrzydle niecki podhalańskiej, warstwy zakopiańskie zalegające w północnym i południowym skrzydle, warstwy chochołowskie budujące centralną część niecki podhalańskiej oraz warstwy ostryskie występujące tylko w zachodniej części niecki podhalańskiej (Kępińska 1997, 2001; Chowaniec 2009).

Na omawianym obszarze wody zwykłe związane są z utworami czwartorzędowymi, głównie aluwialnymi, wypełniającymi doliny rzeczne oraz z utworami fliszowymi, występującymi na przeważającej części badanego obszaru. Zrealizowane badania wykazały, że wody podziemne nie występują w typowych, stratygraficznych poziomach wodonośnych. Związane są one ze strefą przypowierzchniową fliszu, mocno zwietrzałą i spękaną, składającą się z odmiennych litologicznie skał różnego wieku. Strefa zawodniona tworzy nieciągły poziom wodonośny o zróżnicowanych cechach, takich jak pojemność czy przepuszczalność. Na ogół strefy zawodnione nie tworzą układów izolowanych i dlatego wody podziemne mogą przemieszczać się z jednego ośrodka do drugiego. Na granicach sąsiadujących ze sobą ośrodków o odmiennych cechach, nierzadko występują przejawy wód podziemnych w postaci źródeł czy podmokłości. Głębokość strefy wód słodkich w utworach fliszowych jest bardzo zróżnicowana i z reguły nie przekracza 100 m w niecce podhalańskiej. Wydajności z pojedynczego ujęcia rzadko przekraczają 2 m³/h. Uwzględniając lokalne uwarunkowania hydrologiczne i obserwowany deficyt wody przeznaczonej do spożycia, zagospodarowanie odpadowych, uzdatnionych wód geotermalnych może być rozpatrywane jako alternatywny sposób ich utylizacji.

5.3. Ocena możliwości pozyskania wód technologicznych

Woda obiegowa w instalacjach ciepłowniczych, w tym w ciepłowniczych systemach geotermalnych, winna posiadać odpowiednie parametry, uzależnione od wymagań technicznych producentów urządzeń przez które przypływa. Nie powinna ona powodować powstawania kamienia kotłowego, nie powinna korozyjnie działać na elementy instalacji i nie powinna się pienić. Osadzanie kamienia kotłowego zmniejsza współczynnik przenikania ciepła na wymiennikach, obniżając tym samym ich skuteczność. Dodatkowo może powodować zaburzenia przepływu i niepotrzebny wzrost oporów przepływu. Za powstawanie kamienia kotłowego odpowiada głównie obecność węglanów, krzemianów, siarczanów, zawiesin i olejów w wodzie (Bodzek i Konieczny 2005; Kowal i Świderska-Bróż 2005). Pienienie się wody obiegowej jest najczęściej efektem obecności związków organicznych i dużego zasolenia oraz nadmiernej alkaliczności (Kowal i Świderska-Bróż 2005). Korozyjność wody kotłowej jest głównie efektem obecności CO_2 , tlenu oraz nadmiernej zawartości chlorków, siarczanów i azotanów (Kowal i Świderska-Bróż 2005).

W Polsce wymagania dla wody obiegowej i wody uzupełniającej obiegi ciepłownicze ujęte są w Polskiej Normie PN-85/C-04601 *Woda do celów energetycznych. Wymagania i badania jakości wody dla kotłów wodnych i zamkniętych obiegów ciepłowniczych*. Norma rozgranicza wymagania odnośnie wody w instalacjach charakteryzujących się małym uzupełnianiem, poniżej 5 m³/h i w stosunku do większych strat przekraczających 5 m³/h. Wymagania obiegów zestawiono w tabeli 5.3.

Wyniki badań związanych z odsalaniem wód ujętych otworem Bańska IG-1 były podstawą rozważań dotyczących możliwości wykorzystania odsolonej wody geotermalnej, dla uzupełnienia ubytków wody sieciowej w największym polskim geotermalnym systemie ciepłowniczym zlokalizowanym w obrębie zbiornika niecki podhalańskiej. Jest on zarządzany przez PEC Geotermia Podhalańska SA (por. rozdział 1). Wykorzystuje on trzy otwory eksploatacyjne, o sumarycznej produkcji wody geotermalnej, Bańska IG-1, Bańska PGP-1 i Bańska PGP-3. Rurociąg przesyłowy pomiędzy ciepłownią a kotłownią szczytową w Zakopanem obejmuje około 14 km, a podłączonych jest do niego ponad 1500 odbiorców.

Woda geotermalna, w przypadku omawianej instalacji, krąży jedynie w krótkim obiegu między otworami eksploatacyjnymi i chłonnymi. Nie wypełnia ona systemu dystrybucji energii. Rolę nośnika pośredniczącego w dystrybucji energii geotermalnej pełni tam uzdatniona woda sieciowa. Aktualnie uzupełnianie ubytków wody sieciowej odbywa się przy wykorzystaniu wody wodociągowej. Stacja uzdatniania wody składa się ze zmiękczaczy jonitowych oraz degazatorów.

Wyniki przeprowadzonych badań z wykorzystaniem wody z ujęcia Bańska IG-1 wykazały, iż zastosowanie układu opartego na procesach UF-RO-1+RO-2 (rys. 4.1) lub UF-NF-RO (rys. 5.2), pozwala na uzyskanie wody spełniającej oczekiwane wymagania. Zastosowanie uzyskanego permeatu dla uzupełniania i napełniania obiegów ciepłowniczych wymaga dodatkowo korekty antykorozyjnej, szczególnie stabilizacji pH i odgazowania. Korekta pH przed drugim stopniem RO (rys. 5.1) do około 10 (dawkowanie NaOH) pozwala na wysoką retencję boru (96%), który usuwany jest z wody skutecznie tylko w środowisku alkalicznym (por. rozdział 5). Jednakże obniżenie stężenia tego wskaźnika nie jest konieczne przy zastosowaniu wody w celach technologicznych, dlatego korektę pH można przeprowadzić po zakończeniu odsalania.

Polska Norma PN-85/C-04601 nie specyfikuje wymagań w zakresie dopuszczalnego stężenia m.in. chlorków i siarczanów, a więc anionów wpływających na korozyjność wody, głównie wżerową. Jony te, tworząc rozpuszczalne związki z metalami, utrudniają powstawanie i wytrącanie tlenków metali. Zastosowanie przedstawionych technologii membranowych w odsalaniu wód geotermalnych pozwoliło na wysoki stopień retencji, dla chlorków 84% po RO-1 i 97% po RO-2, natomiast dla siarczanów 99% już po RO-1.

Równie korzystne wyniki uzyskano w procesie uzdatniania wody geotermalnej z ujęcia Mszczonów IG-1. Permeat pozyskany w procesie UF-NF-RO, odpowiadał normie w zakreTabela 5.3. Wymagania jakości wody do uzupełniania i napełniania obiegów ciepłowniczych (Polska Norma PN-85/C-04601)

Table 5.3. Water quality requirements for topping up and filling heating circuits (Polish Norm PN-85 / C-04601)

	Mniej n	uż 5 m ³ h ⁻¹	5 m ³ h ⁻¹	lub więcej
Parametr	woda obiegowa	woda do napełniania i uzupełniania obiegów	woda obiegowa	woda do napehniania i uzupełniania obiegów
Hď	9–10 w przypadku stosowania wymienników o rurach mosiężnych lub miedzianych: 8,5–9,2	≥ 8,5 tak, by zachować zakres dla wody obiegowej	9–10 w przypadku stosowania wymienników o rurach mosięźnych lub miedzianych: 8,5–9,2	≥ 8,5 tak, by zachować zakres dla wody obiegowej
Twardość ogólna, val/m ³	≤ 0,035	≤ 0,02	≤ 0,02	≤ 0,02
Zasadowość ogólna, val/m ³	nie normalizowana	nie normalizowana	≤ 1,4	≤ 1,0
Tlen rozpuszczony, g/m³	≤ 0,05	≤ 0,03 obowiązujące jest odgazowanie termiczne, wartość przed podaniem siarczynu sodowego	≤ 0,05	≤ 0,03
Siarczyny, g(SO ₃ ²⁻)/m ³	3-5	≥ 3 tak, by zachować zakres siarczynów w wodzie obiegowej. W przypadku napelniania obiegu oraz konserwacji w czasie postoju dopuszcza się 30-50	3–5	≥ 3 tak, by zachować zakres siarczynów wodzie obiegowej. W przypadku napehniania obiegu oraz konserwacji w czasie postoju dopuszcza się 30–40
Żelazo ogólne, g(Fe)/m ³	nie normalizowane	nie normalizowane	≤ 0,1	≤ 0,05
Fosforany, $g(PO_4^{3-})/m^3$	≤ 10	tak, by nie przekroczyć wartości w w odzie obiegowej	5-10	tak, by nie przekroczyć wartości w wodzie obiegowej
Zawiesina ogólna, g/m ³	< 5	< 5	≤ 5	≤ 5
Substancje ekstrahujące się rozpuszczalnikami organicznymi, g/m ⁻³	≤ 1	≤ 1	≤ 1	≤ 1
Inhibitory, g/m ³	wg indywidualnych ustaleń	wg indywidualnych ustaleń	wg indywidualnych ustaleń	wg indywidualnych ustaleń

5. Ocena możliwości pozyskania wód przeznaczonych do spożycia oraz technologicznych

sie wody technologicznej dla napełniania i uzupełniania strat w systemie ciepłowniczym. Mineralizacja ogólna wody wyniosła 14,2 mg/l, a woda posiadała praktycznie zerową twardość ogólną i węglanową (0,3 mg CaCO₃/l). Poza wykorzystaniem jako wody obiegu wtórnego w sieci ciepłowniczej można rozważyć jej dystrybucję w opakowaniach jednostkowych jako wody dejonizowanej.

W procesie odsalania woda ulega utlenieniu, dlatego ostatecznie, przed podaniem do systemu ciepłowniczego, konieczne jest jej odgazowanie metodą chemiczną bądź fizyczną w degazatorze próżniowym. Istota chemicznego odtleniania wody polega na dawkowaniu do niej silnych reduktorów wiążących tlen, najczęściej siarczynu sodu (Na₂SO₃). Jednakże powstający siarczan sodowy (Na₂SO₄) powoduje wzrost zasolenia wody, a jednocześnie w warunkach podwyższonego ciśnienia i przy intensywnym obciążeniu termicznym powierzchni wymiany ciepła może ulegać rozkładowi wzbogacając wodę dodatkowo w SO₂, co jest wadą tej metody (Kowal i Świderska-Bróż 2005). Zastosowanie degazatorów próżniowych może odgrywać podwójna rolę – odgazowania wody po procesie odsalania w systemie RO oraz odgazowania wtórnie natlenionej wody (na nieszczelnościach armatury, dławicach pomp itd.) sieciowej. W tym celu degazator próżniowy może być zainstalowany w formie *by-passu* rurociągu powrotnego. Pozwala to na systematyczne eliminowanie wtórnego natlenienia, a w przypadku konieczności uzupełnienia sieci wodą dodatkowo umożliwia płynne przejście w tryb jednoczesnego odgazowywania wody sieciowej i uzupełniającej.

Bez względu na to, czy do uzupełniania strat i napełniania obiegów ciepłowniczych wykorzystywana będzie woda wodociągowa czy schłodzona woda geotermalna, wymaga ona szczególnych zabiegów związanych z uzdatnianiem i odgazowaniem. Zwykle są to wysokosprawne procesy technologiczne, a w praktyce najczęściej stosowane są zmiękczacze jonitowe.

5.4. Podsumowanie

Wody geotermalne odsolone z wykorzystaniem procesów membranowych mogą być rozpatrywane jako źródło wody przeznaczonej do spożycia, jak również wody o znaczeniu gospodarczym, m.in. dla napełniania obiegów ciepłowniczych i uzupełniania ich strat. Powyższe pozwoliłoby na lepsze i bardziej wszechstronne wykorzystanie odpadowych, schłodzonych wód geotermalnych. Zamierzenie to może mieć szczególne znaczenie w obszarach deficytowych w wody zwykłe.

Wskazany kierunek wykorzystania wód może być szczególności zasadny w systemach geotermalnych pracujących w układzie otwartym, a więc przy wydobyciu wód słodkich i słonawych, często zrzucanych do cieków powierzchniowych oraz w układach półotwartych, w których do górotworu zatłaczana jest tylko część ochłodzonych wód (Tomaszewska 2014). Ochłodzona i uzdatniona woda geotermalna, może również stanowić potencjalne źródło wody wykorzystywanej w rolniczym nawadnianiu upraw oraz celach przemysłowych.

Literatura

- Bodzek M., Konieczny K., 2005 Wykorzystanie procesów membranowych w uzdatnianiu wody Application of membrane processes in water treatment. Oficyna Wydawnicza Projprzem-EKO, Bydgoszcz.
- Bujakowski W., Balcer M., Barbacki A.P., Bielec B., Tomaszewska B., Pająk L., Skrzypczak R., Dendys M., Kasztelewicz A., Dajek B., 2017 – Otwór geotermalny Mszczonów IG-1 – Rekonstrukcja i wieloletnia eksploatacja. Studia, Rozprawy, Monografie Nr 206, Wyd. IGSMIE PAN, Kraków.
- Chau N.D., Fujak M., 2007 Naturalna promieniotwórczość butelkowanych wód mineralnych Polski południowej. Współczesne Problemy Hydrogeologii, XIII, część 2, s. 153–163.
- Chowaniec, J., 2009 Studium hydrogeologii zachodniej części Karpat polskich. Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego 434, s. 1–98.
- IAEA 1996 International Basic Safety Standards for Protection against Ionizing Radiation and for the Safety of Radiation Sources, Vienna, 0074-1892.
- Kępińska B., 1997 Model geologiczno-geotermalny niecki podhalańskiej. Studia, Rozprawy, Monografie Nr 48, Seria Studia, Rozprawy, Monografie. Wyd. CPPGSMiE PAN, Kraków.
- Kępińska, B., 2001 Warunki hydrotermalne i termiczne podhalańskiego systemu geotermalnego w rejonie otworu Biały Dunajec PAN-1. Wyd. IGSMIE PAN, Kraków.
- Kmiecik E., Tomaszewska B., Wątor K., Bodzek M., Rajca M., Tyszer M., 2017 Implementation of QA/QC program in research related to the membrane processes used in geothermal water treatment. Desalination And Water Treatment 73, s. 339–347.
- Kowal A.L., Świderska-Bróż M., 2005 Oczyszczenie wody Water treatment. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.
- Polska Norma PN-85/C-04601 Woda do celów energetycznych. Wymagania i badania jakości wody dla kotłów wodnych i zamkniętych obiegów ciepłowniczych.
- Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz.U. z 2017 r. poz. 2294).
- Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 18 stycznia 2005 r. w sprawie dawek granicznych promieniowania jonizującego (Dz.U. z 2005 r., Nr 20, poz. 168).
- Tomaszewska B., 2015 Warunki hydrogeotermalne w regionie Mszczonowa. Technika Poszukiwań Geologicznych Geotermia, Zrównoważony Rozwój 55(1), s. 81–94.
- Tomaszewska B., Bodzek M., 2013 The removal of radionuclides during desalination of geothermal waters containing boron using the BWRO system. Desalination 309, s. 284–290.

Ocena możliwości pozyskania cieczy i substancji balneologicznych w procesie uzdatniania schłodzonych wód geotermalnych

6.1. Wprowadzenie

Skład chemiczny retentatu (koncentratu) zależy od składu chemicznego wody surowej, poddawanej odsalaniu, stopnia retencji poszczególnych składników wody oraz wydajności instalacji odsalania (zatężenia koncentratu). Zarządzanie koncentratem stanowi jedno z kluczowych problemów i ograniczeń wykorzystania technik odsalania wód w obszarach położonych w znacznej odległości od morza (Rioyo i in. 2018). Nieuzdatniony lub niewłaściwie zagospodarowany koncentrat może powodować bowiem negatywne skutki środowiskowe, z powodu wysokiego zasolenia, a niejednokrotnie również z uwagi na obecność substancji toksycznych (Joo i Tansel 2015; Shanmuganathan i in. 2016; Tomasini 2017). Biorąc jednakże pod uwagę specyfikę składu chemicznego, koncentrat może też stanowić cenne źródło soli mineralnych (Rioyo i in. 2018; Mohammadesmaeili i in. 2010), nowych produktów, związ-ków chemicznych dla dalszego wykorzystania w różnych gałęziach przemysłu (Istriokhatun i in. 2018; Jeppesen i in. 2009), w tym w balneologii i kosmetologii (Kim i in. 2017; Tomaszewska 2018).

W odniesieniu do wód wysokozasolonych, dąży się do uzyskiwania produktu stałego, soli o znaczeniu balneologicznym bądź gospodarczym (por. rozdział 2). Stąd, zwykle technologie oczyszczania wód wyposażone są w systemy krystalizacji zatężonego koncentratu z odzyskiem destylatu. Otrzymywana jest w ten sposób sól, której właściwości balneologiczne wynikają głównie z podwyższonej zawartości jodu. W zależności od stopnia oczyszczenia produkowana może być również sól spożywcza bądź sól m. in. dla potrzeb zimowego utrzymania dróg.

Wody geotermalne bogate są w potas i mikroelementy, takie jak Li, Sr, B, Br, I oraz krzemionkę. W wielu regionach świata stosowane są metody ekstrakcji, elektrolizy i strącania soli siarczanowych z wód geotermalnych (Gallup 1998). Szczególnie cennym mikroelementem jest bor, jednakże jego odzysk wymaga znacznego zagęszczenia roztworu, czyli zawartości w koncentracie na poziomie kilkuset mg/l. Dodanie kwasu solnego do nasyconego roztworu boraksu pozwala na wytrącenie kwasu borowego $B(OH)_3$ z wody (Durrant i Durrant 1965). Krystalizuje on w postaci miękkich, perłowo białych trójskośnych kryształów. Kwas borowy jest stosowany jako nawóz, środek do impregnacji drewna, łagodny środek dezynfekujący również jako konserwant (Tomaszewska 2010). Odzyskiwanie boraksu i kwasu borowego z wód geotermalnych prowadzone jest na skalę przemysłową we Włoszech (Lund 2001; Barbier 2002; Gallup 1998). Rocznie w Lardarello (Toskania) z wód geotermalnych wytwarza się 50 tys. ton kwasu borowego i 12 tys. ton boraksu (Carella i Sommaruga 2000).

Chlorek sodu (NaCl) jest jednym z najważniejszych związków chemicznych powszechnie stosowanych w przemyśle (Liu i in. 2016). Z tego względu, biorąc pod uwagę aspekty ekologiczne i ekonomiczne (Thomas i in. 2018), za perspektywiczne uznaje się przemysłowe wykorzystanie soli z koncentratu (Liu i in. 2016; Kim 2011). Kluczowe w tym względzie sa właściwości fizyczne i skład chemiczny roztworu. Szczególna role ta specyfika odgrywa w przypadku wykorzystania wód w basenach kąpielowych czy zabiegach balneologicznych i leczniczych, gdzie zwraca się szczególną uwagę na występowanie w wodzie podwyższonych stężeń składników mineralnych, swoistych, takich jak kwas metakrzemowy, jodki, radon, siarkowodór. Składniki te wpływają bowiem pozytywnie na kondycję skóry, mają korzystny wpływ na układ oddechowy lub odgrywają istotną rolę w rehabilitacji narządu ruchu. W przypadku zatężania wód geotermalnych wysoka zawartość niektórych rozpuszczonych pierwiastków i związków chemicznych w wodach pozytywnie wpływa na właściwości koncentratu, a w ślad za tym może korzystnie oddziaływać na stan skóry i łagodzenie objawy chorób dermatologicznych. Wiodący producenci kosmetyków wytwarzanych na bazie wód geotermalnych zapewniają, że produkty te działają kojąco, zmiękczająco i uspokajająco na skórę, wzmacniają naturalne funkcje ochronne skóry i pomagają zwalczać oznaki starzenia. Najbardziej rozpoznawalnymi koncernami produkującymi kosmetyki na bazie wód geotermalnych są Avene, La Roche Posay, Vichy i Blue Lagoon (Huang i in. 2018; Lund 1996; Bacle i in. 1999), a w Polsce: Iwostin, Termy Uniejów, Uzdrowisko Rabka, Termissa. Tym bardziej wydaje się, że wykorzystanie technik membranowych może dostarczyć rozwiązań dla pozyskania nowych produktów, cieczy i substancji balneologicznych.

Zgodnie z przyjętą w rozdziałach 3 i 4 metodyką badań przeprowadzono kilkadziesiąt eksperymentów, z wykorzystaniem procesów nanofiltracji i odwróconej osmozy, w skali laboratoryjnej i półprzemysłowej, celem oceny właściwości koncentratów wód geotermalnych. Badania te realizowano równolegle z badaniami jakości permeatu, pozyskiwanego w trakcie uzdatniania wód geotermalnych (por. rozdział 3, 4 i 5).

6.2. Badania laboratoryjne

Zakres zrealizowanych badań obejmował oznaczenia składu chemicznego koncentratów (makro- i mikroelementy). Wyniki badań zatężania wody geotermalnej z ujęcia Bańska IG-1 (GT1 – por. rozdział 3), z wykorzystaniem czterech membran RO przedstawiono w tabeli 6.1. 6. Ocena możliwości pozyskania cieczy i substancji balneologicznych...

Tabela 6.1. Wyniki badań koncentratu z zatężania wody z ujęcia Bańska IG-1
z wykorzystaniem wytypowanych membran RO
(25 i 50% odzysk koncentratu, ciśnienie transmembranowe 15 bar)

Table	6.1.	The	result	s of r	researc	h of	water	conc	entrate	from	Bańska	IG-1	l well	for	differen	t RO
1	men	nbra	nes (2	25 ar	nd 50%	con	centrc	ite rec	covery,	transr	nembrc	ne p	oressu	re [.]	15 bar)	

	Mem BW30	brana FR-400	Mem BW30F	brana IR-440i	Mem RO B4	brana 00 HR	Mem A	brana G
Wskaźnik	koncentr	at [mg/l]	koncentr	at [mg/l]	koncentr	at [mg/l]	koncentr	at [mg/l]
	25%	50%	25%	50%	25%	50%	25%	50%
Na ⁺	1128,7	844,1	1248,3	831,4	1299,7	823,3	1108,2	826,7
K ⁺	109,3	83,5	125,1	81,1	128,1	79,7	107,8	78,8
Ca ⁺²	426,6	330,8	479,6	347,9	479,7	342,4	444,5	343,6
Mg ⁺²	92,6	69,5	102,2	72,4	111,8	70,5	94,6	71,2
Sr ⁺²	13,54	10,48	15,12	10,87	15,87	10,73	14,02	10,66
Cl-	1020,0	845,0	1367,0	843,4	1404	978,5	1136,0	814,5
SO4 ⁻²	1776,3	1389,66	2009,0	1319,9	2020,8	1305,6	1721,1	1306,7
H ₂ SiO ₃	166,59	129,25	188,94	132,62	212,6	129,28	174,44	129,7
Al ⁺³	0,007	0,01	0,008	0,009	0,010	0,012	0,009	0,008
Fe ⁺²	0,115	0,165	0,244	0,034	0,010	0,015	0,021	0,025
Ba ⁺²	0,079	0,058	0,093	0,084	0,091	0,077	0,097	0,080

Badania wykazały, że najbardziej efektywnie zatężanie wody geotermalnej przebiegało z wykorzystaniem membran BW30HR-440i oraz RO B400 HR, w szczególności przy 25% odzysku koncentratu z nadawy (75% odzysku permeatu). Szczególnie interesująco wzrosła zawartość kwasu metakrzemowego w roztworze, osiągając wartość powyżej 200 mg/l, co jest istotne w kontekście potencjalnego wykorzystania wody w celach kosmetycznych. Koncentrat może znaleźć zastosowanie również jako alternatywny produkt o cechach balneologicznych. W przypadku ośrodków rekreacyjnych wykorzystujących wody geotermalne możliwe jest wzbogacenie oferty, m.in. poprzez wykorzystanie zagęszczonego roztworu w tężniach lub dla zróżnicowania zasolenia wody w nieckach basenowych oraz mieszanie go z wodami niskozmineralizowanymi. Konieczne w tym celu jest zweryfikowanie obecności w koncentracie mikroelementów toksycznych, takich jak arsen, bar, bor, metale ciężkie i in.; podwyższone stężenia tych pierwiastków mogą bowiem ograniczyć kierunki wykorzystania roztworu w określonych przypadkach. W tym kontekście uznano za stosowne odniesienie jakości koncentratu do wytycznych wynikających z rozporządzenia Ministra Zdrowia Tabela 6.2. Wyniki badań koncentratu z zatężania wody z ujęcia Bańska IG-1 w porównaniu do wymogów rozporządzania MZ (Rozporządzenie... 2006) Table 6.2. The results of research of water concentrate from Bańska IG-1 well in accordance to regulation of MH (Rozporządzenie... 2006)

	L L							1			
orana G	koncentra 25%	0,006	0,0001	0,0001	0,0003	0,008	0,031	12,7	0,021	0,0014	0,0966
Meml A	koncentrat 50%	0,005	0,0001	0,0001	0,0003	0,007	0,026	10,43	0,017	0,001	0,0800
brana 00 HR	koncentrat 25%	600'0	0,0001	0,0001	0,0003	0,010	0,032	16,44	0,024	0,0016	0,0911
Mem RO B4	koncentrat 50%	0,007	0,0001	0,0001	0,0003	0,012	0,029	9,83	0,017	0,0012	0,0770
BW30HR-	koncentrat 25%	0,003	0,0001	0,0001	0,0003	0,008	0,019	16,74	0,011	0,0007	0,0933
Membrana 44	koncentrat 50%	0,005	0,0001	0,0001	0,0003	0,009	0,029	12,140	0,02	0,0011	0,0836
brana FR-400	koncentrat 25%	0,002	0,0001	0,0001	0,0003	0,007	0,014	14,8	0,007	0,0007	0,0787
Mem BW301	koncentrat 50%	0,003	0,0001	0,0001	0,0003	0,01	0,013	12,93	0,005	0,0006	0,0580
ie stężenia danych seniach ch	użytek zewnętrzny [mg/l]	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
: dopuszczalr lków niepożą niernych stęż az toksyczny	inhalacje [mg/l]	0,03	0,01	0,001	0,003	0,1	0,01	30,00	0,1	0,01	10,0
Najwyższe składni w nadr or	kuracja pitna [mg/l]	0,03	0,01	0,001	0,003	0,1	0,01	5,00	0,05	0,01	1,0
Wskaźnik		Ni	Pb	Hg	Cd	Al	Cr	В	As	Sb	Ba

Pozyskanie wód przeznaczonych do spożycia oraz cieczy i substancji balneologicznych...

Koncentrat GT4	[mg/l]	0,006	0,0001	0,0001	0,0003	0,005	0,135	0,12	0,015	0,0002	0,0289
Koncentrat GT3	[mg/l]	0,006	0,0001	0,0001	0,0003	0,005	0,005	0,13	0,001	0,0002	0,0411
Koncentrat GT2	[mg/l]	0,002	0,0001	0,0001	0,0003	0,005	0,038	1,41	0,011	0,0002	0,1561
Koncentrat GT1	[mg/l]	0,002	0,0001	0,0001	0,0003	0,007	0,014	14,84	0,007	0,0007	0,0787
nia składników t stężeniach oraz	użytek zewnętrzny [mg/l]	1	I	I	I	I	I	I	I	I	I
łopuszczalne stęże ch w nadmiernych toksycznych	inhalacje [mg/l]	0,03	0,01	0,001	0,003	0,1	0,01	30,00	0,1	0,01	10,0
Najwyższe (niepożądany	kuracja pitna [mg/l]	0,03	0,01	0,001	0,003	0,1	0,01	5,00	0,05	0,01	1,0
Wskaźnik		Ni	Pb	Hg	Cd	Al	Cr	В	As	Sb	Ba

Tabela 6.3. Wyniki badań koncentratu z zatężania wody z ujęć GT1, GT2, GT3, GT4 w porównaniu do wymogów rozporządzania MZ

(Rozporządzenie... 2006) (50% odzysk koncentratu, ciśnienie transmembranowe 15 barów)

Table 6.3. The results of research of water concentrate from GT1, GT2, GT3, GT4 wells in accordance to regulation of MH

(Rozporządzenie... 2006) (25% concentrate recovery, transmembrane pressure 15 bar)

6. Ocena możliwości pozyskania cieczy i substancji balneologicznych...

z dnia 13 kwietnia 2006 r. w sprawie zakresu badań niezbędnych do ustalenia właściwości leczniczych naturalnych surowców leczniczych i właściwości leczniczych klimatu, kryteriów ich oceny oraz wzoru świadectwa potwierdzającego te właściwości (Dz.U. z 2006 r. Nr 80 poz. 565). Najwyższe dopuszczalne stężenia wybranych składników niepożądanych w nadmiernych stężeniach oraz toksycznych według ww. regulacji prawnych przedstawione zostały w tabeli 6.2, a szczegółowy zakres można znaleźć w załączniku nr 4 do rozporządzenia.

Zawartość składników niepożądanych w koncentratach pozyskanych w trakcie przywołanego powyżej eksperymentu opartego na zatężaniu wody z ujęcia Bańska IG-1, z wykorzystaniem wybranych membran przedstawiono w tabeli 6.2. Tekstem wytłuszczonym zaznaczono wartości przekraczające dopuszczalne stężenia dla użytku wody w kuracji pitnej. Stwierdzono, że z powodu podwyższonej zawartości chromu i boru koncentrat w żadnym z rozpatrywanych przypadków nie spełnia wymogów dla wykorzystania w kuracji pitnej oraz nie może być wykorzystywany w inhalacji. Koncentraty spełniają natomiast wymagania dla użytku zewnętrznego, np. w wannach i basenach kąpielowych.

Analiza wyników badań z zatężania wody z ujęcia Bańska IG-1, zdecydowała o realizacji kolejnych testów. Badania z wykorzystaniem membrany DOW FILMTECTMBW30FR-400, zrealizowano dla wody z ujęć Bańska IG-1 (GT1, powtórzony test), Uniejów PIG/AGH-2 (GT2), Mszczonów IG-1 (GT3) i ujęcia Anna w Busku Zdroju (GT4) (por. rozdział 3). W tabeli 6.3 zaprezentowano wybrane składniki nieorganiczne, niepożądane i toksyczne, uzyskanych podczas testów z wykozrysa systemie *dead-end*, zrealizowanych pod ciśnieniem transmembranowym 15 bar, z odzyskiem koncentratu wynoszącym 25%.

Wyniki badań potwierdziły brak możliwości wykorzystania zatężonej wody z ujęcia Bańska IG-1 w kuracji pitnej i w inhalacjach, ze względu na podwyższoną zawartość chromu i boru. Z uwagi na podwyższone stężenie chromu w kuracji pitnej i inhalacjach również nie jest możliwe wykorzystywanie wody z ujęć GT2 i GT4. Korzystne wyniki zatężania uzyskano natomiast dla wody z ujęcia GT3 – Mszczonów IG-1. Zawartość wszystkich składników potencjalnie toksycznych w koncentracie jest niska, a woda ta może być rozpatrywana jako alternatywny produkt przeznaczony do spożycia, dostarczający naturalne składniki mineralne w celu wzbogacenia diety. Zatężona woda może również być wykorzystywana do inhalacji. Wszystkie badane koncentraty spełniają kryteria wykorzystania zewnętrznego.

6.3. Badania w skali półtechnicznej

W trakcie realizacji pilotowych badań uzdatniania wód geotermalnych w skali półprzemysłowej (por. rozdział 4), przeprowadzono badania właściwości fizykochemicznych retentatu (koncentratu), pozyskanego w trakcie zatężania wody z ujęć Bańska IG-1, Uniejów PIG/AGH 2. Schemat procesu technologicznego przedstawiono na rysunku 4.1. Próbki wody do badań pobierano bezpośrednio, po pierwszym (RO-1) oraz po drugim stopniu RO (RO-2). Wyniki przeprowadzonych analiz przedstawiono w tabelach 6.4, 6.5. Tabela 6.4. Szczegółowe wyniki analiz fizykochemicznych retentatu uzyskanego w wyniku odsalania wody z otworu Bańska IG-1

Wskaźnik	Po RO-1	Po RO-2	Suma
Mineralizacja, mg/l	8461,0	324,1	8785,1
Twardość ogólna, mg CaCO ₃ /l	2112	3	2115
Twardość węglanowa, mg CaCO ₃ /l	234,8	3	237,8
Przewodność, mS/cm	10,93	0,439	11,369
SiO ₂ , mg/l	198,10	4,22	202,32
H ₂ SiO ₃ , mg/l	257,5	5,49	262,99
Na, mg/l	1710,0	84,01	1794
K, mg/l	141,6	3,53	145,13
Li, mg/l	3,483	0,047	3,53
Be, mg/l	<0,005	<0,005	<0,005
Ca, mg/l	645,1	<10,0	645,1
Mg, mg/l	122,1	0,73	122,83
Ba, mg/l	0,189	<0,01	0,189
Sr, mg/l	18,61	<0,2	18,64
Fe, mg/l	28,16	0,57	28,73
Mn, mg/l	0,427	0,007	0,434
Ag, mg/l	<0,01	<0,01	<0,01
Zn, mg/l	0,018	0,05	0,068
Cu, mg/l	0,014	0,005	0,019
Ni, mg/l	0,079	<0,005	0,079
Co, mg/l	0,0014	<0,0005	0,0014
Pb, mg/l	<0,0005	0,0011	0,0011
Hg, mg/l	0,0009	<0,0001	0,0009
Cd, mg/l	<0,0005	<0,0005	<0,0005
Se, mg/l	0,020	<0,010	0,02
Sb, mg/l	0,001	<0,001	0,001
Al, mg/l	<0,010	<0,010	<0,010

Table 6.4. Detailed results of the physical and chemical analysis of the retentate obtained as a result of desalination of water from the Bańska IG-1 well

Tabela 6.4. cd.

Wskaźnik	Po RO-1	Po RO-2	Suma
Cr, mg/l	0,081	<0,005	0,081
Mo, mg/l	0,2	<0,2	0,2
V, mg/l	<0,05	<0,05	<0,05
Zr, mg/l	<0,002	<0,002	<0,002
Ti, mg/l	<0,02	<0,02	<0,02
As, mg/l	0,0045	0,012	0,0165
Tl, mg/l	<0,0005	<0,0005	<0,0005
W, mg/l	<0,01	<0,01	<0,01
Cl, mg/l	2373	60,4	2433,4
SO ₄ , mg/l	2808	10,72	2818,72
HCO ₃ ,mg/l	286,5	118,2	404,2
CO ₃ , mg/l	<0,5	<0,5	<0,05
PO ₄ , mg/l	0,531	0,0131	0,662
B, mg/l	15,67	7,19	22,86

Zawartość substancji rozpuszczonych w zatężonym roztworze uzyskanym w trakcie odsalania wód z ujęć Bańska IG-1 oraz Uniejów PIG/AGH-2 znacznie przekracza stężenia w "surowych" wodach geotermalnych (nadawie) (por. rozdział 4, tab. 4.1). Mieszanina koncentratu uzyskanego po RO-1 i RO-2 w procesie odsalania wody z ujęcia Bańska IG-1, posiadała mineralizację 8,78 g/l, przy podwyższonym stężeniu substancji decydujących o walorach leczniczych/balneologicznych wody: kwasu metakrzemowego (263 mg/l), jonu fluorkowego (2 mg/l), jonu jodkowego (2,47 mg/l). W wyniku zagęszczenia roztworu wzrosła jednocześnie w wodzie zawartość jonów boru do wartości 22,86 mg/l. Uwzgledniając najwyższe dopuszczalne stężenia wybranych składników niepożądanych w nadmiernych stężeniach oraz toksycznych według przywołanych wcześniej kryteriów oceny właściwości leczniczych wód (Rozporządzenie 2006), nie stwierdzono w koncentracie substancji uniemożliwiających jego zastosowanie do użytku zewnętrznego, a więc m.in. wykorzystywanego w basenach rekreacyjnych. Przekroczenia w zakresie stężenia chromu (0,081 mg/l przy dopuszczalnym 0,01 mg/l), niklu (0,079 mg/l przy dopuszczalnym 0,03 mg/l) odnotowano wyłącznie w odniesieniu do wód stosowanych w kuracji pitnej lub inhalacjach, a jonów boru (22,86 mg/l przy dopuszczalnym 5,0 mg/l) dla kuracji pitnej stosowanej w okresie powyżej 1 miesiąca.

Tabela 6.5. Szczegółowe wyniki analiz fizykochemicznych retentatu uzyskanego w wyniku odsalania wody z otworu Uniejów PIG/AGH-2

Wskaźnik	Po RO-1	Po RO-2	Suma
Mineralizacja, mg/l	13006,0	4500	17506,0
Twardość ogólna, mg CaCO ₃ /l	907,1	89,3	996,4
Twardość węglanowa, mg CaCO ₃ /l	63,7	89,3	153
Przewodność, mS/cm	23,60	11,70	35,3
SiO ₂ , mg/l	62,82	18,74	81,56
H ₂ SiO ₃ , mg/l	81,67	24,36	106,03
Na, mg/l	4376	1348	5724
K, mg/l	43,13	17,72	60,85
Li, mg/l	0,401	0,287	0,688
Be, mg/l	<0,005	<0,005	<0,005
Ca, mg/l	278,9	34,76	313,66
Mg, mg/l	51,36	0,62	51,98
Ba, mg/l	0,385	<0,01	0,385
Sr, mg/l	11,23	0,887	12,502
Fe, mg/l	0,237	0,144	0,381
Mn, mg/l	0,153	0,016	0,169
Ag, mg/l	<0,01	<0,01	<0,01
Zn, mg/l	<0,01	<0,01	<0,01
Cu, mg/l	0,024	0,032	0,056
Ni, mg/l	<0,005	0,006	0,006
Co, mg/l	<0,0005	<0,0005	<0,0005
Pb, mg/l	<0,0005	<0,0005	<0,0005
Hg, mg/l	<0,0001	<0,0001	<0,0001
Cd, mg/l	<0,0005	<0,0005	<0,0005
Se, mg/l	0,011	0,032	0,043
Sb, mg/l	<0,001	<0,001	<0,001
Al, mg/l	<0,01	0,018	0,018

Table 6.5. Detailed results of the physical and chemical analysis of the retentate obtained as a result of desalination of water from the Uniejów PIG/AGH-2 well

Pozyskanie wód j	przeznaczonych	do spożycia	oraz cieczy i	i substancji	balneologicznych
------------------	----------------	-------------	---------------	--------------	------------------

Tabela 6.5. cd.

Table 6.5. cont.

Wskaźnik	Po RO-1	Po RO-2	Suma
Cr, mg/l	0,129	0,308	0,437
Mo, mg/l	<0,20	<0,20	<0,20
V, mg/l	<0,05	0,102	0,102
Zr, mg/l	<0,002	<0,002	<0,002
Ti, mg/l	<0,02	<0,02	<0,02
As, mg/l	0,035	0,035	0,070
Tl, mg/l	<0,0005	<0,0005	0,0005
W, mg/l	<0,01	<0,01	<0,01
Cl, mg/l	7870	1464	9334
SO ₄ , mg/l	208,0	108,2	316,2
HCO ₃ ,mg/l	77,7	1450	1527,7
CO ₃ , mg/l	<0,5	<0,5	<0,5
PO ₄ , mg/l	0,2215	<0,0061	0,2215
B, mg/l	1,65	12,20	13,85

Koncentrat uzyskany w procesie odsalania wody z otworu Uniejów PIG/AGH-2 charakteryzował się mineralizacją 17,506 g/l oraz podwyższoną zawartość kwasu metakrzemowego (106,03 mg/l), przy stężeniu boru 13,8 mg/l. Również w tym przypadku nie stwierdzono występowania w koncentracie substancji ograniczających wykorzystanie roztworu do użytku zewnętrznego, a w stosunku do wymagań dla wód przeznaczonych do kuracji pitnej i inhalacji – przekroczona została zawartość arsenu (0,07 mg/l przy dopuszczalnym 0,05 mg/l), chromu (0,437 mg/l przy dopuszczalnym 0,01 mg/l) oraz boru (13,81 mg/l przy dopuszczalnym 5,0 mg/l).

Warto zwrócić uwagę na fakt, że koncentraty uzyskane w trakcie pilotowych badań odsalania wód geotermalnych wykazywały zbliżone właściwości do naturalnych wód leczniczych, słonawych i słonych ujmowanych m.in. w uzdrowisku Rabka Zdrój. Zaletą jest to, że roztwór posiadał zdecydowanie niższe stężenie boru (por. rozdział 4, tab. 4.1), a z uwagi na temperaturę, około 30°C, zachowywał walory wody geotermalnej.

Pozytywne wyniki badań pilotowych, stały się podstawą dalszych eksperymentów które zrealizowano w latach 2015–2017 (por. rozdział 5), z wykorzystaniem wód geotermalnych, z ujęć:

- Bańska IG-1 (wody podhalańskiego systemu geotermalnego),
- Bańska PGP-1 i Bańska PGP-3 (wody z podhalańskiego systemu geotermalnego, zmieszane wody z dwóch ujęć),
- Uniejów PIG/AGH-2 (wody kredy dolnej Niżu Polskiego),
- Mszczonów IG-1 (wody kredy dolnej Niżu Polskiego),
- Kleszczów GT-1 (wody jury dolnej Niżu Polskiego).

Badania w kierunku wykorzystania koncentratów prowadzono równolegle z analizami jakości permeatu pozyskiwanego w trakcie uzdatniania wód geotermalnych. Zakres badań był bardzo szeroki i obejmował oznaczenia właściwości fizycznych (T, pH, PEW), chemicznych (makro- i mikroelementy) – przy uwzględnieniu składników o znaczeniu leczniczym, potencjalnych składników toksycznych (metali ciężkich) oraz substancji radioaktywnych. Proces uzdatniania/zatężania wód geotermalnych prowadzono z wykorzystaniem technik membranowych, dostosowując układ technologiczny do specyfiki właściwości wody surowej – nadawy, czyli schłodzonej wody geotermalnej (wykorzystanej wcześniej w celach energetycznych), według schematu przedstawionego w rozdziale 5 (rys. 5.1 i 5.2).

Ogółem wykonano 18 testów, z wykorzystaniem pięciu wód geotermalnych, przy różnym układzie procesowym, umożliwiającym prześledzenie wpływu zmian kluczowych czynników na jakość uzyskiwanych produktów. Modyfikowano pH nadawy, jej właściwości chemiczne, ciśnienie transmembranowe, poziom odzysku permeatu i koncentratu, prowadzono recyrkulację koncentratu w procesie uzdatniania wód. Podstawowe dane dotyczące konfiguracji systemu uzdatniania wody w odniesieniu do specyfiki nadawy przedstawiono w tabeli 6.6.

Odsalanie nisko zmineralizowanych wód geotermalnych (mineralizacja zwykle do kilku g/l) może stanowić metodę dywersyfikacji dostaw wody dla potrzeb gospodarczych czy też technologicznych miedzy innymi w obiegu wtórnym systemu dystrybucji ciepła sieciowego (por. rozdział 5). Wydajność instalacji odsalania wód w rozpatrywanych przypadkach jest znacznie niższa od tych stosowanych na dużą skalę w obszarach deficytowych w zasoby wody przeznaczone do spożycia przez ludzi. W konsekwencji strumień powstałego koncentratu to około kilka do kilkadziesiąt m³/h, a jego ilość zależy bezpośrednio od przyjętego poziomu odzysku permeatu. Badania odsalania wód geotermalnych, przedstawione w tabeli 6.6, realizowane były, przy odzysku permeatu na poziomie od 90–50%, co oznacza, uzysk koncentratu wynosił od 10 do 50% strumienia nadawy.

Zgodnie z przyjętą metodyką dla każdej z badanych wód wykonano szereg testów ukierunkowanych na pozyskanie nowych, użytecznych koncentratów wód geotermalnych. Dla osiągnięcia wyższego stopnia zatężania wody, przeprowadzono również eksperymenty obejmujące recyrkulację koncentratu uzyskiwanego w procesie nanofiltracji i/lub odwróconej osmozy. Powyższe umożliwiło również uzyskanie zróżnicowanych pod względem właściwości fizykochemicznym użytecznych roztworów. Podczas testów, nie stosowano antyskalantów, biocydów i innych substancji chemicznych. Odczyn nadawy przed RO-1 obniżono do około 5,5 poprzez dozowanie znikomych ilości kwasu solnego, co skutecznie zapobiegło skalingowi membran. Pozytywne efekty takich działań zostały przedstawione w rozdziale 4.

5
Ψ
=
O
ž
~
~
조
Ψ
+-
\cap
×
Ψ
0
~
~
∇
×
0
>
>
~
~
<u>t</u>
ę,
~
5
Φ
÷
\sim
5
9
1
O
Ē
<u>+</u>
C
-
77
Ŷ
0
\sim
()
. <u>ж</u>
~~~
U
12
Ψ
-
0
Ň
1.4
~
≥
≥
≷
∢ ≮
dy  ≪
ady w
ody w
vody w
wody w
i wody w
a wody w
ila wody w
nia wody w
ania wody w
ania wody w
niania wody w
niania wody w
itniania wody w
atniania wody w
latniania wody w
datniania wody w
zdatniania wody w
uzdatniania wody w
uzdatniania wody w
i uzdatniania wody w
iji uzdatniania wody w
cji uzdatniania wody w
acji uzdatniania wody w
lacji uzdatniania wody w
alacji uzdatniania wody w
alacji uzdatniania wody w
italacji uzdatniania wody w
istalacji uzdatniania wody w
nstalacji uzdatniania wody w
instalacji uzdatniania wody w
i instalacji uzdatniania wody w
a instalacji uzdatniania wody w
ija instalacji uzdatniania wody w
cja instalacji uzdatniania wody w
xcja instalacji uzdatniania wody w
acja instalacji uzdatniania wody w
iracja instalacji uzdatniania wody w
uracja instalacji uzdatniania wody w
yuracja instalacji uzdatniania wody w
guracja instalacji uzdatniania wody w
figuracja instalacji uzdatniania wody w
nfiguracja instalacji uzdatniania wody w
nnfiguracja instalacji uzdatniania wody w
onfiguracja instalacji uzdatniania wody w
(onfiguracja instalacji uzdatniania wody w
Konfiguracja instalacji uzdatniania wody w
. Konfiguracja instalacji uzdatniania wody w
5. Konfiguracja instalacji uzdatniania wody w
.6. Konfiguracja instalacji uzdatniania wody w
5.6. Konfiguracja instalacji uzdatniania wody w
6.6. Konfiguracja instalacji uzdatniania wody w
a 6.6. Konfiguracja instalacji uzdatniania wody w
a 6.6. Konfiguracja instalacji uzdatniania wody w
sla 6.6. Konfiguracja instalacji uzdatniania wody w
ela 6.6. Konfiguracja instalacji uzdatniania wody w
oela 6.6. Konfiguracja instalacji uzdatniania wody w
ibela 6.6. Konfiguracja instalacji uzdatniania wody w

Table 6.6. Configuration of the water treatment installation depending on geothermal water characteristics

	Iyp hydrochemiczny koncentratu (,36% SO ₄ -Cl-Na-Ca 1,0% SO ₄ -Cl-Na-Ca )98% SO ₄ -Cl-Na-Ca 0,7% SO ₄ -Cl-Na-Ca		,97% SO4-Cl-Na-Ca	,97% Cl-SO ₄ -Na-Ca	,97% Cl-SO ₄ -Na-Ca	1,2% Cl-Na	0,7% Cl-Na	0,63% Cl-Na	1,3% Cl-Na	0,17% Cl-Ca-Na	0,11% Cl-Ca-Na,	,21% Cl-SO ₄ -Na-Ca	,21% Cl-SO ₄ -Na-Ca	,35% Cl-SO ₄ -Na-Ca	1,05% Cl-Na	0,85% Cl-Na			
_	Nr kolejny koncentratu (tab. 6.7)	1 1	2	3	4 (	5	1 0	2 0		2	3	4	1	2	3 0	4 0	5 0	1	2
	Poziom recyrkulacji koncentratu [%]	100	100	100	1	1			I	66	1	I	40 50		1	I	I	1	100
	Poziom odzysku permeatu [%]	permeatu [%] 90		83	65	84	50	50	70	62	66	75	67	58	80	06	83	76	71
	Konfiguracja procesu zatężania wody			Wariant I (rvs. 5.1)			Wariant I	(rys. 5.1)	Wariant II (NF koncentrat) (rys. 5.2) Wariant II (RO koncentrat) (rys. 5.2)			Variant II (NF concentrate) (rys. 5.2)	Wariant I (rys. 5.1)					Wariant II (NF koncentrat)	(rys. 5.2)
	Typ hydrochemiczny wody 0,25% SO ₄ -Cl-Na-Ca						0,23%	SO4-Cl-Na-Ca			0,47% Cl-Na								
	Woda geotermalna z ujęcia Bańska IG-1						Bańska PGP-1/	Bańska PGP-1/ /Bańska PGP-3 Uniejów PIH/AGH-2 Mszczonów IG-1							Kleszczów GT-1				

Pozyskanie wód przeznaczonych do spożycia oraz cieczy i substancji balneologicznych...

162

Wyniki badań posłużyły do wydania przez Zakład Tworzyw Uzdrowiskowych w Poznaniu – Państwowego Zakładu Higieny w Warszawie (PZH 2017) opinii pt.: Ocena właściwości biochemicznych koncentratów pozyskanych w wyniku uzdatniania wód geotermalnych w aspekcie możliwości ich wykorzystania do celów kosmetycznych lub profilaktycznych. Dla wszystkich badanych wód geotermalnych, uzyskano nowe roztwory wodne będące zatężonym koncentratem, cechujące się podwyższoną mineralizacją oraz podwyższoną zawartością składników swoistych (tab. 6.7).

Szczególnie interesujące okazały się wyniki zatężania odpadowej wody geotermalnej, słodkiej, eksploatowanej ujęciem Mszczonów IG-1. W stanie naturalnym woda geotermalna z rozpatrywanego ujęcia cechuje się niską mineralizacją około 0,5 g/l i podwyższoną za-wartością składników swoistych: jonów żelazowych (0,32 mg/l) i kwasu metakrzemowego (26,57 mg/l). W składzie jonowym dominują wodorowęglany (319,2 mg/l), wapń (58,69 mg/l) i sód (34,71 mg/l) nadając wodzie typ hydrogeochemiczny wodorowęglanowo-wapniowo-so-dowy (tab. 6.6). Woda z badanego ujęcia nie zawiera składników potencjalnie toksycznych, w stężeniach uznanych za szkodliwe dla zdrowia (tab. 6.7). Stężenia metali ciężkich stwierdzono poniżej granicy oznaczalności aparatury badawczej. Dodatkowe badania analizowanej wody w zakresie radiologicznym zrealizowane przez Narodowy Instytut Zdrowia Publicznego Państwowy Zakład Higieny w Warszawie (NIZP 2015) wykazały, że aktywność radionu-klidów w tej wodzie jest niska i spełnia wymagania dla wody przeznaczonej do spożycia. Całkowita aktywność alfa wynosi 128,2 mBq/l – wartość odniesienia według WHO (2011) wynosi 500 mBq/l, a całkowita aktywność beta 351,1 mBq/l – wartość odniesienia według WHO (2011) to 1000 mBq/l).

Testy zatężania wody z ujęcia Mszczonów IG-1 przebiegły pomyślnie, zarówno w zakresie wydajności, jak i stabilności procesu jednostkowego RO. Na skutek zatężania badanej wody w układzie RO, przy ciśnieniu transmembranowym około 1,0 MPa, uzyskano wysokiej jakości koncentrat o typie hydrogeochemicznym HCO3-Ca-Na i mineralizacji 1,21 g/l. Cechował się on podwyższoną zawartością cennych składników mineralnych: kwasu metakrzemowego (65 mg/l), wapnia (145 mg/l), magnezu (32 mg/l) oraz potasu (32 mg/l). Podobnie jak w przypadku wody naturalnej, w koncentracie odnotowano niską zawartość metali ciężkich, poniżej granicy oznaczalności aparatury badawczej. Czynnikami determinującymi wykorzystanie wody jest głównie wskazana ogólna zawartość rozpuszczonych składników mineralnych, ale również rodzaj składników dominujących i ich właściwości biochemiczne (Cl-, Na+, Ca²⁺, Mg²⁺, SO₄²⁻, HCO₃⁻) oraz zawartość swoistych składników leczniczych (I⁻, F⁻, H₂SiO₃, S²⁻, Rn, Fe²⁺). Według PZH (2017), wytwarzanie koncentratów dla celów spożywczych może być celowe w przypadku wód wykazujących podwyższona zawartość wymienionych wyżej składników nieorganicznych. Powyższe kwestie zostały szczegółowo przeanalizowane w odniesieniu do pozyskanych roztworów. Stwierdzono, że zawartość wapnia, magnezu czy potasu w koncentratach pozyskanych na bazie wody z ujęcia Mszczonów IG-1 spełnia te wymagania. Dodatkowo, przy różnym stopniu zatężenia możliwe było uzyskanie roztworów o stężeniu od 0,11% do 0,35% różnego typu hydrogeochemicznego:

- ♦ Cl-Ca-Na (<0,2%) z zawartością I⁻ <0,2 mg/l,</p>
- ♦ Cl-SO₄-Na-Ca (>0,20-0,35%) z zawartością jodków od 0,4 mg/l do 0,55 mg/l.

	ów IG-1	2	8504,9	2950,7	38,1	201,78	58,95	4954	218,07	0,05	0,018	0,63	0,023	<0,0003	0,003	0,0281	0,0004	<0,005	58,11	0,91	1100	1200
	Kleszczo	1	10550,1	3644,5	61,0	299,9	71,3	5665	607,5	0,16	0,023	0,95	0,023	<0,0003	0,003	0,0105	0,0006	<0,005	91,21	2,58	1065	1215
		5	3763,2	585,3	106,8	435,39	93,45	1515,1	723,6	0,55	0,029	I	0,031	0,0003	0,008	0,0018	0,0019	0,02	245,77	19,05	240	1350
	3-1	4	2108,5	508,86	62,71	124,64	25,67	851,5	391,4	0,38	0,009	I	0,017	0,0004	0,001	0,0008	0,0026	<0,005	80,95	11,30	225	1380
	Uniejów PIG/AGH-1 Mszczonów IC	3	2238,6	332,1	64,5	261,57	58,29	909,7	391,83	0,34	0,018	I	0,019	0,0004	0,004	0,0019	0,0018	<0,005	151,97	13,12	238	1410
		2	1212,9	113,5	38,73	200,68	40,79	656,5	18,22	0,08	0,026	I	0,016	0,0005	0,005	0,0069	0,.001	<0,005	98,75	0,88	220	1320
		1	1767,9	177,32	56,49	279,9	60, 64	840,2	64,14	0,14	0,025	2,1	0,018	0,0007	0,003	0,0016	0,0025	<0,005	149,55	1,95	270	1350
		4	12741,7	4327	41,46	333,8	60,98	7490	316,6	I	0,029	I	0,019	<0,0003	0,003	0,0085	<0,0001	<0,005	93,73	6,77	1680	2850
		3	6289,7	2349	37,57	16,27	2,75	3752	41,03	I	0,02	I	0,011	<0,0003	0,002	0,0018	<0,0001	0,009	26,12	12,95	106	310
		2	6,1869	2678	32,98	8,85	1,378	4189	10,77	I	0,019	I	0,014	<0,0003	0,002	0,006	<0,0001	<0,005	22,30	8,64	66	<300
		1	12460,9	4185	30,9	367,6	68,97	7416	256,7	I	0,027	I	0,018	<0,0003	0,003	0,0092	<0,0001	<0,005	81,92	5,11	1870	2940
	Bańska PGP-1/ /Bańska PGP-3	2	4359,2	901,2	84,66	371,24	76,72	1085	1443,05	0,68	0,01	I	0,009	<0,0003	0,002	<0,0001	<0,0001	<0,005	144,05	52,35	950	1620
		1	5545,4	1183,09	111,21	485,2	99,1	1433,7	1744,7	1,07	0,012	3,2	0,012	<0,0003	0,003	0,0005	<0,0001	<0,005	187,2	62,95	975	1610
	Bańska IG-1	5	9761,6	1997	181	823,3	140,9	2372	3521	4,11	0,025	I	0,021	<0,0003	0,009	0,0031	0,0001	<0,005	296,58	77,03	590	006
		4	6827,5	1340	134	560,8	111,1	1648	2518	3,73	0,021	2,4	0,022	<0,0003	0,011	0,0039	<0,0001	0,007	226,99	72,60	520	800
		3	9880,2	2019	167,64	854,4	136,6	2399	3630	2,65	0,021	I	0,019	<0,0003	0,009	0,0033	0,0002	0,005	283,17	72,40	500	820
		2	10147	2025	186,4	860	151,1	2468	3723	2,89	0,017	I	0,013	<0,0003	0,007	0,0028	0,0001	<0,005	316,56	75,16	520	850
		-	13743	2835	295.4	1161	221	3337	4973	2,52	0,014	4,7	0,006	<0,0003	0,004	0,0024	0,0001	0,006	386,5	101,23	610	910
	Wskaźnik [mg/l]		Mineralizacja	Na	К	Ca	Mg	G	$SO_4$	I	As	ц	ŗ	Cd	Ņ	Pb	Hg	Al	$H_2SiO_3$	$HBO_2$	Alfa mBq/l	Beta mBq/l

Pozyskanie wód przeznaczonych do spożycia oraz cieczy i substancji balneologicznych...

Tabela 6.7. Charakterystyka koncentratów uzyskanych podczas uzdatniania wód geotermalnych

Table 6.7. Characteristic of water concentrate obtained during geothermal water treatment

164

Ze względu na znaczącą dla oddziaływania biochemicznego zawartość krzemionki (kwasu metakrzemowego), jak również odczyn (pH 8,21), w opinii PZH (2017) możliwe jest przemysłowe wykorzystanie tych roztworów do celów kosmetycznych w postaci płynów oczyszczających i nawilżających skórę.

Szerokie spektrum możliwości wykorzystania uzyskano na bazie testów zatężania wód z ujęć Bańska IG-1, Bańska PGP-1 i Bańska PGP-3, które w stanie naturalnym wykazują mineralizację od 2,5 do 3,0 mg/l. Stężenie ogólne koncentratów oraz znaczący udział w nich chlorku sodowego, a także związków wapnia, jodków i kwasu metakrzemowego wskazują możliwość ich korzystnego oddziaływania biochemicznego w kontakcie zewnętrznym (skóra i błony śluzowe). Koncentraty zakwalifikowane jako (tab. 6.7):

- roztwór o stężeniu 0,7% typu SO₄-Cl-Na-Ca o odczynie pH 6,75 zawierający 3,73 mg/l jodków, 227 mg/l kwasu metakrzemowego, a także 1,77 mg/l żelaza (II) i 16,95 mg/l manganu oraz 0,021mg/l arsenu i 73 mg/l kwasu metaborowego;
- roztwór o stężeniu 0,55% typu Cl-SO₄-Na-Ca o pH 6,93 zawierający 1,07 mg/l jodków, 187 mg/l kwasu metakrzemowego, a także 1,97mg/l manganu (II) i 62 mg/l kwasu metakrzemowego;
- roztwór o stężeniu 0,43% typu Cl-SO₄-Na-Ca o pH 6,42 zawierający 0,68 mg/l jodków oraz 144,0 mg/l kwasu metakrzemowego, a także 1,40 mg/l manganu (II) i 52,36 mg/l kwasu metaborowego

mogą być stosowane bez rozcieńczania do inhalacji dróg oddechowych i płukań nosa oraz jamy ustnej w celu rozluźnienia i usunięcia śluzu oraz łagodzenia stanów zapalnych.

Z kolei koncentraty o stężeniu >0,9% i zawartości jodków >1 mg/l są odpowiednie do stosowania w formie kąpieli indywidualnych w wannach. Jednakże warto zwrócić uwagę, że stężenie jodków w tych koncentratach, korzystne ze względu na ich znaczący wpływ na organizm człowieka może stanowić utrudnienie przy stosowaniu go w basenach kąpielowych. Wynika to z faktu, iż woda w tych urządzeniach podlega uzdatnianiu poprzez chlorowanie, co powoduje wytwarzanie trihalometanów lotnych toksycznych związków wolnego chloru z jodem i bromem.

Koncentrat będący 1,36% roztworem SO₄-Cl-Na-Ca o pH 7,07, zawierający 2,52 mg/l jodków, 386,5 mg/l kwasu metakrzemowego oraz 4,7 mg/l fluorków może być wykorzystany jako roztwór odpowiedni do płukania gardła i jamy ustnej, również do profilaktyki próchnicy zębów.

Ogólna mineralizacja wszystkich koncentratów, z przewagą stężenia chlorku sodowego, wskazuje na ich przydatność głównie do kąpieli zarówno indywidualnych w wannach, jak też basenach rekreacyjnych lub rehabilitacyjnych. Współobecne związki krzemu i jodu mogą wzmacniać to działanie, zwłaszcza na skórę.

Przeprowadzone badania wykazały, że oznaczone stężenia metali potencjalnie toksycznych w większości koncentratów nie przekraczają limitów uznanych za bezpieczne dla zdrowia człowieka, niezależne od drogi kontaktu z jego ciałem (tab. 6.7). Podwyższone stężenia substancji toksycznych zawsze ograniczają możliwość stosowania koncentratów drogą pokarmową. W przypadku badanych wód, w kilku koncentratach, zwłaszcza przy stosowaniu jego recyrkulacji w procesie zatężania, stwierdzono arsen w stężeniu od <0,01 do 0,029 mg/l, jak również globalną aktywność promieniotwórczą alfa >0,1 Bq/l i beta >1 Bq/l, co w takim przypadku determinuje ich stosowanie tylko do użytku zewnętrznego.

#### 6.4. Podsumowanie

Określenie sposobu postępowania z koncentratem stanowi jeden z kluczowych czynników decydujących o możliwości zastosowania membranowych technik uzdatniania wód w obszarach położonych na lądzie. Przeprowadzone badania wykazały, że koncentrat ten może być użytecznym produktem, wykorzystywanym w kosmetologii, do inhalacji dróg oddechowych i płukań nosa oraz jamy ustnej w celu rozluźnienia i usunięcia śluzu oraz łagodzenia stanów zapalnych, czy też kąpieli w wannach lub rehabilitacji. Jednakże kluczową rolę w uzyskiwaniu i zagospodarowaniu nowych, użytecznych produktów będą odgrywały właściwości fizyczne i skład chemiczny wody geotermalnej (nadawy), zastosowana technika odsalania/zatężania wód oraz stosowanie bądź nie, substancji chemicznych w procesie technologicznym, w tym biocydów i antyskalantów.

#### Literatura

- Bacle I., Meges S., Lauze Ch., Macleod P., Dupuy P., 1999 Sensory analysis of four medical spa spring waters containing various mineral concentrations. Int. J. Dermatol. 38(10), s. 784–786.
- Carella R., Sommaruga C., 2000 SPA and industrial uses of geothermal energy in Italy. Proceedings World Geothermal Congress 2000 Kyushu – Tohoku, Japan, May 28–June 10, 2000.
- Durrant P.J, Durrant B., 1965 Zarys współczesnej chemii nieorganicznej. Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa.
- Gallup D., 1998 Geochemistry of geothermal fluids and well scales, and potential for mineral recovery. Ore Geology Reviews 12, s. 225–236.

Huang A., Seite S., Adar T., 2018 - The use of balneotherapy in dermatology. Clin. Dermatol. 36, s. 363-368.

- Istriokhatun T., Dewi M.N., Ilma H.I., Susanto H., 2018 Separation of antiscalants from reverse osmosis concentrates using nanofiltration. Desalination 429, s. 105–110.
- Jeppesen T., Shu L., Keir G., Jegathessan V., 2009 Metal recovery from reverse osmosis concentrate. J. Clean. Prod. 17, s. 703-707.
- Joo S.H., Tansel B., 2015 Novel technologies for reverse osmosis concentrate treatment: A review. J. Environ. Manage. 150, s. 322–335.
- Kępinska B., 2003 Current geothermal activities and prospects in Poland an overview. Geothermics 32, s. 297–407.
- Kim D.H., 2011 A review of desalting process techniques and economic analysis of the recovery of salts from retentates. Desalination 270, s. 1–8.
- Kim B., Kwon H., Hee Ko S., Lim G., Han J., 2017 Partial desalination of hypersaline brine by lab-scale ion concentration polarization device. Desalination 412, s. 20–31.
- Liu L., Yuan J., Ji Z., Wang B., Hao Y., Guo X., 2016 Concentrating brine from sweater desalination process by nanofiltration-electrodialysis integrated membrane technology. Desalination 390, s. 53–61.
- Lund J. W., Freeston D. H. 2001 World-wide direct uses of geothermal energy 2000. Geothermics 30, s. 29-68.
- Lund J.W., 1996 Balneological use of thermal and mineral waters in the U.SA Geothermics 25(1), s. 103-147.
- Mohammadesmaeili F., Badr M.K., Abbaszadegan M., Fox P., 2010 Mineral recovery from inland reverse osmosis concentrate using isothermal evaporation. Water Res. 44, s. 6021–6030.
- NIZP 2015 Radiological tests of the water from Mszczonów IG-1. Narodowy Instytut Zdrowia Publicznego Państwowy Zakład Higieny (National Institute of Public Health – National Institute of Hygiene) in Warsaw (niepublikowane).

- PZH 2017 Ocena właściwości biochemicznych koncentratów pozyskanych w wyniku uzdatniania wód geotermalnych w aspekcie możliwości ich wykorzystania do celów kosmetycznych lub profilaktycznych ("Assessment of biochemical properties of concentrates obtained as a result of the treatment of geothermal waters with respect to the possibility of using them for cosmetic or prophylactic purposes"). Zakład Tworzyw Uzdrowiskowych (Department of Materials Used in Spa Treatments) in Poznań of Państwowy Zakład Higieny (National Institute of Hygiene) in Warsaw (niepublikowane).
- Rioyo J., Aravinthan V., Bundschuh J., Lynch M., 2018 Research on 'high-pH precipitation treatment' for RO concentrate minimization and salt recovery in a municipal groundwater desalination facility. Desalination 239, s. 168–178.
- Rozporządzenie... 2006 Rozporządzenie Ministra Zdrowa z dnia 13 kwietnia 2006 r. w sprawie zakresu badań niezbędnych do ustalenia właściwości leczniczych naturalnych surowców leczniczych i właściwości leczniczych klimatu, kryteriów ich oceny oraz wzoru świadectwa potwierdzającego te właściwości (Dz.U. z 2006 r., Nr 80, poz. 565).
- Shanmuganathan S., Johir M.A.H., Listowski A., Vigneswaran S., Kandasamy J., 2016 Sustainable processes for treatment of waste water revesre osmosis concentrate to achieve zero waste discharge: A detailed study in water reclamation plant. Procedia Environ Sci 35, s. 930–937.
- Thomas M. Missimer, Robert G., 2018 Maliva, Environmental issues in sweater reverse osmosis desalination: Intakes and outfalls. Desalination 434, s. 198–215.
- Tomasini H.R., Hacifazlioglu M.C., Kabay N., Bertin L., Pek T.O., Yuksel M., 2017 Concentrate management for integrated MBR-RO process for wastewater reclamation and reuse-preliminary tests. J. Water Process Eng. (w druku).
- Tomaszewska B., 2010 Bor w wodach podziemnych i odciekach składowiskowych. Technika Poszukiwań Geologicznych, Geotermia, Zrównoważony Rozwój nr 1–2, s.161–171.
- Tomaszewska B., 2018 New approach to the utilisation of concentrates obtained during geothermal water desalination. Desalination And Water Treatment 128, s. 407–413.
- WHO 2011 World Health Organization (WHO), Guidelines for Drinking-water Quality. Fourth edition. Geneva.

7. Ocena uwarunkowań hydrogeotermalnych i złożowych dla uzdatniania odpadowych, schłodzonych wód geotermalnych w wytypowanych lokalizacjach

# 7.1. Wprowadzenie

Modelowa procedura utylizacji schłodzonych wód geotermalnych, po procesie odzysku ciepła, powinna być ukierunkowana na optymalizację działań w zakresie gospodarki złożem kopaliny i środowiskowe uwarunkowania wynikające z prowadzonej w zakładzie górniczym działalności. W ocenie możliwości wdrożenia na skalę przemysłowa procesów uzdatniania wód geotermalnych w danej lokalizacji konieczne jest rozpoznanie i wskazanie uwarunkowań hydrogeotermalnych i złożowych dla bezpiecznej w określonym horyzoncie czasowym eksploatacji wód. Wody te bowiem są przede wszystkim nośnikiem ciepła, wykorzystywanego w systemach sieciowych. Na podstawie wyników badań odsalania wód geotermalnych (por. rozdziały 4–6), opracowano modele koncepcyjne złoża, wykorzystane następnie w modelowaniu numerycznym dla określenia maksymalnego strumienia wody geotermalnej, która w konkretnych warunkach geologiczno-złożowych (Bańska Niżna, Mszczonów, Uniejów i Kleszczów) będzie możliwa do wykorzystania w procesie uzdatniania wód. Wyniki symulacji poddawane zostały zintegrowanej, wielowariantowej analizie, której wynikiem jest ocena uwarunkowań hydrogeotermalnych przy uzdatnianiu odpadowych, schłodzonych wód geotermalnych dla pozyskania wód przeznaczonych do spożycia i technologicznych oraz przygotowania cieczy i substancji balneologicznych. Badania miały na celu wskazanie wariantów dla optymalizacji gospodarki schłodzonymi, odpadowymi wodami geotermalnymi, przy zachowaniu stabilności zasobów energii geotermalnej, możliwości długotrwałej i bezpiecznej eksploatacji złoża oraz zapewnienia działalności efektywnej ekonomicznie, ale również bezpiecznej ekologicznie – zgodnie z zasadą zrównoważonego rozwoju gospodarczego.

W wielu systemach geotermalnych kluczowym czynnikiem determinującym warunki eksploatacji zasobów wód geotermalnych, a w szczególności ilość możliwej do pozyskania energii, uwarunkowane jest warunkami utylizacji wód schłodzonych. Dla opracowania założeń do modeli koncepcyjnych systemów geotermalnych, w każdym rozpatrywanym przypadku, dokonano szczegółowej analizy niepublikowanych dokumentacji geologicznych, geofizycznych i hydrogeologicznych, udostępnionych przez partnerów w badaniach (Geotermię Uniejów, Geotermię Mazowiecką SA, PEC Geotermię Podhalańską oraz Zakład Komunalny w Kleszczowie) oraz licznych opublikowanych prac badawczych, poświęconych specyfice warunków geologicznych i hydrogeotermalnych rejonu badań.

# 7.2. Modelowanie numeryczne procesów środowiskowych w systemach geotermalnych

Modelowanie matematyczne jest powszechnie wykorzystywanym narzędziem w rozwiązywaniu zadań badawczych związanych z systemami geotermalnymi. Modelowanie matematyczne pozwala na rozwikłanie problemów trudnych do rozwiązania w sposób analityczny czy też wymagających przeprowadzenia długotrwałych badań terenowych lub laboratoryjnych.

Modele pozwalają na rozpoznanie, a następnie symulację funkcjonowania środowiska geotermalnego w odpowiedzi na zadane wymuszenia. Z pomocą programów komputerowych możliwe jest opracowanie prognoz np. warunków eksploatacji złoża wód geotermalnych. Dane o rzeczywistej eksploatacji pozwalają następnie na weryfikację tych prognoz. Programy komputerowe wykorzystywane są na każdym etapie realizacji przedsięwzięcia geotermalnego, począwszy od poszukiwania korzystnej lokalizacji dla wiercenia otworów, projektowania i optymalizacji eksploatacji, poprzez ocenę skutków środowiskowych prowadzonej działalności oraz ocenę wiarygodności wykonanych obliczeń na podstawie danych pozyskanych w czasie funkcjonowania przedsięwzięcia. Za pomocą metod modelowania matematycznego możliwe są m.in. symulacje naturalnych warunków krążenia wód podziemnych, wykonanie bilansów zasobowych, symulacja reakcji chemicznych wód geotermalnych ze skałami złożowymi oraz symulacja zmian warunków złożowych (temperatury, ciśnienia, mineralizacji wód) spowodowanych eksploatacją.

Znajomość programów komputerowych wykorzystywanych w procesie modelowania matematycznego procesów środowiskowych i technologicznych w systemach geotermalnych jest kluczowa dla wyboru prawidłowej metody badawczej. W przypadku problematyki związanej z inżynierią złożową zastosowanie znajdują specjalistyczne symulatory: TOUGH2 (Preuss 1999), TETRAD (Shook 1992), STAR (Pritchett 1995) lub SHEMAT (Clauser 2003). Ich wykorzystanie pozwala m.in. na prognozowanie temperatury lub zmienności pracy systemu geotermalnego, ocenę czasu przebicia frontu chłodnego przy zatłaczaniu wykorzystanych wód do górotworu, czy też prognozowanie zmian ciśnienia wody wraz ze zmianami wydajności.

Kolejną grupę zagadnień, w badaniach których wykorzystywane są programy komputerowe, jest ocena warunków krążenia wód oraz transportu masy i ciepła. Szczegółowo modelowaniu podlegają w tej grupie m.in. praca systemów geotermalnych oraz poszczególnych ujęć, złóż lub elementów ujęcia np. strefy filtra. Tworzone są modele o zasięgu regionalnym lub lokalnym, w których wykonywane są prognozy hydrodynamiczne oraz obliczenia symulacyjne transportu masy i ciepła.

W grupie programów komputerowych wykorzystywanych dla oceny warunków krążenia wód oraz transportu masy i ciepła znajdują się aplikacje, których algorytmy funkcjonują w oparciu o metodę różnic skończonych lub metodę elementów skończonych. Programy z rodziny MODFLOW (Langevin i in. 2017) wraz z symulatorem MT3DMS stosowane są do symulacji transportu masy, wykorzystując metodę różnic skończonych do rozwiązania układu równań różniczkowych. Umożliwiają one symulowanie transportu płynów wieloskładni-kowych oraz procesów kształtujących przebieg migracji (m.in. procesy adwekcji, dyspersji, dyfuzji lub podstawowych reakcji chemicznych woda-skała). Program SEAWAT (Langevin 2009) może być stosowany w inżynierii złożowej m.in. w przypadku występowania zmian temperatury wpływających znacząco na gęstość i lepkość wody, np. w trakcie zatłaczania schłodzonych wód geotermalnych.

Oparty na metodzie elementów skończonych FEFLOW (Trefry i Muffels 2007) jest programem przeznaczonym do symulowania zagadnień związanych z przepływem wód oraz transportem substancji rozpuszczonych i ciepła. Jego wykorzystanie umożliwia modelowanie przepływów wód geotermalnych z uwzględnieniem wpływu zmian gęstości i lepkości, a także jednoczesne modelowanie transportu ciepła i masy. Inny z programów, AQUA3D (Vatnaskil 2018) – to program symulacyjny przeznaczony do rozwiązania zagadnień związanych z trójwymiarowym przepływem wód podziemnych i transportem masy, w którym model transportu jest zintegrowany z modelem przepływu.

Znaczna grupa zagadnień, w których stosowane są programy komputerowe, związana jest z prognozowaniem składu chemicznego wód geotermalnych. Wśród wykorzystywanych w tym celu programów znajdują się m.in.: PHREEQC (Parkhurst i Appelo 1999), SEAWAT (Langevin 2009), HYDROTHERM (Kipp i in. 2008) oraz WATEQ4F (Ball i Nordstrom 2001). Modelowanie matematyczne znajduje tu zastosowanie m.in. w badaniach składu chemicznego wód oraz procesów chemicznych związanych z technologią eksploatacji złóż, a także w prognozowaniu skalingu – procesu wytrącania minerałów wtórnych w instalacjach ujmujących wody geotermalne. Programy komputerowe wykorzystywane są także z w modelowaniu równowagi termodynamicznej układu woda-skały złożowe.

Modelowanie geochemiczne (zwane także modelowaniem hydrogeochemicznym) stosuje się w celu zbadania zmian chemizmu wód podziemnych przy użyciu modeli odzwierciedlających rzeczywiste cechy systemów wodonośnych. Metody modelowania numerycznego dają możliwość odtworzenia naturalnych procesów zachodzących w rzeczywistych warunkach przy użyciu wyrażeń matematycznych stosowanych przez programy komputerowe. Dane wejściowe wykorzystywane w modelowaniu muszą być poparte szczegółową analizą dostępnych informacji geologicznych, tj. właściwości mineralogicznych i petrofizycznych ośrodka skalnego, warunków hydrogeologicznych oraz właściwości fizykochemicznych wód, termodynamiki czy kinetyki reakcji (Dobrzyński 2006).

Pakiet programów symulacyjnych TOUGH2 opracowany przez Lawrence Berkeley National Laboratory, wykorzystywany jest w inżynierii złożowej do numerycznego modelowania skojarzonego przepływu wielofazowego płynów oraz transportu masy i ciepła w ośrodkach szczelinowych i porowatych (Zdechlik i in. 2015). W przypadku opisu procesów hydrogeochemicznych zachodzących w układach wielkoskładnikowych w układzie woda – skała powszechnie wykorzystuje się uzupełniający symulator TOUGHREACT (Xu i in. 2006).

Tempo rozpuszczania lub wytrącania minerałów budujących formację zbiornikową można oszacować stosując równanie kinetyczne reakcji chemicznej woda–skała (Palandri i Kharaka 2004; Xu i in. 2008). Tempo reakcji chemicznej zależne jest w dużej mierze od temperatury, pH oraz od powierzchni czynnej minerałów wchodzących w reakcję na granicy z fazą ciekłą (Black i in. 2015). Reakcje zachodzące na styku faz nazywane są reakcjami niejednorodnymi, a ich modelowanie jest dość trudne z uwagi na uwzględnienie w równaniu szybkości reakcji powierzchni mineralnej, jaka wchodzi w tę reakcję (Brantley i Mellot 2000; Brantley i in. 2008). Często przyjmuje się, że reakcje zachodzą we wszystkich miejscach na powierzchni mineralnej lub w pewnym ułamku tej powierzchni. By oszacować wielkości tego obszaru, powierzchnia mineralna mierzona jest za pomocą metody BET (Brunauera-Emmeta-Taylora) gdzie dla danego minerału wyznacza się izotermę absorpcji gazu i określa powierzchnie właściwą (Brantley i Mellott 2000; Beckingham i in. 2016, 2017). Z uwagi, iż powierzchnie mineralne nie reagują identycznie, większość reakcji jest proporcjonalna do powierzchni reaktywnej, a nie do całkowitego pola powierzchni danego minerału. Dodatkową trudnością w reakcjach rozpuszczania jest zmienność tej powierzchni w czasie.

W pracach badawczych, modelowych ukierunkowanych na ocenę uwarunkowań hydrogeotermalnych i złożowych dla uzdatniania odpadowych, schłodzonych wód geotermalnych w wytypowanych lokalizacjach wykorzystano symulator numeryczny TOUGH2 (ang. *Transport of Unsaturated Groundwater and Heat*).

## 7.3. Opis kodu obliczeniowego TOUGH2

Podstawowe równania matematyczne definiujące działanie kodu są następujące: **bilans masy i energii:** 

$$\frac{d}{dt} \iiint_{V_n} M^{\kappa} dV_n = \iint_{V_n} F^{\kappa} \cdot n d\Gamma_n + \iiint_{V_n} q^{\kappa} dV_n$$
(7.1)

gdzie:

- V_n objętość komórki lub komórek (domeny) obliczeniowych [m³],
- M ilość masy lub energii w komórce lub domenie obliczeniowej [kg/m³, J/m³],
- κ wskaźnik danego składnika [-],
- F strumień masy lub ciepła [kg/(s·m²), W/m²],
- $\Gamma_{\rm n}$  powierzchnia ograniczająca [m²],
- q studnia lub źródło (masy lub ciepła) [kg/(s·m³), W/m³],
- n wektor normalny do elementu powierzchniowego d $\Gamma$ n, skierowany do wewnątrz V_n [–];

7. Ocena uwarunkowań hydrogeotermalnych i złożowych dla uzdatniania odpadowych, schłodzonych wód...

#### transport masy w ośrodkach porowatych (prawo Darcy'ego):

$$\overrightarrow{v_{D}} = -\frac{K}{\mu} \left( \overrightarrow{\nabla p} - \rho_{f} \vec{g} \right)$$
(7.2)

gdzie:

- v_D wektor prędkości Darcy'ego w ośrodku porowatym [m/s],
- K przepuszczalność całkowita [m²],
- μ lepkość dynamiczna [Pa·s],
- $\nabla p$  gradient ciśnienia [Pa/m],
- $\rho_f$  gęstość płynu [kg/m³],
- g wektor przyspieszenia grawitacyjnego [m/s²];

#### * równanie opisujące akumulację masy:

$$M^{\kappa} = \phi \sum_{\beta} s_{\beta} \rho_{\beta} X^{\kappa}_{\beta}$$
(7.3)

gdzie:

- φ porowatość [–],
- $s_{\beta}$  współczynnik nasycenia przestrzeni porowej płynem w fazie termodynamicznej  $\beta$  [–],
- $\rho_{\beta}$  gęstość płynu w fazie termodynamicznej  $\beta$  [kg/m³],
- $\beta$  wskaźnik fazy termodynamicznej [–],
- $X_{\beta}^{\kappa}$  udział masowy składnika  $\kappa$  fazy  $\beta$  [–],

pozostałe oznaczenia jak w równaniu (7.1).

#### ✤ akumulacja ciepła:

$$M^{\kappa} = (1 - \phi)\rho_{r}c_{r}T + \phi \sum_{\beta} s_{\beta}\rho_{\beta}u_{\beta}$$
(7.4)

gdzie:

- $\rho_r$  gęstość skały [kg/m³],
- cr ciepło właściwe skały [J/(kg·K)],
- $u_{\beta}$  energia wewnętrzna fazy  $\beta$  [J/kg],
- T temperatura [K],

pozostałe oznaczenia jak w równaniu (7.1).

TOUGH2 wykorzystuje metodę całkowalnych różnic skończonych w celu dyskretyzacji przestrzennej oraz czasowej. Układ 2N (N – liczba elementów) liniowych równań różniczkowych rozwiązywany jest za pomocą metod bezpośrednich lub iteracyjnych. Pierwsza z wymienionych technika jest bardziej niezawodna, ale wymaga dużych zasobów pamięci oraz czasu obliczeniowego, który rośnie w tempie N³, gdzie N oznacza liczbę równań do rozwiązania. Przeciwieństwem tego są metody iteracyjne (np. metody gradientów sprzężonych), które są szybsze, a czas wykonywania obliczeń jest w mniejszym stopniu zależny od wielkości siatki obliczeniowej (N^w, gdzie w  $\approx$  1,4–1,6). Zwiększona wydajność obliczeniowa jest kosztem mniejszej dokładności i niezawodności niż w przypadku metod bezpośrednich (Pruess i in. 1999). Entalpia, gęstość, nasycenie oraz współczynnik lepkości dynamicznej medium złożowego są w każdym kroku czasowym liczone w funkcji temperatury i ciśnienia dla wszystkich aktywnych elementów obliczeniowych. Dzięki dynamicznemu wyznaczaniu kluczowych parametrów termofizycznych wody geotermalnej możliwa jest symulacja procesu konwekcyjnej wymiany ciepła oraz prawidłowe odzwierciedlenie przepływu wód charakteryzujących się różną lepkością.

W badaniach związanych z oceną przepływu wód w górotworze oraz poboru i zatłaczania określonego strumienia zmineralizowanych wód dla tego zagadnienia, wykorzystano dedykowany temu zagadnienia moduł EWASG (Equation-of-State for Water, Salt and Gas; Batistelli i in. 1997), który jest częścią symulatora TOUGH2. Moduł ten umożliwia symulację przepływu w ośrodkach porowatych mieszaniny wody, chlorku sodu i gazów niekondensujących jako płynu złożowego. Uwzględnia on zależność gęstości, lepkości i entalpii wody zmineralizowanej w funkcji stężenia NaCl, a także wpływ zasolenia na rozpuszczalność gazów w fazie ciekłej i związane z tym procesem ciepło rozpuszczania. EWASG wyznacza również spadek porowatości skały zbiornikowej związanej z wytrącaniem soli mineralnych, a także powiązany z tym spadek przepuszczalności formacji.

# 7.4. Opis zasłosowanej procedury modelowania numerycznego

W dalszej części rozdziału przedstawiono wyniki modelowania numerycznego procesu eksploatacji wód geotermalnych w czterech systemach zlokalizowanych na obszarze niecki podhalańskiej oraz Niżu Polskiego: obszar górniczy (OG) Podhale 1, OG Uniejów I, OG Kleszczów GT-1 oraz w rejonie OG Mszczonów. W przypadku obszarów górniczych prowadzących eksploatację wód geotermalnych za pomocą dubletu lub dubletów otworów, tj. OG Podhale 1, OG Uniejów I oraz Kleszczów GT-1 wykonano symulację zatłaczania wód w wariancie bazowym, tj. utrzymującym obecną praktykę prowadzenia eksploatacji oraz w wariancie lub wariantach zakładających zmieszanie surowych wód geotermalnych z koncentratem powstałym w procesie uzdatniania części wydobytych wód geotermalnych. Poszczególne warianty różnią się udziałem zatężonych wód geotermalnych w ogólnym bilansie zatłaczanych wód. Ze względu na niską mineralizację wody geotermalne w Mszczonowie eksploatowane są jednootworowo, tj. bez zatłaczania ochłodzonej wody z powrotem do górotworu. W tym przypadku model złoża obejmował badania możliwości długotrwałej eksploatacji z oceną wpływu na warunki złożowe.

Proces modelowania numerycznego dla wytypowanych systemów geotermalnych został przedstawiony w kolejnych rozdziałach w następującym porządku:

7. Ocena uwarunkowań hydrogeotermalnych i złożowych dla uzdatniania odpadowych, schłodzonych wód...

- opis modelu koncepcyjnego, ze szczegółowym opisem warunków geologicznych, tektonicznych i hydrogeologicznych kształtujących główne cechy systemu geotermalnego,
- opis parametrów zbiornikowych i termicznych głównego poziomu wodonośnego oraz warstw tworzących strop i spąg eksploatowanego zbiornika wód geotermalnych,
- opis budowy modelu numerycznego: wskazanie obszaru objętego modelowaniem, rozmiarów przyjętej siatki dyskretyzacyjnej oraz warunków brzegowych i początkowych,
- opis procedury kalibracji modelu w stanie naturalnym (poprzedzającym rozpoczęcie eksploatacji), w oparciu o profile rozkładu temperatury i ciśnienia hydrostatycznego w otworach wiertniczych będących warunkach ustabilizowanych, punktowe pomiary warunków złożowych lub dane literaturowe,
- 5) opis procedury kalibracji modelu w warunkach dynamicznych w oparciu o zapisy (możliwie długoterminowe) z monitoringu pracy ujęć geotermalnych lub wykonanych testów hydrodynamicznych na etapie dokumentowania zasobów; w miarę dostępności danych, przeprowadzono procedurę eliminacji efektów wygrzewania otworu oraz spadku ciśnienia złożowego w otworze spowodowanego nieliniowymi oporami przepływu,
- 6) opis symulacji rozpatrywanych wariantów eksploatacji: obecnej oraz prognozowanej, przy założeniu zatłaczania wód o zróżnicowanym udziale koncentratu wód geotermalnych; oszacowanie wpływu nowych wariantów zatłaczania na zmianę warunków złożowych oraz parametrów eksploatacji otworów.

# 7.5. Model numeryczny zatłaczania zatężonych wód geotermalnych w obszarze górniczym Podhale 1

# 7.5.1. Model koncepcyjny podhalańskiego systemu geotermalnego w rejonie Biały Dunajec–Bańska Niżna

Na rysunku 7.1 przedstawiono przestrzenno-głębokościowy zasięg modelu numerycznego na tle przekroju hydrogeologicznego niecki podhalańskiej. Głównym zbiornikiem wód geotermalnych w podhalańskim systemie geotermalnym jest jednostka Białego Dunajca, którą budują skały węglanowe triasu środkowego (dolomity, wapienie) oraz nadległa warstwa środkowoeoceńskich wapieni i zlepieńców (eocenu numulitowego). Powyżej stropu tych utworów znajdują się warstwy nieprzepuszczalnego fliszu podhalańskiego, o miąższości dochodzącej do ponad 2700 m w strefie otworów produkcyjnych w Bańskiej Niżnej (Barbacki i in. 1998) oraz przekraczające miąższość 3000 m w zachodniej części niecki podhalańskiej w okolicach Witowa i Chochołowa (Chowaniec i in. 1997). Jednostka Białego Dunajca zapada się w kierunku północnym, wyklinowując się przy kontakcie z pienińskim pasem skałkowym, w strefie o sieci równoległych uskoków, przecinających nieprzepuszczalne serie podścielające, serie głównego geotermalnego poziomu wodonośnego oraz warstwy szaflarskie fliszu. Uskokami tymi następuje transport wód i ciepła ku powierzchni (strefa ascenzyjna północna). Bariera dla przepływu wód w kierunku północnym, jaką tworzy pieniński pas



176



177

skałkowy – zinterpretowana na podstawie testów hydrodynamicznych, znajduje się w odległości od około 1500 m (Nagy i in. 1999) do około 1860 m (Barbacki i in. 1998) od otworu Bańska PGP-1 na głębokości głównego poziomu wód geotermalnych, tj. jednostki Białego Dunajca. Podobna sytuacja występuje w strefie otworów chłonnych w Białym Dunajcu, gdzie interpretacja testu hydrodynamicznego oraz zdjęć sejsmicznych wykazała istnienie równoległych uskoków o zasięgu lokalnym, znajdujących się w odległości około 1,3 km na południe od otworu Biały Dunajec PGP-2 (Barbacki i in. 1998), spośród których jeden stanowi barierę uszczelniającą (Nagy i in. 1999). W odległości około 4400 m na południe od otworu Poronin PAN-1 (rys. 7.1), przy północnej granicy Tatr, ma miejsce strefa zasilania głównego poziomu wód geotermalnych, co pozwala przyjąć, że jest to strefa stałego ciśnienia złożowego (Nagy i in. 1999; Nagy i Długosz 2000). Przepuszczalność w centralnej części podhalańskiego systemu geotermalnego wykazuje znaczna anizotropie. Testy interferencyjne przeprowadzone w latach 1996–1997, wykazały około czterokrotnie wyższą przewodność hydrauliczną wzdłuż osi SENW, w porównaniu z osią SW-NE (Nagy i Długosz 2000). Jest to związane z siecią równoległych uskoków w podfliszowych warstwach o kierunku SWNE, doskonale widocznych na zdjęciach sejsmicznych 3D (Ochał i Gąsiorek 2002).

Całkowita miąższość utworów jednostki Białego Dunajca w okolicy otworów w Bańskiej i Białym Dunajcu dochodzi do 700 m, jednakże efektywna miąższość jest znacznie mniejsza (do 187 m w otworze Bańska PGP-1 oraz 236 m w otworze Bańska PGP-3). Zarówno otwory produkcyjne, jak i chłonne, udostępniają przede wszystkim stropowy oraz centralny fragment warstwy wodonośnej. Spąg jednostki Białego Dunajca przypuszczalnie charakteryzuje się znacznie gorszymi parametrami hydraulicznymi. W związku z tym w modelu numerycznym wydzielono podjednostki (strefy) w jednostce Białego Dunajca, zgodnie z przypuszczalnym stopniem dopływu wód do otworów z poszczególnych interwałów.

Wody geotermalne krążą zgodnie z kierunkiem zagłębiania serii wodonośnych, z południa na północ, rozpływając się wachlarzowo przed nieprzepuszczalną barierą Pienińskiego Pasa Skałkowego w kierunku wschodnim i zachodnim (Długosz 1996; Chowaniec i in. 1997). Prędkość przepływu wód sukcesywnie spada z południa na północ, od kilkudziesięciu do kilku metrów na rok (Kępińska 2001). Wody te, w północnej części są w nieznacznym stopniu drenowane przez wyżej leżące warstwy fliszu, co objawia się nieco podwyższonymi temperaturami niektórych źródeł (Chowaniec 1989).

W centralnej części modelowanego obszaru, w rejonie otworów w Białym Dunajcu stwierdzono dodatnią anomalię termiczną, objawiająca się temperaturami złożowymi rzędu 80–100°C na głębokości 2–3 km i jest ona większa niż wskazuje na to lokalny gradient termiczny, rzędu 1,9–2,3°C/100 m (Kępińska 2001). Fakt ten jest tłumaczony transportem ciepła poprzez sieć głębokich uskoków oraz licznych spękań, a także jako wynik konwekcyjnego transportu ciepła w samej warstwie wodonośnej (Długosz 1996). W profilu termicznym otworu Bańska IG-1 zaznacza się obecność nieprzepuszczalnych warstw fliszu podhalańskiego, które stanowią izolację dla dalszej migracji ciepła ku powierzchni, choć w strefie przypienińskiego kontaktu z podhalańskim systemem geotermalnym odkryte zostały dodatnie anomalie termiczne w warstwach fliszu (strefa ascenzyjna północna; Pomianowski 1988). 7. Ocena uwarunkowań hydrogeotermalnych i złożowych dla uzdatniania odpadowych, schłodzonych wód...

# 7.5.2. Model numeryczny podhalańskiego systemu geotermalnego w rejonie Biały Dunajec-Bańska Niżna

Model numeryczny obejmuje swoim zasięgiem centralny fragment podhalańskiego systemu geotermalnego w Polsce (rys. 7.2), pomiędzy następującymi współrzędnymi w układzie PUWG 1992:

- X: 164716 173716 (ΔX = 9 km),
- Y: 569874 576874 (ΔY = 7 km),
- zasięg głębokościowy: od -500 m n.p.m. do -3500 m n.p.m. ( $\Delta Z = 3$  km).

Południowa granica modelu numerycznego sięga do najbardziej wysuniętego na północ punktu OG Poronin (rys. 7.2), natomiast północną granicę modelu tworzy linia oddzielająca nieckę podhalańską od pienińskiego pasa skałkowego, który z kolei stanowi nieprzepuszczalną barierę dla przepływu wód podziemnych poza północną granicę podhalańskiego systemu geotermalnego. Model od wschodu graniczy z najbardziej na zachód wysuniętym OG Białka, a jego zachodnia granica odpowiada w przybliżeniu zasięgowi zdjęcia sejsmicznego 3D z 2002 roku (rys. 7.2). Powierzchnia modelowanego obszaru wynosi 63 km², natomiast objętość 189 km³.

Model numeryczny został podzielony na 43 warstwy obliczeniowe, spośród których 26 warstw o miąższości 50 m każda (łącznie 1300 m) tworzy dyskretyzację przestrzenną głównego zbiornika wód geotermalnych. Do tworzenia siatki obliczeniowej zastosowano metodę wielokątów Woronoja (rys. 7.3), co pozwoliło na optymalny dobór liczby i powierzchni komórek obliczeniowych pod względem precyzji i czasu obliczeń.



w podhalańskim systemie geotermalnym

Fig. 7.2. Map of the research area and the location of geothermal wells in the Podhale geothermal system



Pozyskanie wód przeznaczonych do spożycia oraz cieczy i substancji balneologicznych...

Rys. 7.3. Dyskretyzacja przestrzenna oraz budowa litostratygraficzna modelu centralnej części podhalańskiego systemu geotermalnego (na podstawie Miecznik 2017)

Fig. 7.3. Spatial discretization and lithostratigraphic construction of the central part of the Podhale geothermal system model (based on Miecznik 2017)

Strop modelu zlokalizowany na rzędnej –500 m n.p.m. stanowią paleogeńskie utwory fliszu podhalańskiego, głównie w postaci warstw szaflarskich, natomiast płycej – w południowej części modelu – również warstw zakopiańskich. Utwory fliszowe (zarówno warstwy szaflarskie, jak i zakopiańskie) ze względu na znaczną miąższość oraz bardzo niewielką przepuszczalność stanowią uszczelnienie głównego zbiornika wód geotermalnych. Z tego względu w stropie modelu przyjęto warunek brzegowy Dirichleta – tj. stałą wartość temperatury i ciśnienia podczas symulacji. Temperatura na rzędnej 500 m n.p.m. (co odpowiada głębokości około 1150–1200 m p.p.t.) została przyjęta w przedziale od 47°C w przypienińskiej strefie modelu do 58°C w strefie otworów w Białym Dunajcu. Wartości te zostały przyjęte w drodze interpolacji pomiarów temperatury w otworach Biały Dunajec PGP-2 (Barbacki i in. 1998), Bańska IG-1 (Sokołowski 1992), Poronin PAN-1 (Jaromin i in. 1992b) oraz Maruszyna IG-1 (Chowaniec 1989). Stałą wartość ciśnienia piezometrycznego głównego kolektora wód geotermalnych na tej rzędnej ustalono na poziomie 14,68 MPa.

Spąg modelu znajduje się na rzędnej –3500 m n.p.m. Na tej głębokości znajdują się utwory zespołu jednostek mezozoicznych (triasowo-kredowych), a lokalnie także spąg jednostki Bańskiej. Wyniki wiercenia otworu Bańska IG-1 wskazują, że skały te charakteryzują się niską wodonośnością (Sokołowski 1992). W związku z tym w spągowej warstwie modelu
7. Ocena uwarunkowań hydrogeotermalnych i złożowych dla uzdatniania odpadowych, schłodzonych wód...

przyjęto warunek brzegowy Dirichleta. Stałą w czasie wartość temperatury przyjęto w zakresie od 105°C w obszarze pienińskiego pasa skałkowego do 118°C w strefie otworów w Białym Dunajcu. Wartość ciśnienia stanu naturalnego obliczoną w drodze symulacji ustalono w zakresie od 42,50 do 42,62 MPa.

Przebieg głównych granic litostratygraficznych przyjętych w modelu jest rezultatem cyfryzacji powierzchni spągowych uzyskanych w wyniku z interpretacji zdjęcia sejsmicznego 3D wykonanego dla PEC Geotermia Podhalańska SA (Ochał i Gąsiorek 2002). Powierzchnia obszaru objętego tym zdjęciem wynosi około 42 km², co stanowi blisko 67% powierzchni modelu (rys. 7.2). Obszary nieobjęte zasięgiem zdjęcia sejsmicznego ekstrapolowano metodą odwrotnych odległości do potęgi (ang. *inverse distance to a power*). Metoda ta pozwala uwzględnić przebieg uskoków jako bariery informacyjnej dla interpolowanych danych. Dzięki temu zabiegowi, możliwe jest lepsze odwzorowanie przebiegu granic powierzchni litostratygraficznych w pobliżu uskoków (rys. 7.4).

Każdej z wyszczególnionych w modelu formacji litostratygraficznych przypisano parametry petrofizyczne niezbędne w opisie procesów filtracji i transportu ciepła (tab. 7.1). Są one rezultatem kalibracji modelu stanu naturalnego oraz modelu warunków eksploatacyjnych. Parametrami tymi są:

- gęstość matrycy skalnej,
- porowatość efektywna,
- przepuszczalność poziomą i pionową,
- współczynnik przewodzenia ciepła skały nasyconej wodą,
- ciepło właściwe.



Rys. 7.4. Ukształtowanie powierzchni litostratygraficznych importowanych do modelu numerycznego (na podstawie Ochał i Gąsiorek 2002; Miecznik 2017)

Fig. 7.4. Lithostratigraphic surfaces imported into the numerical model (based on Ochał and Gąsiorek 2002; Miecznik 2017)

Pozyskanie wód przeznaczonych do spożycia oraz cieczy i substancji balneologicznych...

Główny kolektor wód geotermalnych stanowią węglanowe utwory eocenu numulitowego oraz środkowotriasowe utwory jednostki Białego Dunajca – zbudowanej w przeważającej części z wapieni i dolomitów. Na podstawie analizy pomiarów badań production log dla otworów Bańska PGP-1 oraz Biały Dunajec PGP-2 (Barbacki i in. 1998) wydzielono dla potrzeb kalibracji modelu trzy strefy w jednostce Białego Dunajca charakteryzujące się różną intensywnością dopływu wód do otworu. Miąższość każdej z wydzielonych stref stanowi 1/3 całkowitej miąższości jednostki Białego Dunajca w lokalnie modelowanym obszarze. Generalnie - największe dopływy do otworów w trakcie badań production log zaobserwowano w stropowej części jednostki Białego Dunajca - zwłaszcza w otworze Bańska PGP-1 (Jed. Białego Dunajca (1) w tabeli 7.1). Nieznacznie niższe wartości zaobserwowano w środkowym fragmencie jednostki Białego Dunajca (Jed. Białego Dunajca (2)), chociaż w przypadku otworu Biały Dunajec PGP-2 taki podział jest mniej wyraźny. Zarówno otwór Bańska PGP-1, jak i Biały Dunajec PGP-2, nie przewierciły spągu jednostki, natomiast w przypadku pierwszego z otworów stwierdzono brak dopływu do otworu poniżej głębokości 3100 m (przy całkowitej głębokości otworu wynoszącej 3242 m). Na podstawie powyższych rozważań założono, że przyspągowa część jednostki Białego Dunajca (Jed. Białego Dunajca (3)) charakteryzuje się wyraźnie niższa przepuszczalnościa poziomą od nadległych poziomów zbiornikowych.

Poniżej jednostki Białego Dunajca znajduje się jednostka Bańskiej o miąższości od około 250 m w południowo-wschodniej części modelowanego obszaru do blisko 800 m w pobliżu otworu Bańska IG-1 i lokalnie ponad 900 m wschód od otworów w Bańskiej. Margle

Tabela 7.1. Zestawienie	parametrów	petrofizycznych	formacji	litostratygrafic	znych w modelu
		1	,		

Wydzielenie	Gęstość właściwa	Porowatość efektywna	Przepusz [rr	zczalność n ² ]	Wsp. przewod.	Ciepło właściwe
litostratygraficzne	[kg/m ³ ]	[-]	XY	Z	ciepła [W/(m · K)]	[J/(kg · K)]
Flisz	2 600	0,10	1,0 · 10 ⁻¹⁶	1,0 · 10 ⁻¹⁷	2,0	900
Eocen numulitowy	2 600	0,05	9,5 · 10 ⁻¹³	5,0 · 10 ⁻¹⁴	2,5	900
Pieniński Pas Skałkowy	2 700	0,01	1,0 · 10 ⁻¹⁸	1,0 · 10 ⁻¹⁹	2,5	900
Jed. Białego Dunajca (1)	2 800	0,05	5,0 · 10 ⁻¹³	1,0 · 10 ⁻¹³	3,0	920
Jed. Białego Dunajca (2)	2 800	0,05	3,0 · 10 ⁻¹³	$1,0 \cdot 10^{-14}$	3,0	920
Jed. Białego Dunajca (3)	2800	0,04	1,0 · 10 ⁻¹⁴	$1,0 \cdot 10^{-14}$	3,0	920
Jed. Bańskiej	2 800	0,03	1,0 · 10 ⁻¹⁵	1,0 · 10 ⁻¹⁵	2,5	950
Zespół Jedn. Mezozoicznych	2 800	0,03	1,0 · 10 ⁻¹⁵	1,0 · 10 ⁻¹⁵	2,5	950

	Table 7.1. List of	petrophysical	parameters	of litostratvaraphic	formations in	the model
--	--------------------	---------------	------------	----------------------	---------------	-----------

z wkładkami piaskowców oraz wapienie budujące tę jednostkę litostratygraficzną są generalnie uznawane za nieprzepuszczalne. Poniżej jednostki Bańskiej zalegają utwory tworzące zespół jednostek mezozoicznych. W otworze Bańska IG-1 w interwale 5167,4–5174 m p.p.t. stwierdzono ucieczki płuczki wiertniczej (przypuszczalnie utwory detryczne triasu górnego). Formacja ta charakteryzuje się bardzo niską porowatością efektywną (do 1%) oraz przepuszczalnością rzędu 0,2 mD, aczkolwiek przypuszczalnie znaczną szczelinowatością, o czym świadczy zarówno zanik płuczki, jak i spadek gradientu geotermicznego z około 1,7–2,0 do 1,3 W/(m.°C) (Sokołowski 1992).

#### 7.5.3. Kalibracja modelu w stanie naturalnym

Kalibracja modelu w celu odtworzenia stanu naturalnego polega na możliwie dokładnym odzwierciedleniu znanego rozkładu temperatury i ciśnienia w modelowanym zbiorniku przed rozpoczęciem eksploatacji wód geotermalnych. Wykonano ją w oparciu o dostępne wyniki profilowań temperatury w otworach. Fundamentalne znacznie ma jakość wykonanego profilowania oraz czas, jaki upłynął pomiędzy zakończeniem wiercenia a pomiarem temperatury. Jak podają Plewa (1994) oraz Szewczyk i Gientka (2009), minimalny czas na osiągnięcie quasi-równowagi termicznej pomiędzy ściankami otworu a skałami zbiornikowymi wynosi najczęściej 10–14 dni, choć w wielu przypadkach może być on dłuższy, zwłaszcza w przypadku otworów z wodą i zanikami płuczki wiertniczej.

Modelowanie rozkładu temperatury w modelowanym systemie jest szczególnie wrażliwe na zmianę przepuszczalności pionowej oraz współczynnika przewodzenia ciepła formacji skalnych. W modelu stanu naturalnego parametry takie jak: porowatość, gęstość, czy współczynnik przewodzenia ciepła przez skały nie wpływają na rozkład temperatury w górotworze, a jedynie determinują okres, po jakim nastąpi ustalenie się równowagi (lub quasirównowagi) termodynamicznej w górotworze.

W wyniku dopasowania parametrów przepuszczalności pionowej oraz współczynnika przewodzenia ciepła wydzielonych formacji uzyskano bardzo dobrej jakości kalibrację pomiędzy temperaturami zmierzonymi w otworach w warunkach uznanych za ustabilizowane, a symulowanym rozkładem temperatury w modelu. W otworze Bańska PGP-3, w którym profilowanie termiczne wykonano zaledwie 3 dni po zakończeniu płukania otworu, widoczny jest wpływ wychłodzenia górotworu związany z cyrkulacją płuczki oraz czyszczeniem otworu (rys. 7.5).

## 7.5.4. Kalibracja modelu w warunkach dynamicznych

Podczas wydobycia wód geotermalnych głębokimi otworami wiertniczymi dochodzi do ekspansji objętościowej wody w kolumnie rur okładzinowych, co jest związane ze spadkiem gęstości wody wraz ze wzrostem temperatury. W efekcie ta sama masa wody w wygrzanym otworze zajmuje większą objętość niż w otworze niewygrzanym, pomimo że na dnie otworu panuje takie samo ciśnienie. Wygrzewanie termiczne otworu, zwane również termodźwigiem



Rys. 7.5. Kalibracja termiczna modelu stanu naturalnego – porównanie krzywych profilowania termicznego w otworach: a) Bańska IG-1, b) Bańska PGP-3, c) Biały Dunajec PGP-2, d) Biały Dunajec PAN1 z wynikami symulacji (na podstawie Sokołowski 1992; Bujakowski i in. 2014b; Barbacki i in. 1998; Jaromin i in. 1992a; Miecznik 2017)

Fig. 7.5. Thermal calibration of natural state model – comparison of temperaturę logs in wells: a) Bańska IG-1, b) Bańska PGP-3, c) Biały Dunajec PGP-2, d) Biały Dunajec PAN1 with model results (based on Sokołowski 1992; Bujakowski et al. 2014b; Barbacki et al. 1998; Jaromin et al. 1992a; Miecznik 2017)

184

(ang. *thermal lift*), prowadzi do wzrostu poziomu zwierciadła wody lub ciśnienia mierzonego na głowicy otworu. Efekt termicznego wygrzewania otworu jest tym bardziej istotny, im głębszy jest otwór oraz im wyższa jest temperatura wydobywanych wód. Wygrzewanie otworu jest również zależne od jego wydajności – im większa wydajność, tym bardziej intensywne wygrzanie otworu. Bezpośrednia analiza zapisów ciśnienia głowicowego prowadzi zawsze do oszacowania podwyższonej przewodności warstwy wodonośnej, ponieważ wyinterpretowana w ten sposób depresja jest zawsze niższa niż w rzeczywistości.

Otwory produkcyjne eksploatowane w granicach obszaru górniczego Podhale 1 (OG Podhale 1) są otworami głębokimi (2,66–3,40 km), o dużych wydajnościach i wysokiej temperaturze ujmowanego poziomu zbiornikowego (82–88°C). Dla właściwej kalibracji modelu eksploatacyjnego niezbędna była eliminacja wpływu wygrzewania otworów z obserwowanych wartości ciśnienia głowicowego. W tym celu zastosowano procedurę obliczeniową opisaną m.in. w pracach Kaweckiego (1995), Bielca i Miecznika (2012) oraz Miecznika (2017). Stosuje się pojęcie ciśnienia głowicowego zredukowanego – jest to ciśnienie na głowicy otworu produkcyjnego pomniejszone o przyrost ciśnienia związany z ekspansją objętościową wody w eksploatowanym otworze. Eliminację efektu wygrzewania otworu Bańska PGP-1 z zarejestrowanych danych pokazano przykładowo na rysunku 7.6.



Rys. 7.6. Ciśnienie głowicowe rejestrowane oraz wyznaczone ciśnienie głowicowe zredukowane dla otworu produkcyjnego Bańska PGP-1 (dane PEC Geotermia Podhalańska SA z lat 1996–2003 oraz 2006–2015)

Fig. 7.6. Wellhead pressure recorded and estimated reduced wellhead pressure for Bańska PGP-1 well (data from PEC Geotermia Podhalańska SA, 1996–2003 and 2006–2015)

Pozyskanie wód przeznaczonych do spożycia oraz cieczy i substancji balneologicznych...

Kalibracja hydrodynamiczna modelu wymaga określenia, jakie zmiany ciśnienia na głowicy otworu związane są z eksploatacją wody z poziomu wodonośnego, a jakie wynikają z nieliniowych oporów przepływu w strefie przyotworowej oraz w samej kolumnie rur okładzinowych. Dla otworów takich jak Bańska PGP-1 eksploatacja prowadzona z wysoką wydajnością wiąże się z dużą prędkością przepływu cieczy w kolumnie rur okładzinowych, czego efektem najczęściej są wysokie opory przepływu, co przekłada się z kolei na stratę ciśnienia obserwowaną na głowicy otworu. Sama zaś depresja w złożu przy wysokiej przewodności hydraulicznej warstwy wodonośnej może stanowić niewielką część wahań ciśnienia obserwowanego na głowicy otworu.

Powszechnie stosowanym przybliżeniem opisującym zmianę ciśnienia głowicowego jest równanie w formie wielomianu 2-stopnia (równanie (7.5)) (Kapuściński i in. 1997):

$$p_{wh} = p_{wh,0} - BQ - CQ^2$$
 (7.5)

gdzie:

$p_{wh}$	-	ciśnienie dynamiczne rejestrowane na głowicy otworu,
p _{wh,0}	-	ciśnienie statyczne na głowicy otworu,
В	-	liniowy współczynnik strat ciśnienia w otworze i warstwie wodonośnej,
С	_	nieliniowy współczynnik strat ciśnienia w otworze,
0	_	wydainość otworu.

W przyjętej konwencji w równaniu 7.5, współczynniki B i C przyjmują wartości nieujemne.

W okresie od października 2003 do października 2006 r. otwory Bańska PGP-1 oraz Biały Dunajec PGP-2 stanowiły jedyny aktywny dublet w OG Podhale 1. Otwory te posiadają zarazem odpowiednio najwyższe zdolności produkcyjne oraz chłonne. Zdecydowano więc, że kalibracja hydrodynamiczna modelu numerycznego zostanie oparta na symulacji pracy tych otworów. W powyższym trzyletnim okresie pracy tego dubletu pojawiły się pewne braki w zapisie pomiarów oraz nieliczne, wątpliwe wartości zapisane w książkach eksploatacji. W okresie od 7 kwietnia do 7 czerwca 2006 otwór Biały Dunajec pozostawał wyłączony (według zapisów w książce eksploatacji). W związku z tym, do kalibracji modelu wybrano okres od 1 stycznia 2004 do 6 kwietnia 2006. Oszacowaną wartość ciśnienia zredukowanego na głowicy otworu przedstawiono w funkcji wydajności otworu (rys. 7.7). Do tak przedstawionych punktów pomiarowych dopasowano wielomian 2-stopnia zgodnie z równaniem (7.6) opisującym wartość zredukowanego ciśnienia na głowicy w funkcji wydajności:

$$p_{wh}^{red} = 2, 4 - 8, 0 \cdot 10^{-4} Q - 6, 44 \cdot 10^{-6} Q^2$$
(7.6)

gdzie ciśnienie głowicowe zredukowane wyrażone jest w MPa, a wydajność otworu w m³/h. Powyższe równanie wskazuje, że rzeczywiste ustabilizowane ciśnienie statyczne na głowicy nieeksploatowanego otworu Bańska PGP-1 powinno wynosić 2,4 MPa.

Posiadając charakterystykę pracy otworu Bańska PGP-1 oraz eksploatowanej formacji wodonośnej, przystąpiono do kalibracji hydrodynamicznej modelu. W tym celu wykonano



7. Ocena uwarunkowań hydrogeotermalnych i złożowych dla uzdatniania odpadowych, schłodzonych wód...

Rys. 7.7. Dopasowanie wielomianu 2 stopnia do estymowanej wartości ciśnienia głowicowego zredukowanego w otworze Bańska PGP-1 dla danych pomiarowych z okresu VI 2004–XI 2006 r. (na podstawie danych PEC Geotermia Podhalańska SA)

Fig. 7.7. Matching the 2nd degree polynomial to estimated reduced wellhead pressure in the Bańska PGP-1 well for production data from the period VI 2004–XI 2006 (based on data provided by PEC Geotermia Podhalańska SA)

liczne symulacje pracy dubletu otworów Bańska PGP-1–Biały Dunajec PGP-2 w okresie od stycznia 2004 do kwietnia 2006 r. Po przeprowadzeniu kilkudziesięciu symulacji, w których poddawano zmianie wartość przepuszczalności głównego horyzontu wodonośnego, udało się uzyskać bardzo dobrej jakości dopasowanie modelu numerycznego do przetworzonych wartości pomiarowych (rys. 7.8).

Wyniki kalibracji modelu numerycznego są bardzo zbliżone do wyników otrzymanych w wyniku interpretacji testów interferencyjno-pulsacyjnych w latach 1996–1997 (tab. 7.2). Znaczna różnica pomiędzy oszacowanymi parametrami hydraulicznymi występuje w przypadku otworu Bańska PGP-3. Przypuszczalna interferencja pozostałych otworów produkcyjnych oraz praktycznie brak eksploatacji przy niskich wydajnościach (poniżej 80 m³/h) uniemożliwiły wiarygodną analizę zmian ciśnienia na głowicy otworu Bańska PGP-3.



Pozyskanie wód przeznaczonych do spożycia oraz cieczy i substancji balneologicznych...

Rys. 7.8. Kalibracja modelu produkcyjnego dla dubletu Bańska PGP-1–Biały Dunajec PGP-2 (na podstawie danych PEC Geotermia Podhalańska SA)



#### 7.5.5. Rozpatrywane warianty i wyniki prognoz

Wody geotermalne w granicach OG Podhale 1 są obecnie eksploatowane za pomocą trzech otworów produkcyjnych oraz dwóch otworów chłonnych, których parametry eksploatacyjne zestawiono w tabeli 7.3. Łączna zdolność wydobywcza trzech otworów w Bańskiej wynosi od 2018 r. 1070 m³/h, natomiast ze względów technicznych otwory te nie są eksploatowane z pełną wydajnością. Technicznie możliwy do uzyskania jest stabilny strumień wód geotermalnych o wydajności nieprzekraczającej 780 m³/h i temperaturze około 85–86°C według stanu na 2017 rok. Woda po oddaniu ciepła w wymiennikach ciepła jest w większości zatłaczana do poziomu wodonośnego. PEC Geotermia Podhalańska SA posiada jednakże pozwolenie wodnoprawne na odprowadzenie do cieku powierzchniowego (a finalnie do Białego Dunajca) części wydobytych wód geotermalnych, o strumieniu nieprzekraczającym 200 m³/h. Przy czym całkowita ilość wód niezatłoczona do złoża nie może przekroczyć 1 226 400 m³ rocznie, co daje średnioroczny strumień równy 140 m³/h (Tomanek 2015). 7. Ocena uwarunkowań hydrogeotermalnych i złożowych dla uzdatniania odpadowych, schłodzonych wód...

Tabela 7.2. Oszacowanie przewodności hydraulicznej w skalibrowanym modelu numerycznym (na podstawie Nagy i in. 1999)

Table 7.2. Estimation of the transmissivity in a calibrated numerical model (based on Nagy et al. 1999)

Otwór	Przewodność hydrauliczna określona w modelu numerycznym w bezpośrednim sąsiedztwie otworu	Przewodność hydraulicznego według testów interferencyjno-pulsacyjnych w latach 1996–1997 Nagy i in. (1999)	
	[D·m]		
Bańska IG-1	96,3	112 – model złoża jednorodnego 115 – model złoża podwójnie porowatego	
Bańska PGP-1	211,3	221 – model złoża podwójnie porowatego	
Bańska PGP-3	265,2	-	
Biały Dunajec PAN-1	141,9	139 – model złoża jednorodnego	
Biały Dunajec PGP-2	172,3	185 – model złoża jednorodnego	

Tabela 7.3. Parametry eksploatacyjne otworów geotermalnych w OG Podhale 1 (na podstawie Ślimak 2016; PEC Geotermia Podhalańska 2018)

Table 7.3. Exploitation parameters of geothermal wells in the Podhale 1 mining area (based on Ślimak 2016; PEC Geotermia Podhalańska 2018)

Otwór	Typ otworu	Zatwierdzone zasoby eksploatacyjne/chłonne [m ³ /h]	Temperatura na wypływie [°C]
Bańska PGP-1	produkcyjny	550	86
Bańska PGP-3	produkcyjny	400	85
Bańska IG-1	produkcyjny	120	82
Biały Dunajec PGP-2	chłonny	500	n.d.
Biały Dunajec PAN-1	chłonny	375	n.d.

Skład chemiczny koncentratu uzyskanego w wyniku membranowego procesu uzdatniania wód geotermalnych zależy od jakości wody zasilającej instalację (wody geotermalnej), jakości wody odsolonej, metod wstępnego i właściwego uzdatniania wody, w tym dodawania lub niedodawania substancji chemicznych (biocydy, antyskalanty) (por. rozdział 3, 6). W ramach badań modelowych przewidziano trzy warianty pracy systemu geotermalnego, zakładając, iż nadwyżka koncentratu pozyskanego w systemie uzdatniania wód zostanie wtłoczona do górotworu, wraz ze schłodzoną wodą geotermalną. W tabeli 7.4 przedstawiono założenia i parametry reprezentatywnych wariantów eksploatacji i zatłaczania wód geotermalnych w OG Podhale 1:

- wariant 0 podstawowy; zatłaczanie wody geotermalnej na dotychczasowych zasadach (mineralizacja wody 2,6 g/l),
- wariant 1 zakłada, że koncentrat posiada mineralizację całkowitą 4,5 g/l; jest on mieszany z wodą geotermalna i zatłaczany otworami chłonnymi z wydajnością 70 m³/h koncentratu i 640 m³/h surowej wody geotermalnej,
- wariant 2 podobnie jak w wariancie 1, z tą różnicą, że mineralizacja koncentratu wynosi 8,5 g/l, a jego strumień wynosi 35 i 640 m³/h surowej wody geotermalnej.

Tabela 7.4. Modelowane warianty zatłaczania wód słonawych w OG Podhale 1

Table 7.4. Modeled variants of brackish water injection in the Podhale 1 mining area

Parametr	Wariant 0	Wariant 1	Wariant 2
Początkowy strumień zatłaczanej wody [m³/h]		640,0	
Początkowa mineralizacja zatłaczanej wody [g/l]		2,6	
Początkowa temperatura zatłaczanej wody [°C]		58,0	
Temperatura koncentratu i permeatu [°C]		30,0	
Strumień koncentratu [m³/h]	0,0	70,0	35,0
Mineralizacja koncentratu [g/l]	-	4,5	8,5
Strumień permeatu [g/l]	0,0	70,0	105,0
Mineralizacja wody zmieszanej [g/l]	2,60	2,79	2,90
Temperatura wody zmieszanej [°C]	58,0	55,2	56,6
Gęstość wody zmieszanej [kg/m³]	997,15	998,66	998,06
Lepkość dynamiczna wody zmieszanej [Pa·s]	$4,82 \cdot 10^{-4}$	$5,04 \cdot 10^{-4}$	4,93 · 10 ⁻⁴
Całkowity strumień wody zmieszanej zatłaczany otworem Biały Dunajec PGP-2 [m³/h]	400,0	443,8	421,9
Całkowity strumień wody zmieszanej zatłaczany otworem Biały Dunajec PAN-1 [m³/h]	240,0	266,2	253,1

Wyniki przeprowadzonych badań wykazały, że w zbiorniku geotermalnym nie wystąpiło wytrącanie składników mineralnych, a zatem porowatość i przepuszczalność zbiornika pozostały niezmienione. Dodatkowe zatłaczanie koncentratu spowoduje natomiast wzrost ciśnienia w zbiorniku i na głowicy otworów chłonnych (rys. 7.9–7.12). Woda geotermalna po zmieszaniu z koncentratem posiada nieznacznie wyższą mineralizację, ponieważ strumień koncentratu jest stosunkowo niewielki w porównaniu z początkowym strumieniem zatłaczanej wody. Z tego też powodu, temperatura zatłaczanej wody w wariantach 1 i 2 jest odpowiednio niższa o zaledwie 2,7 i 1,4°C. Spowodowany spadkiem temperatury wzrost lepkości dynamicznej wody nie jest znaczący (tab. 7.4). Reasumując – wzrost ciśnienia w formacji wodonośnej oraz na głowicy otworów chłonnych jest spowodowany przede wszystkim dodatkową ilością wody, a nie zmianą jej właściwości fizykochemicznych.



Rys. 7.9. Symulacja zmiany ciśnienia złożowego w otworze Biały Dunajec PGP-2





Rys. 7.10. Symulacja zmiany ciśnienia złożowego w otworze Biały Dunajec PAN-1

Fig. 7.10. Simulation of the reservoir pressure variation in the Biały Dunajec PAN-1 well

Ciśnienie głowicowe otworów chłonnych można oszacować znając dotychczasową korelację pomiędzy ciśnieniem a strumieniem zatłaczanej wody. W przypadku podhalańskiego systemu geotermalnego korelacje te są znane dzięki danym z monitoringu otworów w OG Podhale 1 z ostatnich 20 lat, udostępnionych przez PEC Geotermia Podhalańska (rys. 7.11–7.12).



Rys. 7.11. Zależność ciśnienia głowicowego od wydajności zatłaczania dla otworu Biały Dunajec PGP-2. Gwiazdka oznacza przewidywane ciśnienia zatłaczania dla wariantu 1 (na podstawie danych PEC Geotermia Podhalańska SA)







Fig. 7.12. Dependence of wellhead pressure on injection capacity for the Biały Dunajec PAN-1 well. A star indicates the expected injection pressures for variant 1 (based on data provided by PEC Geotermia Podhalańska SA)

7. Ocena uwarunkowań hydrogeotermalnych i złożowych dla uzdatniania odpadowych, schłodzonych wód...

Zmianę ciśnienia zatłaczania można oszacować wykorzystując równanie Darcy'ego (Miecznik 2017):

$$\Delta p_2 = \Delta p_1 \frac{\rho_1}{\rho_2} \frac{\mu_2}{\mu_1}$$
(7.7)

gdzie:

Δp – wzrost ciśnienia spowodowany zatłaczaniem dodatkowej ilości wody,

 $\rho$  – gęstość wody,

μ – lepkość dynamiczna wody.

Aby obliczyć wzrost mocy potrzebnej do napędu pomp zatłaczających, należy oszacowany w równaniu (7.7) wzrost ciśnienia zatłaczania pomnożyć przez strumień zatłaczanej wody (wyrażony w m³/s), a następnie podzielić przez sprawność pompy:

$$\Delta P_{\rm p} = \frac{\dot{V} \Delta p}{\eta_{\rm p}} \tag{7.8}$$

gdzie:

V – strumień objętościowy wody [m³/s],

Δp – zmiana ciśnienia na głowicy otworu chłonnego,

 $\eta_p$  – sprawność pompy = 0,8.

Wyniki modelowanych wariantów w odniesieniu do wariantu bazowego przedstawiono w tabeli 7.5.

Zatłaczanie dodatkowego strumienia wody geotermalnej o podwyższonej mineralizacji nie powinno spowodować wytrącania się osadów, które mogłyby zmniejszyć porowatość lub przepuszczalność formacji złożowej. Przyczyni się natomiast do konieczności zwiększenia moc pomp zatłaczających, odpowiednio o 55 i 103 kW dla strumienia 35 i 70 m³/h.

Tabela 7.5. Wyniki modelowania złożowego oraz szacowania ciśnienia głowicowego

Parametr	Wariant 1	Wariant 2
Prognozowany wzrost ciśnienia złożowego w otworze Biały Dunajec PGP-2 [kPa]	61	47
Prognozowany wzrost ciśnienia złożowego w otworze Biały Dunajec PAN-1 [kPa]	40	15
Prognozowany wzrost ciśnienia głowicowego w otworze Biały Dunajec PGP-2 [kPa]	517	249
Prognozowany wzrost ciśnienia głowicowego w otworze Biały Dunajec PAN-1 [kPa]	294	141
Łączny prognozowany wzrost mocy pomp zatłaczających [kW]	102,7	55,5

Table 7.5. Results of the reservoir modeling and wellhead pressure prognosis

Wartości te mogą ulec zmianie w zależności od wielkości strumienia kierowanego do każdego z otworów.

# 7.6. Model numeryczny zatłaczania zatężonych wód geotermalnych w obszarze górniczym Uniejów I

#### 7.6.1. Budowa geologiczna rejonu Uniejowa

Rejon Uniejowa stanowi fragment niecki kolskiej, położonej w niecce mogileńsko-łódzkiej. W tej nieckowatej dolnojurajskiej strukturze, w relatywnie bliskim sąsiedztwie, zlokalizowane są otwory (rys. 7.13): Uniejów IGH-1, Uniejów PIG/AGH-1 i Uniejów PIG/AGH-2, a na południe od nich, w Balinie, już w nieco wyniesionej części niecki, otwór Uniejów 1. W dalszej odległości, na Wysoczyźnie Tureckiej odwiercono otwory Turek 2 i Turek 1, a na zrębie Ponętowa (na północ od Uniejowa) otwory Ponętów 1, Ponętów 2, Przybyłów 1 i Koło IG-3, natomiast jeszcze dalej na SE od nich otwory Wartkowice 1, 2 i 3, a najbliżej Uniejowa – otwór Koło IG-4. Rozpatrywany rejon objęto w 2012 r. reinterpretacją profilowań sejsmicznych (Czerwińska i in. 2013).

Niecka łódzka powstała na miejscu tzw. garbu wielkopolskiego, istniejącego w jurze dolnej i środkowej. Występowała tam wyraźnie zredukowana miąższość osadów. Od NE garb sąsiadował z bruzdą kujawską – strefą szybkiego wzrostu miąższości osadów jury dolnej i środkowej, związaną prawdopodobnie z synsedymentacyjną dyslokacją Gopła–Lutomierska. Rejon Uniejowa stanowi relatywnie bliskie NW peryferie zasięgu oddziaływania tej regionalnej strefy dyslokacyjnej, która wykazuje kierunek NW-SE, równoległy do większość uskoków w podłożu podpermskim oraz do strefy tektonicznej Teisseyre'a–Tornquista (T–T), i która spowodowała powstanie w obszarze niecki łódzkiej szeregu antyklin, m.in. antykliny Turka (Wysoczyzna Turecka) na NW od Uniejowa.

Pionowe ruchy tektoniczne, które odżyły w obrębie bloków podpermskiego podłoża pod naciskiem grubego kompleksu osadów cechsztyńsko-mezozoicznych, uaktywniły działalność halokinetyczną. Najsilniejszy etap wypiętrzeń struktur solnych w strefach naruszeń tektonicznych nastąpił w czasie ruchów laramijskich (Dadlez i in. 2000). Rozwój zjawisk halotektonicznych wzdłuż uskoków lub na ich przecięciu powodował powstawanie struktur solnych o różnych kształtach i sile wypiętrzenia. Początki tego procesu prawdopodobnie sięgają okresu po sedymentacji osadów wapienia muszlowego (trias środkowy) i trwały do młodszego mezozoiku. Pełne uaktywnienie soli cechsztyńskich nastąpiło po sedymentacji utworów retyku (trias górny), na co bardzo duży wpływ miały orogeniczne ruchy starokimeryjskie (Górecki red. 2006).

W obszarze niecki łódzkiej niedojrzałe słupy solne i związane z nimi antykliny występują głównie na linii Koło–Ponętów-Wartkowice. Ich efektem jest słup solny Ponętowa (na północ od Uniejowa), a także poduszka solna Uniejowa. W otworze Uniejów-1 permską sól nawiercono na głębokości 4728 m p.p.t. W efekcie tych procesów, zwłaszcza w okresie ruchów



195

laramijskich, centralna część okolic na SE od Koła i NNW od Uniejowa została zrębowo wyniesiona, nawiązując do kierunku NW-SE, a triasowe podłoże utworów dolnojurajskich jest schodowo zrzucone w kierunku SE, poprzez system poprzecznych do zrębu uskoków o kierunku SW-NE. Struktura zrębowa Ponętowa (na północ od Uniejowa) podzieliła Kotlinę Kolską na dwie części – zachodnią i wschodnią, które w dolnej jurze ulegały silniejszemu pogłębianiu, zwłaszcza w kierunku NNE. Rejon Uniejowa zawiera się w zachodniej części Kotliny Kolskiej, tj. na SW rubieżach tych dynamicznych procesów.

W jurze górnej i w kredzie dolnej warunki sedymentacji w obrębie garbu wielkopolskiego i bruzdy kujawskiej były zbliżone. Od kredy górnej, w czasie ruchów tektonicznych orogenezy alpejskiej, zaczęły się stopniowe ruchy inwersyjne, które doprowadziły do powstania w miejscu bruzdy kujawskiej wału, a w miejscu garbu wielkopolskiego niecki mogileńskołódzkiej. Duże miąższości osadów kredy w jej części SE (w niecce łódzkiej zwłaszcza kredy górnej– rzędu 3000 m, a w Uniejowie maksymalnie 1868 m w otworze Uniejów PIG/AGH-1), związane były ze wzmożoną subsydencją dna zbiornika sedymentacyjnego. Niecka łódzka, o osi równoległej do wału kutnowskiego, jest asymetryczna. Jej bardziej strome skrzydło sąsiaduje z nim. Wypełniają ją miąższe osady kredy. Przykrywają one utwory jury, triasu i permu (Dadlez i in. 2000).

## 7.6.2. Model hydrogeologiczno-koncepcyjny systemu geotermalnego w rejonie obszaru górniczego Uniejów I

W rejonie Uniejowa występuje kilka poziomów wodonośnych z wodami słodkimi, mineralnymi lub geotermalnymi. Zasadniczy poziom wodonośny o walorach użytkowych w ciepłownictwie posiadają osady kredy dolnej, reprezentowanej przez piaskowce różnoziarniste, piaskowce kwarcowe z przewarstwieniami mułowców i iłowców. Są to skały porowate. Pomimo pewnego oddalenia od głównych stref uskokowych znajdującej się na W i NW od omawianego obszaru, można przypuszczać, że skały te są również częściowo zeszczelinowane (Biernat i Firląg 2006). Szczegółowy opis parametrów zbiornikowych i termicznych formacji dolnokredowej został przedstawiony w rozdziale 7.6.3.

Spąg kompleksu wodonośnych utworów dolnokredowych w rejonie Uniejowa tworzą bezpośrednio wapienie lub wapienie przechodzące w wapienie dolomityczne, a głębiej także inne utwory węglanowe oraz lokalnie utwory iłowcowe. Miąższość kompleksu utworów górnej jury wynosi co najmniej 400 m, a w samym pobliżu Uniejowa około 600–700 m. Porowatość efektywna tych utworów może wynosić około 4%, a w iłowcowych częściach profilu może spadać do 1–2% lub poniżej 1%. Przepuszczalności w wapieniach powinny być rzędu 60–70 mD. Takie wartości sugerują pomiary z pobliskich otworów, choć dotyczące utworów dolnojurajskich: wapieni (otwór Ponętów 1), mułowców (otwór Koło IG-4) i iłowców (otwór Banachów 1).

Strop utworów dolnokredowych w rejonie Uniejowa tworzą kredowe wapienie przechodzące ku górze w opoki i margle. Ich miąższość obniża się z północy na południe. W otworze Uniejów IGH-1 miąższość osadów dolnokredowych wynosi 1893,5 m, w otworach Uniejów PIG/AGH-1 i Uniejów PIG/AGH-2 – odpowiednio 1868 i 1837,1 m, podczas gdy w otworze Uniejów 1 wynosi 1674 m. Porowatość efektywna tych utworów może wynosić około 4%, a w wyższych częściach profilu (opoki, margle) może spadać do 1–2%. Przepuszczalności w wapieniach powinny być rzędu 60–70 mD.

## 7.6.3. Parametry zbiornikowo-termiczne serii złożowej

Miąższość całkowita utworów dolnej kredy wynosi od 146 m w otworze Uniejów IGH-1 do 123,5 m w otworze Uniejów PIG/AGH-2 oraz 109 m w otworze Uniejów 1, położony poza granicami modelowanego obszaru. Według Góreckiego (Górecki red. 2006) można ocenić na około 100 m. Jest więc ona zbliżona do miąższości całkowitej, przy czym za nieproduktywne należy uznać spągowe osady kredy dolnej zbudowane z piaskowców drobno- i bardzo drobnoziarnistych o spoiwie ilasto-krzemionkowym, z drobnymi wkładkami mułowca ciemnoszarego i czarnego łupka ilastego (Biernat i Firląg 2006).

Porowatość efektywna w stropie kredy dolnej waha się w granicach 18–20%, podczas gdy w partii spągowej mieści się w granicach 12–14%, a sporadycznie 16–18%. Występuje niewielka różnica pomiędzy porowatością całkowitą i efektywną (Biernat i Firląg 2006).

Przepuszczalność piaskowców dolnokredowych jest znacznie wyższa w otworach Uniejów PIG/AGH-1 i Uniejów PIG/AGH-2 niż w otworze Uniejów IGH-1. Przepuszczalność równoległa w partii stropowej wynosi w granicach 2000 mD, miejscami dochodząc do 3000 mD, a w jednej z prób z otworu Uniejów PIG/AGH-1 (głębokość 1924,3 m) osiąga nawet 3600 mD. W partii spągowej przepuszczalność w większości prób jest poniżej 100 mD, sporadycznie sięgając 800 mD. W wapieniach i marglach występujących w stropie i spągu piaskowców przepuszczalność wynosi poniżej 1 mD. Podwyższona przepuszczalność prostopadła względem równoległej w górnej partii formacji wodonośnej może świadczyć o występowaniu mikroszczelin (Biernat i Firląg 2006).

Mineralizacja wód geotermalnych formacji dolnej jury w rejonie Uniejowa wynosi od 6,8 do 8,6 g/l. Szczegółowe właściwości fizyczne i skład chemiczny wody z ujęcia Uniejów PIG/AGH-2 przedstawiono w tabeli 4.1 (rozdział 4). Wody te są typu chlorkowo-sodowego, fluorkowe, borowe Temperatura w stropie kredy dolnej w obszarze Uniejowa wynosi około 65–70°C. Udokumentowana temperatura na wypływie z otworu Uniejów PIG/AGH-2 wynosi 69,2°C (Biernat i Firląg 2006).

Zatwierdzone zasoby eksploatacyjne w otworze produkcyjnym Uniejów PIG/AGH-2 wynoszą 120 m³/h (do wydajności 56 m³/h samowypływ), natomiast zatwierdzone chłonności otworów Uniejów PIG/AGH-1 oraz Uniejów IGH-1 wynoszą odpowiednio 80,5 i 54,9 m³/h (Biernat i Firląg 2006).

## 7.6.4. Model numeryczny systemu geotermalnego w rejonie obszaru górniczego Uniejów I

Model numeryczny obejmuje swoim zasięgiem centralny fragment systemu geotermalnego Uniejowa (rys. 7.13), pomiędzy następującymi współrzędnymi w układzie PUWG 1992: Pozyskanie wód przeznaczonych do spożycia oraz cieczy i substancji balneologicznych...

- **♦** X: 453 500 436 500 (ΔX = 10,00 km),
- **♦** Y: 480 000 490 000 (ΔY = 10,00 km),
- ★ Z: -1500 -2500 m n.p.m. ( $\Delta Z = 1,00$  km).

Stropową warstwę modelu o rzędnej –1500 m n.p.m. stanowią średnioprzepuszczalne utwory kredy górnej w postaci margli, opok i wapienni marglistych o miąższości przekraczającej 1800 m. Występują one znacznie powyżej ujętego poziomu wodonośnego kredy dolnej (głębokość 1,8–2,2 km p.p.t. na modelowanym obszarze), a więc nie oddziaływują one hydraulicznie ani termicznie z warstwą wodonośną. Stąd też przyjęto w nich warunek brzegowy I rodzaju (warunek Dirchleta), tj. stałą w czasie wartość temperatury (58°C) i ciśnienia hydrostatycznego (15,31 MPa).

Spąg modelu o rzędnej –2500 m n.p.m. stanowią również umiarkowanie przepuszczalne utwory jury górnej o miąższości rzędu 700 m, a południowej części także utwory jury środkowej. Jako że formacja jury górnej jest zbudowana przede wszystkim z wapieni piaszczystych i marglistych, margli, iłowców oraz mułowców, a jura środkowa wykształcona jest głównie w postaci utworów ilastych, zastosowano w spągu modelu również warunek brzegowy Dirichleta. Przyjęto, że temperatura w spągu wynosi 92°C, natomiast ciśnienie jest równe 24,14 MPa.

Boczne granice modelu (z czerwoną szrafurą na rys. 7.14) są otwarte dla przepływu wód i transportu ciepła. Granice modelu zostały odsunięte tak, by ograniczyć potencjalny wpływ



Rys. 7.14. Siatka modelu numerycznego z zaznaczonymi warunkami brzegowymi

Fig. 7.14. Mesh of the numerical model with marked boundary conditions

warunków brzegowych na obliczenia w pracy dubletu geotermalnego. Model numeryczny systemu geotermalnego Kleszczowa zbudowano z 32 048 elementów obliczeniowych, po 2003 w każdej z 16 warstw o miąższości od 25 do 100 m (rys. 7.14). Rozmiar komórek w pobliżu otworów geotermalnych wynosi 0,022 m², co odpowiada okręgowi o średnicy 16,7 cm (~6 5/8").

Przebieg granic strukturalnych poszczególnych jednostek stratygraficznych w modelu numerycznym jest wynikiem digitalizacji map stropów kredy dolnej, jury górnej oraz jury środkowej zaczerpniętych z *Atlasu zasobów geotermalnych na Niżu Polskim. Formacje mezozoiku* (Górecki red. 2006).

Każdej z wyszczególnionych w modelu formacji stratygraficznych przypisano parametry niezbędne w opisie procesów filtracji i transportu ciepła (tab. 7.6). Są one rezultatem kalibracji modelu stanu naturalnego oraz modelu warunków eksploatacyjnych (dotyczy formacji kredy dolnej). Przebieg procesu kalibracji modelu omówiono w kolejnych rozdziałach.

Wydzielenie litostratygraficzne	Gęstość właściwa	Porowatość efektywna	Przepusz [n	eczalność 1 ² ]	Wsp. przewod.	Ciepło właściwe
	[kg/m ³ ]	[-]	XY	Z	ciepła [W/(m⋅K)]	[J/(kg·K)]
Kreda górna	2500	0,04	6,0 · 10 ⁻¹⁴	6,0 · 10 ⁻¹⁵	2,8	900
Kreda dolna	2600	0,15	1,8 · 10 ⁻¹²	1,8 · 10 ⁻¹³	3,5	800
Jura górna	2500	0,03	6,0 · 10 ⁻¹⁴	6,0 · 10 ⁻¹⁵	2,8	900
Jura środkowa	2600	0,20	5,0 · 10 ⁻¹⁴	5,0 · 10 ⁻¹⁵	2,3	900

Tabela 7.6. Zestawienie parametrów petrofizycznych formacji litostratygraficznych w modelu

Table 7.6. List of petrophysical parameters of litostratygraphic formations in the model

Kalibracja modelu w stanie naturalnym, mająca na celu odwzorowanie rozkładu temperatury, ciśnienia złożowego oraz mineralizacji wód w analizowanym obszarze w warunkach przedeksploatacyjnych była trudna do weryfikacji w OG Uniejów I, ze względu na brak w udostępnionych dokumentacjach profili temperatury i ciśnienia w wykonanych otworach. Rozkład temperatury w modelu jest wynikiem porównania profili termicznych uzyskanych w wyniku modelowania numerycznego z punktową informacją zaczerpniętą z pracy Góreckiego (Górecki red. 2006), odnośnie do spodziewanych temperatur w stropach poszczególnych jednostek stratygraficznych (rys. 7.15). Rozkład ciśnienia w modelu został obliczony uwzględniając położenia zwierciadła wody w wygrzanym otworze Uniejów PIG/AGH-2 (148,47 m n.p.m.) oraz mineralizację eksploatowanych wód.

Kalibracja hydrodynamiczna modelu wymaga określenia, jaka część depresji zwierciadła wody w otworze związana jest z eksploatacją wody z poziomu wodonośnego, a jaka z nieliniowymi oporami przepływu w strefie przyotworowej oraz w samej kolumnie rur okładzinowych.





Rys. 7.15. Kalibracja termiczna modelu stanu naturalnego

Fig. 7.15. Thermal calibration of the natural-state model

Dla otworu takiego jak Uniejów PIG/AGH-2 eksploatacja z wysoką wydajnością wiąże się z dużą prędkością przepływu cieczy w otworze, efektem czego najczęściej są wysokie opory przepływu, co przekłada się z kolei na dodatkowy spadek lustra wody w otworze. Sama zaś depresja w złożu, przy wysokiej przewodności hydraulicznej warstwy wodonośnej, może stanowić niewielką część wahań obserwowanego położenia zwierciadła wody.

Oszacowanie rzeczywistej depresji zwierciadła wody w otworze Uniejów PIG/AGH-2 wykonano w oparciu o analizę pompowania pomiarowego wykonanego w dniach 17–19.05.2005, wykorzystując równanie (7.5) (rozdz. 7.4.4), gdzie zmianę położenia zwierciadła wody oznaczono przez S (rys. 7.16).

Określenie zależności pomiędzy wydajnością otworu Uniejów PIG/AGH-2 a rzeczywistym obniżeniem zwierciadła wody w formacji wodonośnej umożliwiło przeprowadzenie kalibracji hydrodynamicznej modelu numerycznego na podstawie poniżej przedstawionego pompowania pomiarowego (rys. 7.17). Korzystając z równania przedstawionego na rysunku 7.16, można oszacować, że rzeczywiste obniżenie zwierciadła wody na dnie otworu (w warstwie wodonośnej) dla maksymalnej zatwierdzonej wydajności 120 m³/h wynie-



7. Ocena uwarunkowań hydrogeotermalnych i złożowych dla uzdatniania odpadowych, schłodzonych wód...

Rys. 7.16. Dopasowanie wielomianu 2-stopnia do pomiaru depresji w otworze Uniejów PIG/AGH-2 w trakcie pompowania pomiarowego w dniach 17-19.05.2005 (na podstawie Biernat i Firląg 2006)

Fig. 7.16. Second-order polynomial fitting to the depression measurement in the Uniejów PIG/AGH-2 well during test pumping on May 17–19, 2005 (based on Biernat and Firlag 2006)



Rys. 7.17. Kalibracja modelu na podstawie symulacji pompowania pomiarowego w otworze Uniejów PIG/AGH-2 w dniach 17–19.05.2005 (na podstawie Biernat i Firląg 2006)

Fig. 7.17. Calibration of the model based on simulation of pumping test in the Uniejów PIG/AGH-2 well on May 17–19, 2005 (based on Biernat and Firląg 2006)

sie około 16,4 m, zamiast 74,7 m – wartości jaką przypuszczalnie by zanotowano na głowicy otworu wygrzanego (Biernat i Firląg 2006).

#### 7.6.5. Rozpatrywane warianty i wyniki prognoz

Wody geotermalne w OG Uniejów I są eksploatowane za pomocą jednego otworu produkcyjnego oraz dwóch otworów chłonnych, których parametry eksploatacyjne zestawiono w tabeli 7.7.

#### Tabela 7.7. Parametry eksploatacyjne otworów geotermalnych w OG Uniejów I (na podstawie Biernat i Firląg 2006)

Otwór	Typ otworu	Zatwierdzone zasoby eksploatacyjne/chłonne [m³/h]	Temperatura na wypływie [°C]	Mineralizacja wód [g/l]
Uniejów PIG/AGH-2	produkcyjny	120,0	69,2	6,8
Uniejów PIG/AGH-1	chłonny	80,5	n.d.	7,4
Uniejów IGH-1	chłonny	54,9	n.d.	8,5-8,8

Table 7.7. Exploitation parameters of geothermal wells in the Uniejów I mining area (based on Biernat and Firląg 2006)

Woda geotermalna po oddaniu ciepła w wymiennikach ciepła miejskiego systemu ciepłowniczego jest kierowana m.in. do Term Uniejów, zakładu przyrodoleczniczego Uzdrowisko Uniejów Park, kompleksu boisk sportowych oraz bloków mieszkalnych z bezpośrednim przyłączem wody geotermalnej w łazienkach. Zagospodarowanie wód w ten sposób powoduje, że tylko część wydobywanych wód jest z powrotem zatłaczana do warstwy wodonośnej. Woda geotermalna jest też częściowo zrzucana do rzeki Warty na podstawie pozwolenia wodnoprawnego wydanego przez starostę powiatu poddębickiego.

Na podstawie monitoringu parametrów głowicowych otworu Uniejów PIG/AGH-2 z lat 2016–2017 oszacowano, że w okresie letnim, tj. od 15 kwietnia do 15 września, średnie wydobycie wynosi około 45 m³/h, natomiast w okresie zimowym (od 16 września do 14 kwietnia) – średnio 63 m³/h, przy czym przez kilkanaście dni w roku przekracza 100 m³/h. Zatłaczanie otworem chłonnym Uniejów AGH-1 odbywa się wyłącznie w tym okresie, kiedy eksploatacja przekracza 100 m³/h, przy czym zatłaczana jest około połowa wydobytej wody. Otwór chłonny Uniejów IGH-1 nie jest obecnie wykorzystywany.

W symulacji komputerowej przeanalizowano 2 warianty eksploatacji – oba z podziałem na sezon zimowy i letni:

- wariant 0 podstawowy; eksploatacja i zatłaczanie wody geotermalnej w dotychczasowy sposób; w sezonie zimowym eksploatacja z pełną zatwierdzoną wydajnością (120 m³/h), podczas gdy w sezonie letnim z wydajnością 45 m³/h; zatłaczanie tylko w sezonie zimowym – zgodnie z informacją zawartą w tabeli 7.8;
- wariant 1 zakłada, że otwór produkcyjny pracuje z wydajnościami tak jak przedstawiono w wariancie 0, założono natomiast, że woda geotermalna po oddaniu ciepła jest kierowana w okresie zimowym oraz letnim do instalacji uzdatniania w ilości 20 m³/h. W instalacji odsalania, otrzymywany jest strumień 10 m³/h koncentratu o mineralizacji 15,5 g/l. Strumień koncentratu, po zmieszaniu z pozostałą częścią wody geotermalnej w ilości 50 m³/h (wyłącznie w sezonie zimowym), jest zatłaczany do złoża otworem chłonnym Uniejów PIG/AGH-1 (łącznie 50 m³/h w sezonie zimowym). Założono też, że w okresie letnim, zatłaczany będzie wyłącznie koncentrat w ilości 10 m³/h (tab. 7.8).

Tabela 7.8. Modelowane warianty zatłaczania wód słonawych w OG Uniejów I

	Wariant 0		Wariant 1	
Parametr	okres zimowy	okres letni	okres zimowy	okres letni
Strumień wydobywanej wody [m³/h]	120,0	45,0	120,0	45,0
Strumień zatłaczanej wody [m³/h]	60,0	0,0	50,0	10,0
Temperatura zatłaczanej wody [°C]	45,0	-	42,0	30,0
Temperatura koncentratu i permeatu [°C]		30	),0	
Strumień surowej wody poddawany procesowi odsalania [m ³ /h]	0	,0	20,0	
Strumień koncentratu [m ³ /h]	0,0 10,0			),0
Strumień permeatu [g/l]	0,0 10,0			),0
Mineralizacja koncentratu [g/l]	-	15,5		5,5
Mineralizacja zatłaczanej (zmieszanej) wody [g/l]	6	,3	8,14 15,5	
Gęstość wody zmieszanej [kg/m ³ ]	1001,9	-	1004,2	1013,1
Lepkość dynamiczna wody zmieszanej [Pa·s]	$6,24 \cdot 10^{-4}$	-	6,63 · 10 ⁻⁴	$8,48 \cdot 10^{-4}$
Całkowity strumień wody zmieszanej zatłaczany otworem Uniejów PIG/AGH-1 [m ³ /h]	60,0	0,0	50,0	10,0
Całkowity strumień wody zmieszanej zatłaczany otworem Uniejów IGH-1 [m³/h]		0	,0	

Table 7.8. Modeled variants of brackish water injection in Uniejów I mining area



Pozyskanie wód przeznaczonych do spożycia oraz cieczy i substancji balneologicznych...

Fig. 7.18. Simulation of the forecasted reservoir pressure in the Uniejów PIG/AGH-2 well



Rys. 7.19. Symulacja zmiany położenia zwierciadła wód termalnych w otworze Uniejów PIG/AGH-2 Fig. 7.19. Simulation of the forecasted water level in the Uniejów PIG/AGH-2



Rys. 7.20. Symulacja zmiany ciśnienia złożowego w otworze Uniejów PIG/AGH-1

Fig. 7.20. Simulation of the forecasted reservoir pressure in the Uniejów PIG/AGH-1 well

Wyniki modelowania przedstawiono na rysunkach 7.18–7.22. Można zauważyć, że zmiana sposobu zatłaczania w sezonach zimowym i letnim praktycznie nie wpłynie na spadek ciśnienia złożowego (rys. 7.18) oraz szacowaną depresję na głowicy otworu produkcyjnego (rys. 7.19). Amplituda rocznych zmian ciśnienia złożowego w otworze chłonnym Uniejów PIG/AGH-1 (rys. 7.20) będzie niższa w Wariancie 1 (43 kPa) niż w Wariancie 0 (68 kPa). Front chłodny w żadnym z symulowanych przypadków nie ulegnie przebiciu (rys. 7.21). W wyniku zatłaczania koncentratu, można spodziewać się wzrostu mineralizacji wody o około 0,1 g/l po 30 latach.

Z powodu niedostępności pomiarów zależności ciśnienia głowicowego od wydajności zatłaczania otworem Uniejów PIG/AGH-1, nie było możliwe oszacowanie zmian ciśnienia głowicowego przy pracy otworu chłonnego w nowych warunkach.



Rys. 7.21. Symulacja zmiany temperatury złożowej w otworze Uniejów PIG/AGH-2





Rys. 7.22. Symulacja zmiany mineralizacji wód geotermalnych eksploatowanych otworem Uniejów PIG/AGH-2 Fig. 7.22. Simulation of the forecasted water salinity in the Uniejów PIG/AGH-2 well

# 7.7. Model numeryczny eksploatacji wód geotermalnych ujętych otworem Mszczonów IG-1

## 7.7.1. Budowa geologiczna rejonu Mszczonowa

Pod względem geologicznym Mszczonów położony jest w południowej części niecki warszawskiej, w obrębie bloku Grodziska Mazowieckiego. Rejon Mszczonowa stanowi fragment niecki brzeżnej (synklinorium brzeżnego), jednej z głównych jednostek strukturalnych Polski. Jego południowo-wschodnią granicę stanowi strefa dyslokacyjna Grójec-Żyrów, a północno-zachodnią – jednostka Płońska (Bujakowski i in. 1999). W Mszczonowie i okolicy zostały odwiercone w latach siedemdziesiątych i dziewięćdziesiątych ubiegłego wieku m.in. następujące głębokie otwory (rys. 7.23): Mszczonów IG-1, Mszczonów IG-2, Nadarzyn IG-1, Sochaczew 2, Korabiewice PIG-1, Skierniewice GT-1 i Skierniewice GT-2.

Najstarszymi utworami nawierconymi w rejonie Mszczonowa, w jednostce Grodziska, są osady górnego syluru, znajdujące się na głębokości 3500–5110 m, wykształcone w formacji fliszu łupkowego, jako ciemne iłowce i mułowce z graptolitami (Bujakowski i in. 1999). W nadkładzie występują zalegające poziomo utwory karbonu górnego – głównie piaskowce i utwory ilasto-mułowcowe, z wkładkami węgla kamiennego i fauny morskiej. Ich miąższość waha się od 350 do 800 m. Bezpośrednio na karbonie leżą przewarstwione wzajemnie zlepieńce, piaskowce i mułowce górnego czerwonego spągowca (perm). W rejonie Mszczonowa formacje te mogą osiągać miąższość rzędu kilku metrów. W cechsztynie (perm górny) w rejonie Mszczonowa zachodziła sedymentacja ewaporatowo-chemiczna, czego pozostałością są anhydryty, dolomity oraz iłowce. W otworze Mszczonów IG-1 miąższość cechsztynu wynosi 407,5 m (Bujakowski i in. 1999).

Trias dolny wykształcony jest w formacji środkowego pstrego piaskowca w postaci iłowców i mułowców z wkładkami wapieni. Miąższość formacji wynosi od 280 do 400 m, a w otworze Mszczonów IG-1 – 385,5 m (Dembowska i Marek red. 1988). Powyżej osadził się cienki kompleks pstrych, wapnistych osadów ilasto-mułowcowych z wkładkami wapieni i piaskowców. Są to utwory retu, którego sedymentacja kontynuowała się w wapieniu muszlowym. Powstały wtedy wapienie, często margliste, niekiedy organodetrytyczne, zawierające wkładki gruzłowych anhydrytów (Bujakowski i in. 1999). Struktury te wykazują miąższość około 100,0 m, a w otworze Mszczonów IG-1 – 102,5 m (Dembowska i Marek red. 1988; Bujakowski i in. 1999). Pod koniec wapienia muszlowego nastąpiła regresja zbiornika oraz silne ruchy tektoniczne i resedymentacja skład niższych ogniw triasu. Powstały wówczas grube pakiety czerwonych iłów gruzłowych z okruchami wapieni i dolomitów. Najmłodsze osady triasu to głównie iłowce i mułowce z wkładkami piaskowców, osiągające miąższość od 350 do 430 m.

Powyżej utworów triasu górnego stwierdzono terygeniczne utwory piaszczysto-ilaste, rozpoczynające osady jury dolnej. Miąższość jury dolnej w rejonie Mszczonowa waha się od 200 do 500 m, a w otworze Mszczonów IG-1 wynosi 339,0 m. Limniczny zbiornik dolnojurajski w aalenie przekształcił się w zbiornik morski, powstawały wtedy ciemne iłowce i mułowce, przewarstwione pakietami piaskowców. Kompleks dolnojurajski w rejonie



207

Mszczonowa stanowi poziom o korzystnych właściwościach zbiornikowych. Leżące na nich dolomity i wapienie z glaukonitem to osady keloweju (Dembowska i Marek red. 1988). Miąższość osadów jury środkowej wynosi w otworze Mszczonów IG-1 133,0 m. Jura górna była okresem największej ekspansji zbiornika. Powstawały wtedy płytkowodne wapienie gruzłowe, skaliste, organodetrytyczne i oolitowo-onkolitowe. Później tworzyły się wapienie i margle z wkładkami łupków marglistych i mułowców. Pod koniec jury osadzały się wapienie z wkładkami oolitowymi, z anhydrytem i gipsem. Miąższość jury górnej w rejonie Mszczonowa wynosi od 500 do 600 m, a w otworze Mszczonów IG-1 – 575,0 m (Dembowska i Marek red. 1988; Bujakowski i in. 1999).

W obrębie bloku Grodziska Mazowieckiego cykl sedymentacyjny kredy rozpoczyna się w górnym walanżynie. Osadziły się tu ciemne utwory mułowcowo-ilaste, miejscami piaszczysto-dolomityczno-syderytowe. Są one zastępowane przez wapienie i margle, na kierunku południowo-wschodnim. Na utworach walanżynu leżą piaskowce glaukonitowe i piaski albu dolnego i środkowego – głównego kompleksu zbiornikowego. Miąższość utworów kredy dolnej wynosi 100–200 m, a w otworze Mszczonów IG-l – 148,5 m. W albie górnym rozpoczęła się sedymentacja węglanowa, która trwała przez całą kredę górną. Osadzały się wówczas wapienie, margle, opoki, gezy i kreda pisząca. Miąższość tych osadów waha się od 900 do 1300 m. W otworze Mszczonów IG-l wynosi 1275,5 m (Dembowska i Marek red. 1988; Bujakowski i in. 1999).

Utwory kenozoiku reprezentowane są przez marglisto-piaszczysty paleocen oraz piaskowcowo-mułowcowy i marglisty eoceni oligocen. W miocenie i pliocenie występują piaski i iły miejscami zawierające wkładki węgla brunatnego.

## 7.7.2. Model hydrogeologiczno-koncepcyjny systemu geotermalnego w rejonie Mszczonowa

Za najbardziej perspektywiczne poziomy zbiornikowe wód geotermalnych na Niżu Polskim dla ich wykorzystania do celów ciepłowniczych, rekreacyjnych i balneologicznych uznawane są utwory jury dolnej i kredy dolnej (Górecki red. 2006). W Mszczonowie, ze względu na wysoką mineralizację wód jury dolnej (rzędu 100 g/l), których wydobycie wiązałoby się z koniecznością wykonania otworu chłonnego, podjęto decyzję o zagospodarowaniu wód z utworów piaskowcowych i piaskowcowo-węglanowych kredy dolnej. Wody geotermalne wydobywane z osadów albu środkowego (barrem) w otworze Mszczonów IG-1 posiadają mineralizację 0,5 g/l przy temperaturze złożowej około 45°C (Bujakowska i in. 1991, 1999; Tomaszewska 2015). Zatwierdzone zasoby eksploatacyjne ujęcia wynoszą 60 m³/h, a temperatura wydobywanej wody na głowicy otworu Mszczonów IG-1 osiąga 42°C.

Opis modelu koncepcyjnego systemu geotermalnego Mszczonowa można przedstawić na podstawie przekroju geologicznego C-C' o przebiegu SW-NE (niemal prostopadłym do osi niecki warszawskiej), którego lokalizacja jest zaznaczona na rysunku 7.23. Utwory wodo-nośne kredy dolnej są podścielone bezpośrednio iłowcami i mułowcami jury górnej (o miąż-szości 21 m) przechodzącymi w kierunku zachodnim w iłowce margliste (wyklinowujące się do 10,5 m) w otworze Korabiewice PIG-1. Poniżej – w otworze Mszczonów IG-1 wapie-



209

nie przechodzące w wapienie mułowcowate osiągają miąższość 33 m, margle przechodzące w wapienie detrytyczne – 22 m, a wapienie przechodzące w wapienie mułowcowe – 14 m. Głębiej, górnojurajskie wapienie przechodzące w wapienie margliste mają 506 m miąższości. Natomiast w otworze Korabiewice PIG-1 pod iłowcami marglistymi występuje kompleks wapieni o miąższości 565,5 m – od 36,5 m rozdzielony 63,5 m pakietem margli ilastych. Utwory jury górnej (malmu) charakteryzują się porowatością od 1,4% w otworze Sochaczew 2 do 25,6% w otworze Różyce 1, natomiast przepuszczalność zmienia się w zakresie od poniżej 1 mD (w otworze Mszczonów IG-1 – 0,75 mD) do blisko 1 D (w otworze Różyce 1 – 911,8 mD; Bujakowski i in. 1999; Tomaszewska 2015). Strop utworów dolnokredowych w rejonie Mszczonowa tworzą margle przechodzące w gezy, zalegając w kompleksie o miąż-szości 1291,5 m.

Porowatość efektywna wapieni zarówno w stropie, jak i w spągu może wynosić około 4%, a w częściach profilu z opokami lub marglami może spadać do 1–2%. Przepuszczalności w wapieniach powinny być rzędu 50–60 mD. Utwory mezozoiczne w rejonie Mszczonowa są stosukowo mało zaburzone tektonicznie. Uskoki i lokalne podniesienia antyklinalne występują jedynie w części zachodniej bloku Grodziska Mazowieckiego, wzdłuż linii dyslokacyjnej Łowicz–Nowe Miasto.

#### 7.7.3. Parametry zbiornikowo-termiczne serii złożowej

Miąższość całkowita utworów kredy dolnej w otworze Mszczonów IG-1 wynosi 148,5 m, w otworze Mszczonów IG-2 – 157,5 m, a w otworze Korabiewice PIG-1 – 186,5 m.

Miąższość efektywna w obszarze objętym modelem numerycznym wynosi około 100 m. Otwór Mszczonów IG-1 udostępnia strefę złożową w dwóch interwałach o łącznej długości 93,5 m: 1602,5–1645,5 m oraz 1663,5–1714,0 m.

Porowatość skał serii wodonośnych zmienia się w zakresie od 7,3 do 33,1% w otworze Mszczonów IG-1, od 9,9 do 30,2% w otworze Mszczonów IG-2 i 25,6–29,0% w otworze Korabiewice PIG-1. Zasadniczo – porowatości efektywne barremu są wysokie i wahają się od 22 do 29% (Tomaszewska 2015). Przepuszczalność oszacowana na podstawie badań rdzeni wiertniczych z otworów Nadarzyn IG-1 i Korabiewice PIG-1 wynosi 1,48–1,58 Darcy. Pomiarów przepuszczalności nie wykonano w otworze Mszczonów IG-1 (Tomaszewska 2015). Mineralizacja wód kredy dolnej w regionie Mszczonowa wynosi zazwyczaj poniżej 1 g/l (maks. 1,27 g/l w otworze Raducz IG-1; Bujakowski i in. 1999). Utwory kredy dolnej leżą w obszarze intensywnej wymiany wód o bardzo głębokim zasięgu. Obliczenia radiometryczne pozwo-liły oszacować wiek wód na około 9 tysięcy lat. Właściwości fizykochemiczne wody z ujęcia Mszczonów IG-1 przedstawiono w tabeli 5.1.

#### Model numeryczny systemu geotermalnego w rejonie Mszczonowa

Model numeryczny obejmuje swoim zasięgiem fragment systemu geotermalnego Mszczonowa, i ograniczony jest współrzędnymi w układzie PUWG 1992 (rys. 7.23):

- ★ X: 452438 462438 (ΔX = 10,00 km),
- Y: 600087 610087 (ΔY = 10,00 km),
- ★ Z: -1000 -1900 m n.p.m. ( $\Delta Z = 0,90$  km).

7. Ocena uwarunkowań hydrogeotermalnych i złożowych dla uzdatniania odpadowych, schłodzonych wód...

Przebieg granic strukturalnych poszczególnych jednostek stratygraficznych w modelu numerycznym określono na podstawie digitalizacji map stropu kredy dolnej i jury górnej zaczerpniętych pracy Góreckiego (Górecki red. 2006). Stropową warstwę modelu o rzędnej –1000 m n.p.m. stanowią umiarkowanie przepuszczalne (ok. 60 mD) utwory kredy górnej w postaci wapieni, margli, opok i gezów, o miąższości przekraczającej 1200 m. Uznano zatem, że oddziaływanie hydrauliczne utworów kredy górnej w stropie modelu numerycznego (ponad 400 m powyżej ujętego fragmentu warstwy wodonośnej w otworze Mszczonów IG-1) z poziomami wodonośnymi kredy dolnej jest niewielkie. Stąd też przyjęto w nich warunek brzegowy I rodzaju (warunek Dirchleta), tj. stałą w czasie wartość temperatury (35,0°C) i ciśnienia (11,08 MPa).

Spąg modelu o rzędnej –1900 m n.p.m. stanowią również umiarkowanie przepuszczalne (ok. 50 mD) utwory jury górnej o miąższości przekraczającej 550 m. Ponieważ formacja jury górnej jest zbudowana przede wszystkim z wapieni i margli z wkładkami łupków marglistych i mułowców, również w spągu modelu zastosowano warunek brzegowy Dirichleta. Przyjęto, że temperatura w spągu na głębokości 1900 m n.p.m. wynosi 53,7°C, natomiast ciśnienie wynosi 19,90 MPa.

Boczne granice modelu (czerwona szrafura na rys. 7.25) określone zostały jako otwarte dla przepływu wód i transportu ciepła. Przyjęto dla nich 1000-krotnie zwiększoną objętość (w procesie obliczeniowym) celem odsunięcia granic modelu, a przez to ich wpływu na pracę otworu.



Fig. 7.25. Mesh of the numerical model with marked boundary conditions

Model numeryczny systemu geotermalnego Mszczonowa zbudowano z 20 warstw o miąższości od 25 do 50 m (rys. 7.25). Rozmiar komórek w pobliżu otworów geotermalnych wynosi 0,047 m², co odpowiada okręgowi o średnicy 24,4 cm (~ 9 5/8").

Każdej z wyszczególnionych w modelu formacji stratygraficznych przypisano parametry niezbędne w opisie procesów filtracji i transportu ciepła (tab. 7.9). Są one rezultatem kalibracji modelu stanu naturalnego oraz modelu warunków eksploatacyjnych (dotyczy formacji kredy dolnej).

Tabela 7.9. Zestawienie parametrów petrofizycznych formacji litostratygraficznych w modelu

Wydzielenie	Gęstość Porowatość właściwa efektywna		Przepuszcz	alność [m ² ]	Wsp. przewod. ciepła	Ciepło właściwe	
litostratygraficzne	[kg/m ³ ]	[-]	XY	XY         Z         [W/(m·K)]	[J/(kg·K)]		
Kreda górna	2500	0,04	6,0 · 10 ⁻¹⁴	6,0 · 10 ⁻¹⁵	3,16	900	
Kreda dolna	2600	0,25	8,5 · 10 ⁻¹³	8,5 · 10 ⁻¹⁴	3,16	900	
Jura górna	2500	0,04	$5,1 \cdot 10^{-14}$	$5,1 \cdot 10^{-15}$	2,56	900	

Table 7.9. List of petrophysical parameters of litostratygraphic formations in the model

Ze względu na niską mineralizację wód geotermalnych w Mszczonowie (poniżej 0,5 g/l), w modelu numerycznym wykorzystano moduł TOUGH2 EOS1, który w przeciwieństwie do modeli numerycznych systemów geotermalnych Kleszczowa i Uniejowa (wykorzystujących EOS: EWASG), traktuje płyn złożowy jako wodę zdemineralizowaną.

Kalibrację modelu numerycznego w okresie poprzedzającym rozpoczęcie eksploatacji wód geotermalnych, wykonano w oparciu o porównanie rzeczywistego rozkładu temperatury w warunkach uznanych za ustabilizowane w otworze Mszczonów IG-2 z rozkładem temperatury z pobliskiego otworu Mszczonów IG-1 obliczonym drogą symulacji numerycznych (rys. 7.26).

Nie wykonano kalibracji rozkładu ciśnienia złożowego w utworach kredy dolnej ze względu na brak takich danych. Przyjęto, że zwierciadło wód w otworze Mszczonów IG-1 znajduje się na głębokości 49 m p.p.t.

Kalibracja hydrodynamiczna modelu numerycznego wymagała wstępnego przetworzenia danych źródłowych. Danymi tymi był zapis położenia zwierciadła wody w otworze produkcyjnym Mszczonów IG-1, wydajność otworu oraz temperatura eksploatowanej wody. Do kalibracji wykorzystano zapis chwilowych parametrów pomiarowych z instalacji geotermalnej w okresie 3 miesięcy 2017 roku.

W pierwszej kolejności oszacowano położenia zwierciadła wody w otworze w warunkach dynamicznych przy założeniu, że występuje efekt ekspansji termicznej wody w pompowanym



Fig. 7.26. Thermal calibration of the natural-state model (based on Jaworski 1985; vide Sokołowska and Sokołowski 1992)

otworze wskutek wygrzewania otworu. Oszacowanie tzw. zredukowanego poziomu zwierciadła wody w otworze pozwala określić w sposób bardziej wiarygodny parametry filtracyjne warstwy wodonośnej, gdyż ekspansja wody w kolumnie rur okładzinowych zawsze prowadzi do zmniejszenia wielkości depresji wody w otworze, a przez to oszacowania wyższych niż w rzeczywistości parametrów filtracyjnych warstwy wodonośnej. W oszacowaniu zredukowanego poziomu zwierciadła wody w otworze wykorzystana procedurę opisaną przez Kaweckiego (1995), Bielca i Miecznika (2012) oraz Miecznika (2017).

W drugim etapie kalibracji modelu oszacowano, w jakim stopniu obniżenie zwierciadła wody w otworze Mszczonów IG-1 jest związane są z eksploatacją wody z poziomu wodonośnego, a jakie z nieliniowymi oporami przepływu w strefie przyotworowej oraz w samej kolumnie rur okładzinowych. W tym celu posłużono się dopasowaniem wielomianu 2-stopnia, wykorzystując równanie (7.5) (rozdz. 7.4.4), które po prostym przekształceniu, może również służyć obliczeniu zmiany położenia zwierciadła wody w otworze.

Na wykresie na rysunku 7.27 przedstawiono zależność pomiędzy wartością depresji zredukowanej a wydajnością pompowania otworu Mszczonów IG-1. Nie jest możliwe dopasowanie wielomianu 2-stopnia, tak aby współczynnik C przyjmował wartość większą lub równą zeru. Dobre dopasowanie dla tak przetworzonych danych można uzyskać wykorzystując funkcję liniową (C = 0). Również duża średnica otworu (9 5/8") przy stosunkowo niedużej wydajności (< 50 m³/h) powinna przełożyć się na niewielkie straty ciśnienia słupa wody w otworze, spowodowane ruchem turbulentnym w kolumnie rur okładzinowych. Należy jednakże mieć na uwadze, że próba dopasowania wielomianu 2-stopnia została wykonana przy wydajności otworu w zakresie od 30,9 do 48,7 m³/h. Zwłaszcza brak danych pomiarowych dla wydajności poniżej 30 m³/h uniemożliwia wykonanie kalibracji modelu w pełnym zakresie pracy otworu.

Na podstawie wykresu przedstawionego na rysunku 7.28 można oszacować, że zredukowane położenie zwierciadła wody w otworze znajduje się około 9,5–10,0 m niżej niż wskazuje pomiar w pompowanym otworze. Jakość kalibracji hydrodynamicznej modelu można ocenić na podstawie rysunku 7.28. Przewodność hydrauliczna formacji kredy dolnej w modelu numerycznym w sąsiedztwie otworu Mszczonów IG-1 wynosi 127,5 D·m, tj. około 2,09 ·  $10^{-3}$  m²/s. Przewodność hydrauliczna utworów dolnokredowych według Góreckiego red. (2006) jest zbliżona, szacowana na około 1,75–2,00 ·  $10^3$  m²/s.

Prognozę położenia zwierciadła wody w otworze Mszczonów IG-1 wykonano dla okresu 50 lat, przy założeniu pracy z wydajnością równą zasobom eksploatacyjnym, tj. 60 m³/h.



Rys. 7.27. Zależność depresji zredukowanej od wydajności pompowania otworu Mszczonów IG-1

Fig. 7.27. Reduced depression vs pumping flow-rate of the Mszczonów IG-1 well



7. Ocena uwarunkowań hydrogeotermalnych i złożowych dla uzdatniania odpadowych, schłodzonych wód...

Rys. 7.28. Kalibracja hydrodynamiczna modelu numerycznego na podstawie parametrów eksploatacyjnych otworu Mszczonów IG-1 (na podstawie danych Geotermia Mazowiecka SA)

Fig. 7.28. Hydrodynamic calibration of the numerical model based on the production data from the Mszczonów IG-1 well (based on data provided by Geotermia Mazowiecka SA)

W symulacji założono, że otwór pracuje w sposób ciągły, tj. 8760 godzin w ciągu roku ze stałą wydajnością.

Wyniki symulacji (rys. 7.29) wskazują, że w takich warunkach zwierciadło wody powinno ustabilizować się na głębokości 55,2 m p.p.t. (depresja 6,2 m), podczas gdy zredukowany poziom zwierciadła wody znajdowałby się na głębokości 67,9 m p.p.t. Ponieważ w systemie geotermalnym Mszczonowa nie dochodzi do zatłaczania schłodzonej wody, nie obserwuje się też w trakcie 50-letniej prognozy obniżenia temperatury wody eksploatowanej otworem Mszczonów IG-1.

Przeprowadzona symulacja wskazuje na możliwość bezpiecznej eksploatacji wód geotermalnych z poziomu dolnej kredy w systemie geotermalnym Mszczonowa. Prognozowana depresja zwierciadła wody w otworze będzie znacznie niższa niż depresja ustalona w zatwierdzonej dokumentacji zasobów eksploatacyjnych, tj. 25 m. Wykorzystanie dłuższego okresu monitoringu pracy otworów do kalibracji modelu mogłoby przyczynić się do zwiększenia wiarygodności przedstawionych prognoz.



Pozyskanie wód przeznaczonych do spożycia oraz cieczy i substancji balneologicznych...





# 7.8. Model numeryczny zatłaczania zatężonych wód geotermalnych w obszarze górniczym Kleszczów GT-1

#### 7.8.1. Budowa geologiczna rejonu Kleszczowa

Rejon Kleszczowa znajduje się na pograniczu dwóch regionalnych jednostek geologicznych: synklinorium łódzkiego (fragmentu niecki łódzkiej) i niecki miechowskiej, które rozdziela struktura drugiego rzędu – elewacja radomszczańska, zamykająca od południowego zachodu nieckę łódzką i zaznaczająca się w podłożu mezozoicznym (rys. 7.30).

Obszar niecki łódzkiej tworzy tutaj niesymetryczną synklinę, w obrębie której wyróżnić można szereg struktur drugiego rzędu, takich jak antykliny, horsty (np. elewacja radomszczańska), rowy tektoniczne (rów Kleszczowa) oraz samoistne wysady solne. W przeważającej części struktury te są wynikiem tektoniki salinarnej. Rów w okolicy Kleszczowa wypełniony jest utworami mioceńskimi z pokładami węgla brunatnego (część tych zasobów eksploatowana jest przez Kopalnię Węgla Brunatnego Bełchatów). Natomiast nieckę łódzką wypełniają osady permsko-mezozoiczne. Podłoże permskie, z wyjątkiem stref wysadów, występuje zwy-


7. Ocena uwarunkowań hydrogeotermalnych i złożowych dla uzdatniania odpadowych, schłodzonych wód...

Rys. 7.30. Sytuacja geologiczna rejonu Kleszczowa na tle mapy geologicznej Polski bez utworów kenozoiku. Prostokątem zaznaczono zasięg przestrzenny modelu numerycznego (na podstawie Dadlez i in. 2000)

Fig. 7.30. The geological situation of the Kleszczów region against the background of the geological map of Poland without Cenozoic deposits. The spatial extent of the numerical model is marked with a rectangle (based on Dadlez et al. 2000)

kle na głębokości 2700–3200 m, a w związku z tym kompleks mezozoiczny osiąga tu znaczną miąższość – rzędu 3 km.

W fazie laramijskiej orogenezy alpejskiej, po zakończeniu sedymentacji utworów kredowych, tj. u schyłku kredy i początku paleogenu, odbywały się procesy fałdowania osadów jury i kredy (Pożaryski red. 1974; Ciuk 1980). Rów tektoniczny Kleszczowa związany jest z fazą sawską alpejskich ruchów tektonicznych (młodszą), tj. z aktywnością tektoniczną w środkowym trzeciorzędzie. W tej samej fazie powstawały także liczne uskoki. Elementy fałdowe zostały wówczas zdyslokowane dwiema zasadniczymi generacjami uskoków (Błaszkiewicz i in. 1968). Pierwszą tworzą głównie uskoki równoległe do osi elementów fałdowych, drugą – mioceńskie uskoki o kierunku równoleżnikowym, tworzące rów Kleszczowa. W strukturach antyklinalnych miało wtedy miejsce odsłonięcie w partiach osiowych utworów jury środkowej i górnej – wskutek silnej denudacji tych osadów, natomiast w synklinach utwory kredy pozostały niezerodowane. Procesy związane z powstaniem i rozwojem głębokiego rowu Kleszczowa miały wielki wpływ na warunki sedymentacji w nim osadów (Baraniecka i in. 1980), a w otoczeniu występującego w nim złoża Bełchatów układ warstw jest silnie zaburzony tektonicznie. Pozyskanie wód przeznaczonych do spożycia oraz cieczy i substancji balneologicznych...

Rów tektoniczny Kleszczowa stanowi wąską strukturę zapadliskową, o szerokości 1,5–3 km, rozciągającą się w kierunku WE na długości około 78 km (Gotowała i Hałuszczak 1999). Zajmuje on poprzeczne położenie w stosunku do głównych jednostek geologiczno-strukturalnych Polski: synklinorium szczecińsko-łódzko-miechowskiego i monokliny przedsudeckiej, przecinając szereg struktur synklinalnych i antyklinalnych o kierunku NW-SE; tj. poczynając od strony zachodniej: antyklinę Dąbrowy Rusieckiej, antyklinę Szczercowa, synklinę Brudzic, antyklinę Łakińską, obniżenie uskoku Widawki, antyklinę Kamieńska, synklinę Grocholice– Kraszewice i (już w części wschodniej omawianego rejonu) antyklinę Bełchatowa (Pożaryski red. 1974).

# 7.8.2. Model hydrogeologiczno-koncepcyjny systemu geotermalnego w rejonie obszaru górniczego Kleszczów GT-1

W rejonie Kleszczowa stwierdzono występowanie kilku poziomów wodonośnych: triasowego, jurajskiego, kredowego (również opisywanego jako mezozoiczny poziom wodonośny kredowo-jurajski; Zdechlik 2004; Motyka i in. 2007; Tomaszewska i in. 2010), oraz poziomów całkowicie zdrenowanych – trzeciorzędowego i czwartorzędowego. Sięga tutaj obszar górnokredowego szczelinowo-porowego Głównego Zbiornika Wód Podziemnych (GZWP) nr 408 – niecka miechowska (Kleczkowski red. 1990). Znaczenie geotermalne mają głównie zbiorniki mezozoiku zbudowane z utworów triasu, jury i kredy. W odniesieniu do otworu produkcyjnego Kleszczów GT-1 kluczowe znaczenie ma zbiornik dolnojurajski. Natomiast dla otworu chłonnego Kleszczów GT-2 – poziomy dolno- i środkowojurajski ujęte łącznie.

Spąg kompleksu wodonośnych utworów dolnojurajskich w rozpatrywanym obszarze stanowią utwory triasu górnego (kajpru, retyku), których strop występuje w otworze Kleszczów GT-1 na głębokości 1590 m. Stropu tych utworów nie został osiągnięty w otworze Kleszczów GT-2, którego całkowita głębokość wynosi 1725 m (rys. 7.31). Utwory triasu górnego to głównie osady ilaste z wkładkami piaskowców oraz gipsu i anhydrytu w stropie. W rejonie Kleszczowa retyk reprezentują iłowce popielato-szare, iłowce pstre (czerwone i zielone), mułowce brunatnoczerwone dolomityczne, piaskowce jasnoszare i zlepieńce. Utwory kajpru (pod nimi), to tutaj czerwone iłowce i mułowce, nieco margliste, z kalcytem oraz z warstwami gipsu i anhydrytu. Natomiast piaskowce występują w obrębie kilkudziesięciometrowej serii piaskowca trzcinowego i kajpru dolnego.

Utwory triasu środkowego (wapień muszlowy) wykształcone są w postaci wapieni, margli, iłowców, dolomitów, wapieni z wkładkami anhydrytów i wapieni falistych. Zwykle są to wapienie szare i brunatno-szare, twarde i zbite.

Utwory triasu dolnego (retu, pstrego piaskowca) wykształcone są jako czerwone iły, piaskowce wiśniowe, margle, wapienie i dolomity. Według danych z otworu Gomunice 15, około 6 km na SEE od Kleszczowa, pakiet piaskowcowo-łupkowych utworów triasu ma miąższość 653 m, a podścielających je utworów wapienno-marglistych 186 m.

Z utworów kajpru i retyku triasu górnego uzyskano przypływy solanek chlorkowo--sodowych, a za główny poziom wodonośny uznano piaskowce trzcinowe kajpru górne-



go (Głowacki i in. 1971). Z utworów triasu środkowego (wapień muszlowy) w rejonie Gomunic uzyskano przypływ solanki typu chlorkowo-wapniowego (wg klasyfikacji Sulina) z zawartością bromków i jodków, w ilości 8–13 m³/h o mineralizacji 56–156 g/l. Natomiast dolnotriasowy poziom wodonośny związany jest z utworami retu i pstrego piaskowca. Możliwe jest uzyskanie z nich wód o wydajności co najmniej 40 m³/h i temperatur rzędu 80°C z głębokości 2500 m, przy wysokiej ich mineralizacji – do około 250 g/l (Górecki i in. 2006; po skorygowaniu sugerowanych wydajności regionalnych rzędu 80 m³/h).

Strop wodonośnych utworów środkowojurajskich (z uwagi na łączne ujęcie wód poziomów dolno- i środkowojurajskiego w otworze Kleszczów GT-2) tworzą bezpośrednio osady ilaste jury środkowej – iłowce margliste (o miąższości 126 m), przykryte marglami ilastymi i mułowcami wapnistymi przechodzącymi w wapienie piaszczyste (o łącznej miąższości 39 m). W otworze Kleszczów GT-1 strop jury dolnej stwierdzono na głębokości 1484,5 m, a w otworze Kleszczów GT-2 na głębokości 1606 m. W odniesieniu do stropu utworów jury środkowej należy dodatkowo uwzględnić jej interwał 1197–1484,5 m otworze Kleszczów GT-1, oraz 1112–1606 m w otworze Kleszczów GT-2 (Biernat i in. 2011; rys. 7.31).

Powyżej utworów jury środkowej znajduje się 820 m kompleks utworów jury górnej, dość jednolicie wykształcony litologiczne. Są to głównie wapienie, często margliste lub piaszczyste, margle, niekiedy z wkładkami gipsów i anhydrytów. Podrzędnie występują piaskowce glaukonitowe. W osadach malmu znajduje się liczna fauna, umożliwiająca ustalenia stratygraficzne. Kompleks ten przykrywają utwory kredy dolnej (w spągu reprezentowane przez piaski i rozsypliwe piaskowce z glaukonitem) i kredy górnej, niezgodnie leżące oligoceńskie osady morskie i osady śródlądowe miocenu (trzeciorzędowe) z pokładami węgli brunatnych i wapieni jeziornych w ich stropie, a następnie ilaste osady trzech plioceńskich zlodowaceń, zwłaszcza zlodowacenia bałtyckiego i utwory holoceńskie, tj. głównie osady akumulacji rzecznej – mady i piaski oraz lokalnie torfy. Strop utworów jury dolnej w okolicach Kleszczowa zalega na zróżnicowanej głębokości: od 430 m w rejonie Gomunic do około 1500 m w rejonie odkrywki bełchatowskiej, co wynika z intensywnej tektoniki na tym obszarze.

Górnojurajski zbiornik wodonośny w utworach węglanowych gromadzi przypuszczalnie wody słodkie, a spodziewane ich wydajności szacuje się na około 30 m³/h. Natomiast mało wydajny poziom wodonośny dolnej kredy (10 m³/h) występuje tutaj w drobnoziarnistych glaukonitowych piaskowcach kwarcowych o miąższość nie przekraczającej 40 m. Jednocześnie w otworze Kleszczów GT-2 miąższość całego kompleksu kredy dolnej i górnej wynosi łącznie około 240 m, natomiast w profilu otworu Kleszczów GT-1 nie stwierdzono w ogóle obecności utworów kredowych.

W poziomie wodonośnym kredy górnej, o charakterze szczelinowym, wykształconym w postaci wapieni i margli, występuje GZWP nr 408 niecka miechowska (w jego zasięgu znajduje się otwór Kleszczów GT-2). Poziom ten zasilany jest poprzez przesiąkanie wód przez utwory neogenu. Zwierciadło wody w zbiorniku jest naporowe i ustala się na głębokości od kilku do kilkunastu m p.p.t. Poziom ten jest intensywnie drenowany przez studnie odwodnieniowe KWB Bełchatów. Spływ wód podziemnych następuje w kierunku odkrywki kopalni w kierunku północnym. 7. Ocena uwarunkowań hydrogeotermalnych i złożowych dla uzdatniania odpadowych, schłodzonych wód...

W rejonie otworów geotermalnych w Kleszczowie lokalnie występuje neogeńska wodonośna warstwa podweglowa, silnie zdepresjonowana w wyniku odwadniania kopalni odkrywkowej Bełchatów. Tworzą ją piaski drobnoziarniste z pyłem węglowym. Natomiast w obrębie wyrobiska kopalni warstwy wodonośne z nadkładu złoża węgla brunatnego, tj. węglowa i nadwęglowa, zostały trwale usunięte w skutek zdrenowania. Całkowitemu osuszeniu uległ także czwartorzędowy poziom wodonośny w sąsiedztwie odkrywki. Dopiero nieco dalej występują dwie czwartorzędowe warstwy wodonośne. Pierwsza – nadglinowa, o swobodnym zwierciadle wody nawiązującym do ukształtowania powierzchni terenu, występuje w piaskach stanowiących pokrywę glin zwałowych zlodowacenia Warty (nie występuje na wysoczyznach). Przeważnie istnieje ona na głębokości poniżej 1 m p.p.t. i stanowiła podstawowe źródło zaopatrzenia w wodę przed powstaniem kopalni odkrywkowej. Druga - pod serią glin środkowopolskich, na głebokości przeważnie 5–15 m. Osiaga łaczna miaższość od kilkunastu do kilkudziesięciu metrów. Lokalnie pozostaje w łączności hydraulicznej (o charakterze sedymentacyjnym, tektonicznym i erozyjnym) z poziomem neogenu i kredy górnej. Zasilana jest poprzez infiltrację wód atmosferycznych, a w formach dolinnych także ascensyjnie i lateralnie przez wody kompleksu neogeńskiego i mezozoicznego. Osiąga znaczne wydajności z pojedynczych studni, tj. rzędu od kilkudziesięciu  $m^3/h$ , lokalnie przekraczające 120  $m^3/h$ (Mikuła i Siwy-Bedkowska 2000).

Przekrój hydrogeologiczny AB (rys. 7.31) przedstawia silnie dyslokacyjny charakter utworów dolnej i środkowej jury, stanowiących główny poziom zbiornikowy wód geotermalnych w rejonie Kleszczowa.

#### 7.8.3. Parametry zbiornikowo-termiczne serii złożowej

Miąższość całkowita utworów jury dolnej w otworze Kleszczów GT-1 wynosi 105,5 m, a w otworze Kleszczów GT-2 – co najmniej 119 m, gdyż nie osiągnięto wierceniem stropu triasu (Biernat i in. 2011). Odległość pomiędzy otworami wynosi około 2025 m. Miąższość efektywna (warstw przepuszczalnych) utworów dolnojurajskich w otworze Kleszczów GT-1 wynosi 86 m (82%), podczas gdy w otworze Kleszczów GT-1 zafiltrowano warstwy dolnej jury o łącznej miąższości 41,9 m (35%). Dodatkowo w otworze Kleszczów GT-2 zafiltrowano 156 m utworów jury środkowej, co w sumie daje 197,9 m utworów przepuszczalnych w obu tych poziomach (Biernat i in. 2011). Porowatość skał zbiornikowych została określona na podstawie badań laboratoryjnych rdzeni – 13 prób z otworu Kleszczów GT-1 oraz 33 próby z otworu Kleszczów GT-2 (Biernat i in. 2011). Skały zbiornikowe jury dolnej i środkowej generalnie charakteryzują się bardzo wysoką porowatością. Dla większości próbek współczynnik porowatości zmieniał się w przedziale 20–30% (Biernat i in. 2011).

Przepuszczalność skał zbiornikowych, oznaczona w próbkach rdzeni pobranych w otworze Kleszczów GT-1 zmienia się generalnie w zakresie od 200 do 2000 mD, podczas gdy w otworze Kleszczów GT-2 – od 180 do 1600 mD (Biernat i in. 2011).

Współczynnik filtracji utworów jury dolnej został oszacowany na 2,56  $\cdot$  10⁵ m/s, natomiast dla połączonych horyzontów jury dolnej i środkowej – 2,33  $\cdot$  10⁻⁵ m/s (Biernat i in. 2011). Przewodność hydrauliczna w utworach dolnej jury wynosi około 10,34 m²/h oraz 16,62 m²/h dla łącznie udostępnionych formacji jury dolnej i środkowej (Biernat i in. 2011). Właściwości fizykochemiczne wody z ujęcia Kleszczów GT-1 przedstawiono w tabeli 5.1 (rozdział 5). Temperatury wód złożowych w stropie utworów dolnojurajskich implikuje silne zróżnicowanie głębokościowego występowania, stąd wynoszą one od około 20 do 50°C. W stropie utworów środkowojurajskich temperatura wód szacowana jest na 35–50°C (relatywnie najwyższa na SE od odkrywki KWB Bełchatów). W otworze Kleszczów GT-1 temperatura na głębokości 1316,5 m (środkowa jura) wynosiła 38,6°C, a na wypływie przy zatwierdzonej wydajności 150 m³/h osiąga 52,2°C (Biernat i in. 2011).

# 7.8.4. Model numeryczny systemu geotermalnego w rejonie obszaru górniczego Kleszczów GT-1

Model numeryczny obejmuje swoim zasięgiem centralny fragment systemu geotermalnego w Kleszczowie (rys. 7.30), pomiędzy następującymi współrzędnymi w układzie PUWG 1992:

- * X: 368582 374498 ( $\Delta Y = 5,96 \text{ km}$ ),
- **♦** Y: 516707 525663 (ΔX = 8,96 km),
- **♦** Z: 0 –2000 m n.p.m. ( $\Delta$ Z = 2 km).

Stropową warstwę modelu o rzędnej 0 m n.p.m. stanowią słabo przepuszczalne utwory jury górnej, a miejscami również stropowe partie jury środkowej. Występują one znacznie powyżej ujętego poziomu wodonośnego jury dolnej i środkowej (1,1–1,5 km w pionie). Tak przyjęte granice zapobiegają oddziaływaniu hydraulicznemu i termicznemu z warstwą wodonośną, dlatego przyjęto w nich warunek brzegowy I rodzaju (warunek Dirchleta) – stałą w czasie wartość temperatury (15°C) i ciśnienia (2,17 MPa).

Spąg modelu o rzędnej –2000 m n.p.m. stanowią słabo przepuszczalne utwory triasu środkowego oraz górnego, wobec czego również tutaj zastosowano warunek brzegowy Dirichleta. Przyjęto, że temperatura w spągu wynosi 65°C, natomiast ciśnienie jest równe 20,82 MPa.

Model numeryczny systemu geotermalnego rejonu Kleszczowa składa się z 35 020 elementów obliczeniowych, po 1751 w każdej z 20 warstw o miąższości 100 m. Rozmiar komórek w pobliżu otworów geotermalnych wynosi 0,025 m², co odpowiada okręgowi o średnicy 17,8 cm (7"). Boczne granice modelu (z czerwoną szrafurą na rys. 7.32) są otwarte dla przepływu wód i transportu ciepła.

Przebieg głównych granic litostratygraficznych przyjętych w modelu jest rezultatem interpolacji głębokości zalegania stropów poszczególnych jednostek stratygraficznych w głębokich otworach wiertniczych. Interpolację wykonano metodą odwrotnych odległości do potęgi (ang. *inverse distance to a power*), która pozwala uwzględnić przebieg uskoków (rys. 7.30) jako bariery informacyjnej dla interpolowanych danych.

Każdej z wyszczególnionych w modelu formacji stratygraficznych przypisano parametry niezbędne w opisie procesów filtracji i transportu ciepła (tab. 7.10). Są one rezultatem kalibracji modelu stanu naturalnego oraz modelu warunków eksploatacyjnych.

Kalibracja modelu w stanie naturalnym, mająca na celu odwzorowanie rozkładu temperatury, ciśnienia złożowego oraz mineralizacji wód w analizowanym obszarze w warunkach



7. Ocena uwarunkowań hydrogeotermalnych i złożowych dla uzdatniania odpadowych, schłodzonych wód...

Rys. 7.32. Siatka modelu numerycznego z zaznaczonymi warunkami brzegowymi Fig. 7.32. Mesh of the numerical model with marked boundary conditions

Tabela 7.10. Zestawienie parametrów petrofizycznych formacji litostratygraficznych w modeluTable 7.10. List of petrophysical parameters of litostratygraphic formations in the model

Wydzielenie	Gęstość właściwa	Porowatość efektywna	Przepusz [m	zczalność 1 ² ]	Wsp. przewod.	Ciepło właściwe
litostratygraficzne	[kg/m ³ ]	[-]	XY	Z	[W/(m·K)]	[J/(kg·K)]
Jura górna	2600	0,02	5,0 · 10 ⁻¹⁴	5,0 · 10 ⁻¹⁵	2,2	1000
Jura środkowa	2600	0,20	1,4 · 10 ⁻¹³	$1,4 \cdot 10^{-14}$	2,0	1000
Jura dolna	2600	0,25	$1,5 \cdot 10^{-12}$	$1,5 \cdot 10^{-13}$	3,0	1000
Trias górny	2600	0,05	5,1 · 10 ⁻¹⁴	$5,1 \cdot 10^{-15}$	2,0	1000
Trias środkowy	2600	0,03	$1,0 \cdot 10^{-14}$	1,0 · 10 ⁻¹⁵	2,0	1000

przedeksploatacyjnych była trudna do weryfikacji w OG Kleszczów GT-1, ze względu na brak pełnych profili temperatury i ciśnienia w wykonanych otworach. Punktowe pomiary temperatury w warunkach quasi-stabilnych (po 7 dniach stójki) zostały wykonane w otworze Kleszczów GT-1 (Biernat i in. 2011). Na rysunku 7.33 zostały one zestawione z profilem odtworzonym w modelu numerycznym. Średni gradient geotermiczny w modelu wynosi 2,5°C/100 m.



Rys. 7.33. Kalibracja termiczna modelu stanu naturalnego (na podstawie Biernat i in. 2011)

Podstawowymi elementami badań hydrogeologicznych, które zostały zrealizowane w otworach Kleszczów GT-1 i Kleszczów BT-2, celem określenie możliwości eksploatacyjnych i ustalenia parametrów zbiornikowych warstwy wodonośnej, były testy hydrodynamiczne. Wyniki testów hydrodynamicznych zostały przedstawione w pracy Biernat i in. (2011) (rys. 7.34 i 7.35). W trakcie pierwszego z testów, wysokość zwierciadła w otworze Kleszczów GT-1 zmieniała się w zakresie 8 cm, podczas gdy w trakcie pompowania pomiarowego wahania zwierciadła wynosiły kilku centymetrów (Biernat i in. 2011). Zbliżone wartości

Fig. 7.33. Thermal calibration of the natural-state model (based on Biernat et al. 2011)



Rys. 7.34. Kalibracja hydrodynamiczna modelu na podstawie symulacji dwuetapowego pompowania oczyszczającego w otworze Kleszczów GT-2 w dniu 17.05.2011. Ujemna wartość wydajności na wykresie wskazuje na proces pompowania, natomiast dodatnia – na zatłaczanie wody do otworu (na podstawie Biernat i in. 2011)

Fig. 7.34. Hydrodynamic calibration of the numerical model based on the simulation of 2-step cleansing pumping in the Kleszczów GT-2 well on May 17, 2011. Negative value of water flow-rate indicates well pumping, positive – water injection to the well (based on Biernat et al. 2011)

udało się uzyskać w trakcie kalibracji dynamicznej modelu – zwłaszcza w trakcie symulacji pompowania pomiarowego. W trakcie 8 godzin symulowanego pompowania otworu Kleszczów GT-2, wysokość zwierciadła w otworze Kleszczów GT-1 obniżyła się o 6 cm. W efekcie uzyskano ostateczne wartości przepuszczalności utworów jury dolnej i środkowej, przedstawione w tabeli 7.10. Biorąc pod uwagę miąższość utworów jury dolnej przyjętej w modelu numerycznym (100 m w strefie otworu Kleszczów GT-1), jej przewodność hydrauliczna została określona na 152 D·m, tj. około 9,53 m²/h (10,34 m²/h w Dokumentacji...; Biernat i in. 2011).

#### 7.8.5. Rozpatrywane warianty i wyniki prognoz

Zasoby eksploatacyjne obu otworów zostały zatwierdzone na poziomie 150 m³/h. Odpowiadająca tej wydajności depresja w otworze Kleszczów GT-1 wynosi 55 m, natomiast ciśnienie zatłaczania wody do otworu Kleszczów GT-2 to około 4,4 barów. Temperatura wody termalnej na wypływie z otworu Kleszczów GT-1 wynosi 52,2°C (Biernat i in. 2011).



Pozyskanie wód przeznaczonych do spożycia oraz cieczy i substancji balneologicznych...



Fig. 7.35. Hydrodynamic calibration of the numerical model based on the simulation of the pumping in the Kleszczów GT-2 well on May 17–18, 2011. Negative value of water flow-rate indicates well pumping (based on data from Biernat et al. 2011)

Eksploatację dubletu geotermalnego w Kleszczowie rozpoczęto w październiku 2015 r. Od początku dublet geotermalny pracował z wydajnością znacznie poniżej ustalonej w dokumentacji zasobowej (Biernat i in. 2011), rzadko przekraczając wydajność 60 m³/h (Bujakowski i in. 2017a). W okresie od 26.12.2015 r. do 13.11.2016 r. nie prowadzono eksploatacji z powodu awarii pompy głębinowej zamontowanej w otworze Kleszczów GT-1. Po wznowieniu eksploatacji wydajność otworu produkcyjnego była sukcesywnie zmniejszana w związku z pogłębiającym się spadkiem zwierciadła wody w otworze, aż do osiągniecia dopuszczalnej depresji (55 m) przy wydajności końcowej około 28 m³/h (Bujakowski i in. 2017a). Przeprowadzone badania geofizyczne nie wykazały jednak występowania zasypu w otworze, w niezafiltrowanym interwale jury dolnej (1489–1620 m), a stan zacementowania rur 7" w interwale 1342–1489 m nie uległ pogorszeniu w stosunku do 2009 roku (Bujakowski i in. 2017b).

W związku z powyższymi trudnościami w eksploatacji otworu Kleszczów GT-1 (których nie zanotowano podczas zatłaczania otworem Kleszczów GT-2), podjęta została decyzja, aby w dalszej analizie przyjąć, jako wariant bazowy, eksploatację dubletu z wydajnością maksymalną 40 m³/h. Założono następujące warianty modelowe:

- wariant 0 podstawowy; pobór i zatłaczanie wody geotermalnej w ilości 40 m³/h, mineralizacja wody 4,8 g/l,
- wariant 1 zakłada pobór wody z ujęcia Kleszczów GT-1 w ilości 40 m³//h i zatłaczanie mieszaniny schłodzonej wody geotermalnej (20 m³/h) i koncentratu (10 m³/h) o mineralizacji 10,5 g/l. W sumie do otworu Kleszczów GT-2, zatłaczane jest 30 m³/h wody.
- W tabeli 7.11 przedstawiono podstawowe założenia dla wariantów modelowych.

Tabela 7.11. Modelowane warianty zatłaczania wód słonawych w OG Kleszczów GT-1

Parametr	Wariant 0	Wariant 1
Strumień wydobywanej wody [m³/h]	40,0	40,0
Całkowity strumień wody zmieszanej zatłaczany otworem Kleszczów GT-2 [m ³ /h]	40,0	30,0
Temperatura zatłaczanej wody [°C]	32,5	31,67
Temperatura koncentratu i permeatu [°C]	30	),0
Strumień surowej wody poddawany procesowi odsalania [m³/h]	0,0	20,0
Strumień koncentratu [m³/h]	0,0	10,0
Strumień permeatu [g/l]	0,0	10,0
Mineralizacja koncentratu [g/l]	-	10,5
Mineralizacja zatłaczanej (zmieszanej) wody [g/l]	4,8	6,7
Gęstość wody zmieszanej [kg/m ³ ]	1003,3	1004,8
Lepkość dynamiczna wody zmieszanej [Pa·s]	$7,76 \cdot 10^{-4}$	$7,96 \cdot 10^{-4}$

Table 7.11. Modeled variants of brackish water injection in the Kleszczów GT-1 mining area

Wyniki modelowania przedstawiono na rysunkach 7.36–7.38. Można zauważyć, że zmiana sposobu zatłaczania praktycznie nie wpłynie na spadek ciśnienia złożowego w otworze produkcyjnym (różnica pomiędzy wariantami wyniesie zaledwie 2,2 kPa, tj. około 0,22 m słupa wody), ani na zmianę mineralizacji wydobywanej wody. Spodziewany jest spadek ciśnienia zatłaczania do złoża w otworze Kleszczów GT-2 (różnica szacowana jest na 29,66 kPa, tj. około 3 m słupa wody), spowodowany zmniejszonym strumieniem zatłaczanej wody.

Z powodu niedostępności pomiarów zależności ciśnienia głowicowego od wydajności zatłaczania otworem Kleszczów GT-2, nie ma możliwości oszacowania zmiany ciśnienia głowicowego przy pracy otworu chłonnego w nowych warunkach.



Pozyskanie wód przeznaczonych do spożycia oraz cieczy i substancji balneologicznych...

Rys. 7.36. Symulacja zmiany ciśnienia złożowego w otworze Kleszczów GT-1 Fig. 7.36. Simulation of the forecasted reservoir pressure in the Kleszczów GT-1 well





# 7.9. Podsumowanie

Znajomość specyfiki geologicznej i warunków wgłębnych w konkretnej lokalizacji jest kluczowa dla podjęcia decyzji o realizacji wierceń poszukiwawczych. Na etapie projektowania przedsięwzięcia jednakowo ważną kwestią jest ocena kierunków i sposobu utylizacji wykorzystanych wód. Modelowa procedura winna mieć na względzie: zapewnienie odna-





Rys. 7.38. Symulacja zmiany mineralizacji wód geotermalnych eksploatowanych otworem Kleszczów GT-1 Fig. 7.38. Simulation of the forecasted water salinity in the Kleszczów GT-1 well

wialności zasobów energii geotermalnej, możliwość długotrwałej i bezpiecznej eksploatacji złoża oraz zapewnienie działalności efektywnej ekonomicznie, ale również bezpiecznej ekologicznie. Wykonanie odpowiednich modeli numerycznych dla określenia optymalnych pod względem hydrogeotermalnym i złożowym warunków dla uzdatniania wód w konkretnych lokalizacjach stanowi podstawę takowych rozważań.

Wyniki modelowania numerycznego rejonu Biały Dunajec – Bańska Niżna (OG Podhale 1) wykazały, że zatłaczanie dodatkowego strumienia wody geotermalnej o podwyższonej mineralizacji nie powinno spowodować wytrącania się osadów, które mogłyby zmniejszyć porowatość lub przepuszczalność formacji złożowej. Przyczyniłoby się natomiast do konieczności nieznacznego zwiększenia mocy pomp zatłaczających. Wartości te mogą ulec zmianie w zależności od wielkości strumienia kierowanego do każdego z otworów. Koszt związany z dodatkowym poborem energii do prawidłowej pracy pomp oraz kosztami wykonania i funkcjonowania instalacji odsalania wód powinien zostać zrekompensowany zyskami ze sprzedaży wody przeznaczonej do spożycia i na cele gospodarcze.

W przypadku zamodelowanego rejonu Uniejowa badania wykazały, że zmiana sposobu zatłaczania w sezonach zimowym i letnim praktycznie nie wpłynie na spadek ciśnienia złożowego oraz szacowaną depresję na głowicy otworu produkcyjnego. Amplituda rocznych zmian ciśnienia złożowego w otworze chłonnym Uniejów PIG/AGH-1 będzie niższa w wariancie 1 (43 kPa) niż w wariancie 0 (68 kPa). Front chłodny w żadnym z symulowanych przypadków nie ulegnie przebiciu.

Prognozę warunków hydrodynamicznych w otworze Mszczonów IG-1 zrealizowano dla okresu 50 lat, przy założeniu pracy z wydajnością równą zasobom eksploatacyjnym ujęcia, tj. 60 m³/h. W symulacji przyjęto, że otwór pracuje w sposób ciągły, tj. 8760 godzin w ciągu roku ze stałą wydajnością. Wyniki badań wskazują, że w takich warunkach zwierciadło wody powinno ustabilizować się na głębokości 55,2 m p.p.t. (depresja 6,2 m), podczas gdy zredukowany poziom zwierciadła wody znajdowałby się na głębokości 67,9 m p.p.t. W systemie geotermalnym Mszczonowa nie prowadzi się zatłaczania schłodzonej wody do górotworu. Niemniej jednak dotychczasowe warunki eksploatacji, jak również przeprowadzone badania modelowe, potwierdziły stabilność eksploatacyjną zasobów złoża.

Wyniki modelowania numerycznego rejonu Kleszczowa wykazały, że zmiana sposobu zatłaczania praktycznie nie wpłynie na spadek ciśnienia złożowego w otworze produkcyjnym (różnica pomiędzy wariantami wyniesie zaledwie 2,2 kPa, tj. około 0,22 m słupa wody), ani na zmianę mineralizacji wydobywanej wody. Spodziewany jest spadek ciśnienia zatłaczania do złoża w otworze Kleszczów GT-2 (różnica szacowana jest na 29,66 kPa, tj. około 3 m słupa wody), spowodowany zmniejszonym strumieniem zatłaczanej wody.

Podsumowując, należy stwierdzić, że przyjęta wielkość strumienia wód, która byłby poddawana uzdatnianiu oraz wtłaczanie do górotworu stosunkowo niewielkiego strumienia koncentratu wraz ze schłodzonymi wodami geotermalnymi nie wpłyną negatywnie na warunki eksploatacji zasobów wód i energii w rozpatrywanych lokalizacjach.

#### Literatura

- Ball J. i Nordstrom D., 2001 User's manual for WATEQ4F, with revised thermodynamic data base and test cases for calculating speciacion of major, trace, and redox elements in natural waters. U.S. Geological Survey, Open-File Report, s. 91–183.
- Baraniecka M.D., Cieśliński S., Ciuk E., Dąbrowski A., Dąbrowska Z., Piwocki M., Werner Z. 1980 Budowa geologiczna rejonu bełchatowskiego. Przegląd Geologiczny 7, s. 381–391.
- Barbacki A., Bujakowski W, Chowaniec J., Długosz P., Drozdowski B., Graczyk S., Kępińska B., Nagel J., Nagy S., Ney R., Wartak W., Wieczorek J., Witczak S. 1998 Dokumentacja hydrogeologiczna zasobów eksploatacyjnych wód termalnych z utworów eocenu i triasu ujętych otworami Bańska PGP-1 i Biały Dunajec PGP-2, PIG. Oddział Karpacki, IGSMiE PAN, Kraków, Arch. PEC Geotermia Podhalańska SA.
- Barbacki A., Bujakowski W., Graczyk S., Hołojuch G., Kazanowska A., Kępińska B., Pająk L., Uliasz-Misiak B., 2000 – Rekonstrukcja otworu Mszczonów IG-1 na potrzeby eksploatacji złoża geotermalnego do systemu grzewczego (W:) Bujakowski red. "Wybrane problemy wykorzystania geotermii – część I", Studia Rozprawy Monografie nr 76, s. 63–106, IGSMiE PAN, Kraków.
- Battistelli A., Calore C., Pruess K. 1997 The simulator TOUGH2/EWASG for modeling geothermal reservoirs with brines and non-condensable gas. Geothermics 26(4), s. 437–464.
- Beckingham E.L., Steefel C.I., Swift A.M., Voltolini M., Yang L., Anovitz L.M., Sheets J.M., Cole D.R., Kneafsey Tj., Mitnick E.H., Zhang S., Landrot G., Ajo-Franklin J.B., DePaolo D., Mito S., Xue Z., 2017 – Evaluation of accessible mineral surface areas for improved prediction of mineral reaction rates in porous media. Geochimica et Cosmochimica Acta 205, s. 31–49.
- Beckingham E.L., Mitnick E.H., Steefel C.I., Zhang S., Voltolini M., Swift A.M., Yang L., Cole D.R., Sheets J.M., Ajo-Franklin J.B., DePaolo D.J., Mito S., Xue Z., 2016 – Evaluation of mineral reactive surface area estimates for prediction of reactivity of a multi-mineral sediment. Geochimica et Cosmochimica Acta 188, s. 310–329.
- Bielec B., Miecznik M., 2012 Efekt termiczny w obliczeniach przewodności hydraulicznej w otworach ujmujących wodę termalną. Technika Poszukiwań Geologicznych, Geotermia, Zrównoważony Rozwój 51(2), s. 45-54.
- Biernat H., Firląg A., 2006 Projekt zagospodarowania złoża wód termalnych z utworów kredy dolnej rejonu Uniejowa. Arch. Przedsiębiorstwo Geologiczne "POLGEOL" SA, Warszawa.
- Biernat H., Kapuściński J., Niewiarowicz J., Martyka P., 2011 Dokumentacja hydrogeologiczna ustalająca zasoby eksploatacyjne ujęcia wód termalnych w Kleszczowie wraz z określeniem warunków wtłaczania wód wykorzystanych do górotworu. Arch. Przedsiębiorstwo Geologiczne "POLGEOL" SA, Warszawa.

7. Ocena uwarunkowań hydrogeotermalnych i złożowych dla uzdatniania odpadowych, schłodzonych wód...

- Black J.R., Carroll S.A., Haese R.R., 2015 Rates of mineral dissolution under CO₂ storage conditions. Chemical Geology 399, s. 134–144.
- Błaszkiewicz A., Cieśliński S., Dąbrowska Z., Karczewski L., Kopik J., Malinowska L. 1968 Zarys stratygrafii i tektoniki południowej części niecki łódzkiej (rejon Bełchatowa). Kwartalnik Geologiczny 12(2), s. 279–293.
- Brantley L.S., Kubicki J.D., White A.F., red., 2008 Kinetics of Water-Rock Interaction. Springer, Nowy York, 843 s.
- Brantley S.L., Mellott N., 2000 Specific surface area and porosity of primary silicate minerals. American Mineralogist 85, s. 1767-1783.
- Bujakowska K., Biernat H., Jaworska I. 1991 Projekt rekonstrukcji otworu i badań hydrogeologicznych wód geotermalnych z horyzontu kredowego w otworze Mszczonów IG-1. Arch. Przedsiębiorstwo Geologiczne, Warszawa.
- Bujakowski W. i in. 1999 Dokumentacja powykonawcza z prac badawczo-rozwojowych "Dostosowanie otworu Mszczonów IG-1 dla potrzeb eksploatacji złoża geotermalnego do systemu grzewczego. Arch. IGSMiE PAN, Kraków.
- Bujakowski W., 2015 Rekonstrukcja otworu Mszczonów IG-1 na tle innych, wybranych rekonstrukcji otworów geotermalnych. Technika Poszukiwań Geologicznych, Geotermia, Zrównoważony Rozwój 54(1), s. 17–35.
- Bujakowski W., Barbacki A., Bielec B., Dendys M., Hołouch G., Kasztelewicz A., Kępińska B., Lankof L., Miecznik M., Pająk L., Skrzypczak R., Tomaszewska B., 2017a – Ocena warunków techniczno-złożowych otworu Kleszczów GT-1 w aspekcie przywrócenia sprawności eksploatacyjnej złoża. Arch. IGSMiE PAN, Kraków.
- Bujakowski W., Barbacki A., Bielec B., Hołojuch G., Kasztelewicz A., Kępińska B., Miecznik M., Pająk L., Skrzypczak R., Tomaszewska B, 2014b – Dokumentacja hydrogeologiczna ustalająca zasoby eksploatacyjne wód termalnych z utworów eocenu i triasu ujętych otworem "Bańska PGP-3". IGSMiE PAN, Kraków, Arch. PEC Geotermia Podhalańska SA.
- Bujakowski W., Bielec B., Hołojuch G., Tomaszewska B., 2017 b Ocena wyników pomiarów diagnostycznych w otworze Kleszczów GT-1 wraz z propozycją dalszych prac. Arch. IGSMiE PAN, Kraków.
- Centralna Baza Danych Geologicznych, Państwowy Instytut Geologiczny Państwowy Instytut Badawczy. (Online) http://otworywiertnicze.pgi.gov.pl/ – dostęp: 2.10.2018.
- Chowaniec J. 1989 Hydrogeologiczne warunki zasilania i przepływu wód podziemnych w utworach trzeciorzędowych Podhala między Zakopanem a Białym Dunajcem. Rozprawa doktorska, Arch. PIG-PIB oddział Karpacki, Kraków.
- Chowaniec J., Długosz P., Drozdowski B., Nagy S., Poprawa D., Witczak S., Witek K. 1997 Dokumentacja hydrogeologiczna wód termalnych niecki podhalańskiej. Arch. CAG, Warszawa.
- Ciuk E. 1980 Tektonika rowu Kleszczowa i jej wpływ na warunki powstania złoża węgla brunatnego (W:) Barczyk W. red., przewodnik LII Zjazdu Polskiego Towarzystwa Geologicznego. Wyd. Geol., s. 38–56.
- Clauser CH. red., 2003 Numerical Simulation of Reactive Flow in Hot Aquifers: SHEMAT and Processing SHEMAT. Springer Berlin Heidelberg.
- Czerwińska B., 2013 Reinterpretacja archiwalnych danych sejsmicznych dla wybranych rejonów. Arch. IGSMIE PAN, Kraków.
- Dadlez R., Marek S., Pokorski J., 2000 Mapa geologiczna Polski bez utworów kenozoiku, PIG Warszawa.
- Dembowska J., Marek S. red., 1988 Mszczonów IG-1, Mszczonów IG-2, Nadarzyn IG-1. Profile Głębokich Otworów Wiertniczych 65. PIG-PIB, Warszawa.
- Długosz P. 1996 Model fizyczny zbiornika geotermalnego w Niecce Podhalańskiej. Rozprawa doktorska, AGH, Kraków.
- Dobrzyński D., 2006 Modelowanie geochemiczne narzędziem poznania geochemii systemów wód podziemnych. Przykłady zastosowań, aktualny stan w Polsce. Przegląd Geologiczny 54, s. 976–981.
- Głowacki E., Horn E., Wardęga A., Żurek E. 1971 Katalog wierceń naftowych w Polsce, t. II, cz. 2, Min. Górn. i Energii, Warszawa.
- Gotowała R., Hałuszczak A. 1999 Pozycja i główne etapy młodoalpejskiego rozwoju rowu Kleszczowa w świetle badań mezostrukturalnych w odkrywce KWK "Bełchatów" i numerycznej analizy wyników

wierceń (W:) XX Konferencja Terenowa Sekcji Tektonicznej PTG "Młodoalpejski rów Kleszczowa: rozwój i uwarunkowania w tektonice regionu". Wrocław, s. 23–37.

- Górecki W. red., 2006 Atlas zasobów geotermalnych na Niżu Polskim. Formacje mezozoiku. ZSE AGH, Kraków. Jaromin A., Kępińska B., Nagel J., Sokołowski J., Wieczorek J. 1992a – Dokumentacja geosynoptyczna otworu geotermalnego Biały Dunajec PAN-1. Geosynoptyka i Geotermia, t. 2. Wyd. IGSMiE PAN, Kraków.
- Jaromin A., Kępińska B., Nagel J., Sokołowski J., Wieczorek J. 1992b Dokumentacja geosynoptyczna otworu geotermalnego Poronin PAN-1. Geosynoptyka i Geotermia, t. 3. Wyd. IGSMIE PAN, Kraków.
- Jaworski K. 1985 Zestawienie temperatur pomierzonych w otworach w warunkach ustalonych. Arch. PIG--PIB, Warszawa.
- Kapuściński J., Nagy S., Długosz P., Biernat H., Bentkowski A., Zawisza L., Macuda J., Bujakowska K. 1997 Zasady i metodyka dokumentowania zasobów wód termalnych i energii geotermalnej oraz sposoby odprowadzania zużytych wód – poradnik metodyczny. MOŚZNiL, Warszawa.
- Kawecki M. 1995 Correction for temperature effect in the recovery of a pumped well. Ground Water 33(6), s. 917–926.
- Kępińska B., 2001 Warunki hydrotermalne i termiczne podhalańskiego systemu geotermalnego w rejonie otworu Biały Dunajec PAN-1. Studia, Rozprawy, Monografie nr 93, CPPGSMIE PAN, Kraków.
- Kipp K., Hsieh P. i Charlton S., 2008 Guide to the Revised Ground-Water Flow and Heat Transport Simulator: HYDROTHERM – Version 3. U.S. Geological Survey, 178 s.
- Kleczkowski A.S. red., 1990 Mapa obszarów Głównych Zbiorników Wód Podziemnych w Polsce wymagających szczególnej ochrony, skala 1:500 000. Instytut Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej. Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków.
- Kurpik J. prezes zarządu Geotermia Uniejów Sp. z o.o. komunikacja bezpośrednia, listopad 2017.
- Langevin C.D. 2009 SEAWAT: A Computer Program for Simulation of Variable-Density Groundwater Flow and Multi-Species Solute and Heat Transport: U.S. Geological Survey Fact Sheet: 2009–3047.
- Langevin C.D., Hughes J.D., Banta E.R., Niswonger R.G., Panday S. and Provost A.M., 2017 Documentation for the MODFLOW 6 Groundwater Flow Model: U.S. Geological Survey Techniques and Methods, book 6, chap. A55, 197 s.
- Miecznik M., 2017 Model zrównoważonej eksploatacji zbiornika wód geotermalnych w centralnej części Podhala do produkcji energii cieplnej i elektrycznej. Studia, Rozprawy Monografie nr 202, Wyd. IGSMiE PAN, Kraków, 184 s.
- Mikuła E., Siwy-Będkowska K., 2000 Mapa hydrogeologiczna Polski w skali 1: 50 000, arkusz Kamieńsk (736), PIG Warszawa (W:) Książka eksploatacji odwiertu Kleszczów GT-1.
- Motyka J., Czop M., Jończyk I., Jończyk M.W., Martyniak R., 2007 Model hydrogeologiczny rejonu wysadu solnego "Dębina" (kopalnia Bełchatów). Współczesne Problemy Hydrogeologii. Wydz. GGiOŚ AGH Kraków. tom XIII, część 3, s. 821–830.
- Nagy S., Długosz P., 2000 Identification of the low enthalpy Podhale geothermal reservoir based upon long term interference and pulse hydrodynamic testing. World Geothermal Congress Proceedings, Kyushu–Tohoku, 28.05–10.06.2000, s. 2739–2744.
- Nagy S., Such J., Szott W. 1999 Weryfikacja hydrodynamicznego modelu złożowego podfliszowych wód termalnych Niecki Podhalańskiej na podstawie testów hydrodynamicznych. X Międzynarodowa konferencja naukowo-techniczna. Nowe metody i technologie w geologii naftowej, wiertnictwie, eksploatacji otworowej i gazownictwie, Kraków, 24–25.06.1999, t. 2, AGH, Kraków, s. 15–23.
- Ochał J., Gąsiorek E., 2002 Opracowanie wyników badań sejsmicznych; Temat: Bańska Niżna-Biały Dunajec – 3D. Rok: 2001/2002 – Rozdz. 9, 10, Arch. Geofizyka Kraków, Kraków.
- Palandri J.L., Kharaka Y.K., 2004 A compilation of rate parameters of water-mineral interaction kinetics for application to geochemical modelling. Open File Report 2004-1068, 64 s.
- Parkhurst D.L., Appelo C.A.J. 1999 User's guide to PHREEQCI (version 2) a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimension transport and inverse geochemical calculations. U.S Geological Survey Water-Resources Investigation Report.
- PEC Geotermia Podhalańska, 2018 Nasza Geotermia. http://geotermia.pl/magazyn-nasza-geotermia/ dostęp: 3.12.2018.

7. Ocena uwarunkowań hydrogeotermalnych i złożowych dla uzdatniania odpadowych, schłodzonych wód...

Plewa S. 1994 – Rozkład parametrów geotermalnych na obszarze Polski. CPPGSMiE PAN, Kraków.

- Pomianowski P. 1988 Anomalie termiczne nad strefą kontaktu pienińskiego pasa skałkowego i filszu podhalańskiego. Przegląd Geologiczny 2, s. 94–97.
- Pożaryski W. red., 1974 Budowa geologiczna Polski. t. IV. Tektonika. Część 1. Niż Polski. Wyd. Geol. Warszawa.
- Preuss K., Oldenburg C., Moridis G. 1999 TOUGH2 User's Guide, Version 2.0. LBNL-43134, Lawrence Berkeley National Laboratory.
- Pritchett J.W. 1995 STAR: A geothermal reservoir simulation system. World Geothermal Congress Proceedings, Florence, 18–31 May 1995, 2959–2963.
- Shook M. 1992 TETRAD Reservoir Simulation. Proceedings "Geothermal Energy and the Utility Market The Opportunities and Challenges for Expanding Geothermal Energy in a Competitive Supply Market. March 24–26, 1992, San Francisco, CA
- Sokołowska J., Sokołowski J. 1992 Ocena zasobów energii cieplnej możliwej do wydobycia odwiertem Skierniewice GT-1. Technika Poszukiwań Geologicznych. Geosynoptyka i Geotermia 31/5, s. 1–21.
- Sokołowski J. 1992 Dokumentacja geosynoptyczna otworu geotermalnego Bańska IG-1. Geosynoptyka i Geotermia, t. 1, CPPGSMiE PAN, Kraków.
- Szewczyk J., Gientka D., 2009 Terrestial heat flow density in Poland a new approach. Geological Quarterly 53(1), s. 125–140.
- Ślimak C., 2016 PEC Geotermia Podhalańska stan obecny, perspektywy rozwoju. Instal 2, 6–8.
- Tomanek I., 2015 Operat wodnoprawny na odprowadzanie wód opadowych i roztopowych z terenu Przedsiębiorstwa Energetyki Cieplnej Geotermia Podhalańska SA w Bańskiej Niżnej przy ul. Cieplice 1 oraz wód termalnych istniejącym wylotem do potoku bez nazwy w km 1 + 130. SGS Polska Sp. z o.o., Pszczyna, Arch. PEC Geotermia Podhalańska SA.
- Tomaszewska B., 2015 Warunki hydrogeotermalne w regionie Mszczonowa. Technika Poszukiwań Geologicznych, Geotermia, Zrównoważony Rozwój 54(1), s. 81–94.
- Tomaszewska B., Bujakowski W., Barbacki A.P., Olewiński R., 2010 Zbiornik geotermalny jury dolnej w rejonie Kleszczowa. Przegląd Geologiczny 58(7), s. 603–608.
- Trefry M.G, Muffels C., 2007 FEFLOW: a finite-element ground water flow and transport modeling tool. Ground Water. 45(5), s. 525–528.
- Vatnaskil Consulting Engineers, 2018 AQUA3D. (Online) http://vatnaskil.is/software dostęp: 9.11.2018.
- Wątor L., Wieczorek J., 2007 Projekt prac geologicznych dla wiercenia geotermalnego otworu badawczo--produkcyjnego Bańska PGP-3 w celu ustalenia zasobów wód termalnych w utworach mezozoicznych podłoża niecki podhalańskiej w obszarze górniczym Podhale 1. Arch. PEC Geotermia Podhalańska SA.
- Xu T., Sonnenthal E.L., Spychen N., Pruess K., 2006 TOUGHREACT: a simulation program for non-isothermal multiphase reactive geochemical transport in variably saturated geologic media. Computers & Geosciences 32(2), s. 145–165.
- Xu T., Sonnenthal E.L., Spychen N., Pruess K., 2008 TOUGHREACT User's Guide: A simulation program for non -isothermal multiphase reactive geochemical transport in variably saturated geologic media. VI.2.1, LBNL-55460-2008, Barkley, California.
- Zdechlik R., 2004 Wpływ odwadniania KWK Bełchatów na zmiany warunków hydrogeologicznych w rejonie wysadu solnego Dębina. Agencja Wydawniczo-Poligraficzna "ART.-TEKST" Kraków.
- Zdechlik R., Tomaszewska B., Dendys M., Pająk L., 2015 Przegląd oprogramowania do numerycznego modelowania procesów środowiskowych w systemach geotermalnych. Przegląd Geologiczny 63(10/2), s. 1150–1154.

# 8. Wytyczne technologiczne dla instalacji przemysłowych uzdatniania wód geotermalnych

#### 8.1. Wprowadzenie

Biorąc pod uwagę specyfikę właściwości fizykochemicznych wód geotermalnych poddanych badaniom w kierunku oceny możliwości pozyskania wody przeznaczonej do spożycia i na cele gospodarcze (por. rozdziały 4 i 5) oraz wytwarzania cieczy i substancji balneologicznych (por. rozdział 6) za stosowne uznano wskazanie optymalnych pod względem ekonomiczno-technologicznym rozwiązań technicznych dla implementacji wyników badań. Analizą objęto zakłady geotermalne PEC Geotermia Podhalańska SA w Bańskiej Niżnej, Geotermia Uniejów Sp. z o.o. w Uniejowie, Geotermia Mazowiecka SA w Mszczonowie oraz Zakład Komunalny w Kleszczowie.

W ślad za wytycznymi, przedstawionymi w rozdziale 2, jak również wynikami prac badawczych (por. rozdział 5 i 6), opracowane zostały koncepcje współpracy instalacji uzdatniania wód geotermalnych z systemem ciepłowniczym. W rozważaniach uwzględniono skalę przedsięwzięcia oraz prognozę kosztów związanych z wdrożeniem i funkcjonowaniem instalacji uzdatniania wód.

W obliczeniach efektów energetycznych, ekologicznych i ekonomicznych posłużono się metodyką opisaną obszernie w pracach: Tomaszewska i Pająk (2012, 2013), Tomaszewska i in. (2014, 2017, 2018), Pająk i Tomaszewska (2018).

# 8.2. Koncepcja systemu uzdatniania wód dla rejonu Bańska Niżna

W rozważaniach dla systemu geotermalnego obsługiwanego przez PEC Geotermia Podhalańska SA założono, że w procesie uzdatniania wód wykorzystywany jest strumień 140 m³/h ochłodzonej wody geotermalnej, co odpowiada ilości wody, która rocznie jest zrzucana do cieku powierzchniowego. Opracowano cztery warianty pracy systemu geotermalnego współpracującego z instalacją uzdatniania wód.

**Wariant P1a** (rys. 8.1) – system uzdatniania wody wyposażony w: uzdatnianie wstępne, nanofiltrację i dwa stopnie odwróconej osmozy (por. rozdział 5, rys. 5.2). Ze względu na fakt, iż ciśnienie wody geotermalnej jest za wysokie, do bezpośredniego wykorzystania w instalacji uzdatniania wody przyjęto, że będzie ono efektywnie redukowane przy wykorzystaniu rurowej turbiny wodnej, która generuje energię elektryczną zużywaną następnie przez pompy obiegowe stacji uzdatniania wody (rys. 8.1). Dzięki temu można obniżyć konsumpcję energii elektrycznej netto, co przekłada się na koszty pozyskania uzdatnionej wody. W rozpatrywanym wariancie założono, ze koncentrat uzyskany z instalacji uzdatniania jest mieszany z ochłodzoną wodą geotermalną i wtłaczany z powrotem do złoża. W efekcie pracy instalacji do górotworu zatłaczany jest strumień 570 m³/h wody geotermalnej zmieszanej z koncentratem, przy czym strumień ochłodzonej wody geotermalnej wynosi 500 m³/h (mineralizacja 2,6 g/l), a koncentratu 70 m³/h (mineralizacja 4,5 g/l). Szczegółowe dane dotyczące założonych parametrów technologicznych, energetycznych i ekonomicznych przedstawiono w tabeli 8.1.



Rys. 8.1. Koncepcja technologiczna procesu uzdatniania wody geotermalnej w systemie geotermalnym PEC Geotermii Podhalańskiej SA – wariant P1a

Fig. 8.1. Technological concept for geothermal water treatment process in the PEC Geotermia Podhalańska SA geothermal system – variant P1a

**Wariant P2a** (rys. 8.2) – przyjęto, że system uzdatniania wody wykorzystuje ochłodzoną wodę geotermalną i wyposażony jest w: uzdatnianie wstępne i dwa stopnie odwróconej osmozy (por. rozdział 4, rys. 4.1). Uzyskiwany koncentrat mieszany jest z wodą geotermalną





Rys. 8.2. Koncepcja technologiczna procesu uzdatniania wody geotermalnej w systemie geotermalnym PEC Geotermii Podhalańskiej SA - wariant P2a

Fig. 8.2. Technological concept for geothermal water treatment process in the PEC Geotermia Podhalańska SA geothermal system – variant P2a



Rys. 8.3. Koncepcja technologiczna procesu uzdatniania wody geotermalnej w systemie geotermalnym PEC Geotermii Podhalańskiej SA – wariant P1b

Fig. 8.3. Technological concept for geothermal water treatment process in the PEC Geotermia Podhalańska SA geothermal system – variant P1b i wtłaczany do złoża w ilości 535 m³/h, w tym 500 m³/h stanowi ochłodzona woda geotermalna i 35 m³/h koncentrat o mineralizacji 8,5 g/l. Również w tym wariancie, podobnie jak w P1a, założono wykorzystanie turbiny wodnej, rurowej w celu efektywnej redukcji ciśnienia artezyjskiego przed instalacją uzdatniania wody.

**Wariant P1b** (rys. 8.3) – w rozważaniach przyjęto, że instalacja uzdatniania wody wyposażona jest w: uzdatnianie wstępne, nanofiltrację i dwa stopnie odwróconej osmozy (podobnie jak w wariancie P1a). Przewidziano, że koncentrat uzyskany z procesu uzdatniania jest wykorzystywany przemysłowo lub zrzucany do rzeki Biały Dunajec, zgodnie z aktualnie posiadanym przez przedsiębiorcę pozwoleniem wodnoprawnym. Podobnie jak w przypadku poprzednich wariantów, założono efektywną redukcję ciśnienia artezyjskiego przed instalacją uzdatniania wody, przy wykorzystaniu turbiny wodnej, rurowej.

**Wariant P2b** (rys. 8.4.) – system uzdatniania wody obejmuje uzdatnianie wstępne i dwa stopnie odwróconej osmozy (por. wariant P2a), przy czym koncentrat, podobnie jak w wariancie P1b, jest wykorzystywany przemysłowo lub zrzucany do rzeki Biały Dunajec, zgodnie z aktualnie posiadanym przez przedsiębiorcę pozwoleniem wodnoprawnym. Podobnie jak w pozostałych wariantach, wykorzystuje się turbinę wodną do redukcji ciśnienia przed instalacją uzdatniania wody.



Rys. 8.4. Koncepcja technologiczna procesu uzdatniania wody geotermalnej w systemie geotermalnym PEC Geotermii Podhalańskiej SA – wariant P2b

Fig. 8.4. Technological concept for geothermal water treatment process in the PEC Geotermia Podhalańska SA geothermal system – variant P2b

# 8.3. Koncepcja systemu uzdatniania wód dla rejonu Uniejowa

Dla systemu obsługiwanego przez Geotermię Uniejów Sp. z o.o. przyjęto dwa warianty różniące się technologią uzdatniania wody.

Wariant U1 (rys. 8.5) – przewidziano, że system uzdatniania wody bazuje na ochłodzonej wodzie geotermalnej wykorzystywanej przez system ciepłowniczy w Uniejowie. Instalacja uzdatniania wody składa się z procesów: uzdatniania wstępnego i dwóch stopni odwróconej osmozy (por. rozdział 4, rys. 4.1). Koncentrat, po uzdatnianiu, przewiduje się zmieszać z wodę geotermalną i wtłoczyć do złoża. Założono, że w procesie uzdatniania wody wykorzystywany jest strumień 20 m³/h wody geotermalnej, przy czym stopień odzysku permeatu wynosi 50%. W efekcie przyjęto, że koncentrat o strumieniu 10 m³/h, jest wtłaczany do złoża wraz ze strumień ochłodzonej wody geotermalnej (100 m³/h).





Fig. 8.5. Technological concept for geothermal water treatment process in the Geotermia Uniejów Sp. z o.o. geothermal system – variant U1

Wariant U2 (rys. 8.6) – przewidziano rozwiązanie oparte na instalacji uzdatniania wody która obejmuje procesy: uzdatnianie wstępne, nanofiltrację i jeden stopień odwróconej osmozy (por. rozdział 5, rys. 5.2). Pozostały po uzdatnianiu wody koncentrat jest mieszany z wodą geotermalną i zatłaczany do złoża, w takich samych proporcjach jak w przypadku wariantu U1.



Pozyskanie wód przeznaczonych do spożycia oraz cieczy i substancji balneologicznych...

Rys. 8.6. Koncepcja technologiczna procesu uzdatniania wody geotermalnej w systemie geotermalnym Geotermii Uniejów Sp. z o.o.- wariant U2

Fig. 8.6. Technological concept for geothermal water treatment process in the Geotermia Uniejów Sp. z o.o. geothermal system – variant U2

# 8.4. Koncepcja systemu uzdatniania wód dla rejonu Kleszczowa

Dla systemu geotermalnego obsługiwanego przez Zakład Komunalny w Kleszczowie przyjęto dwa rozwiązania technologiczne, zróżnicowane pod względem technologii uzdatniania wody.

Wariant K1 (rys. 8.7) – zaproponowano wykorzystanie ochłodzonej wody geotermalnej w instalacji uzdatniania wody, która wykorzystuje procesy: uzdatnianie wstępne i jeden stopień odwróconej osmozy (por. rozdział 5, rys. 5.1). Strumień nadawy wynosi 20 m³/h, a stopień odzysku permeatu wynosi 50%. Uzyskany w wyniku uzdatniania wody geotermalnej koncentrat, w ilości 10 m³/h, o mineralizacji 10,5 g/l, po zmieszaniu z ochłodzona wodą geotermalną (20 m³/h, mineralizacja 4,8 g/l) jest wtłaczany do górotworu.

Wariant K2 (rys. 8.8) – przyjęto skierowanie ochłodzonej wody geotermalnej pochodzącej z instalacji ciepłowniczej w Kleszczowie na instalację uzdatniania obejmującą: uzdatnianie wstępne, nanofiltrację i jeden stopień odwróconej osmozy (por. rozdział 5, rys. 5.2). Strumień wody geotermalnej poddawany uzdatnianiu wynosi, podobnie jak w wariancie K1 – 20 m³/h, a instalacja pozwala na odzysk 50% permeatu i 50% koncentratu. Powstały





Rys. 8.7. Koncepcja technologiczna procesu uzdatniania wody geotermalnej w systemie geotermalnym Zakładu Komunalnego w Kleszczowie – wariant K1

Fig. 8.7. Technological concept for geothermal water treatment process in the Zakład Komunalny w Kleszczowie geothermal system – variant K1



Rys. 8.8. Koncepcja technologiczna procesu uzdatniania wody geotermalnej w systemie geotermalnym Zakładu Komunalnego w Kleszczowie – wariant K2

Fig. 8.8. Technological concept for geothermal water treatment process in the Zakład Komunalny w Kleszczowie geothermal system – variant K2 koncentrat, w ilości 10 m³/h (mineralizacja 9 g/l) mieszany jest z ochłodzona wodą geotermalną (20 m³/h, mineralizacja 4,8 g/l) i wtłaczany do górotworu.

# 8.5. Koncepcja systemu uzdatniania wód dla rejonu Mszczonowa

System geotermalny w Mszczonowie obsługiwany jest przez Geotermię Mazowiecką SA. Proces eksploatacji wody geotermalnej realizowany jest jednootworowo, bez zatłaczania schłodzonej wody do górotworu. W koncepcjach technologicznych przewidziano, iż permeat i koncentrat pozyskane w procesie uzdatniania wody będą stanowić pełnowartościowe produkty wykorzystywane gospodarczo. Opracowano dwa warianty pracy instalacji, zróżnicowane pod względem konfiguracji systemu uzdatniania/zatężania wody.

Wariant M1 (rys. 8.9) – przewidziano, iż instalacja uzdatniania wody obejmuje procesy: uzdatnianie wstępne i jeden stopnień odwróconej osmozy (por. rozdział 5, rys. 5.1). W procesie uzdatniania wody wykorzystywany jest strumień 1 m³/h, spośród 40 m³/h pozyskiwanych zasobów geotermalnych. W wyniku zastosowanej technologii uzyskiwany jest permeat w ilości 0,7 m³/h o mineralizacji 0,06 g/l i koncentrat w ilości 0,3 m³/h o mineralizacji 2,3 g/l.



Rys. 8.9. Koncepcja technologiczna procesu uzdatniania wody geotermalnej w systemie geotermalnym Geotermii Mazowieckiej SA – wariant M1

Fig. 8.9. Technological concept for geothermal water treatment process in Geotermia Mazowiecka SA geothermal system – variant M1

**Wariant M2** (rys. 8.10) – założono, że uzdatnianie wody geotermalnej realizowane jest w instalacji wykorzystującej procesy: uzdatnianie wstępne i nanofiltracja. Podobnie jak w wariancie M1, w procesie uzdatniania wody wykorzystywany jest strumień 1 m³/h, spośród 40 m³/h pozyskiwanych zasobów geotermalnych. W wyniku zastosowanej technologii uzyskiwany jest permeat w ilości 0,8 m³/h o mineralizacji 0,1 g/l i koncentrat w ilości 0,2 m³/h o mineralizacji 1,6 g/l.



Rys. 8.10. Koncepcja technologiczna procesu uzdatniania wody geotermalnej w systemie geotermalnym Geotermii Mazowieckiej SA – wariant M2

Fig. 8.10. Technological concept for geothermal water treatment process in Geotermia Mazowiecka SA geothermal system – variant M2

# 8.6. Wyniki analiz energetycznych, ekonomicznych i ekologicznych

W tabeli 8.1 zestawiono najważniejsze parametry techniczne systemu geotermalnego, efekty ekonomiczne oraz prognozowaną emisję wybranych zanieczyszczeń dla analizowanych wariantów w rozpatrywanych lokalizacjach. Wskazana ilość emitowanych zanieczyszczeń do atmosfery odzwierciedla emisję, jaka powstaje w trakcie wytwarzania energii elektrycznej napędzającej pompy obiegowe układu geotermalnego i instalacji uzdatniania wody.

zanieczyszczeń w skali globalnej (uwzględniająca emisję związaną z wytwarzaniem energii elektrycznej) dla analizowanych wariantów Tabela 8.1. Zestawienie najważniejszych parametrów technologicznych, energetycznych, ekonomicznych oraz prognozowana emisja

Table 8.1. List of the most important technological, energy and economic parameters as well as forecasted emission of pollutants on a global scale (taking into account the emission related to electricity production) for the analysed variants

Lp.	Nazwa wariantu i krótki opis	Bańska Niżna wariant P1a	Bańska Niżna wariant P2a	Bańska Niżna wariant P1b	Bańska Niżna wariant P2b	Uniejów wariant U1	Uniejów wariant U2	Kleszczów wariant K1	Kleszczów wariant K2	Mszczonów wariant M1	Mszczonów wariant M2
-	Strumień wody geotermalnej [m ³ /h]	640	640	640	640	120	120	40	40	40	40
5	Mineralizacja wody geotermalnej [g/l]	2,6	2,6	2,6	2,6	6,3	6,3	4,8	4,8	0,5	0,5
3	Strumień nadawy [m ³ /h]	140	140	140	140	20	20	20	20	1	1
4	Mineralizacja nadawy [g/l]	2,6	2,6	2,6	2,6	6,3	6,3	4,8	4,8	0,5	0,5
ъ	Strumień permeatu [m ³ /h]	70	105	70	105	10	10	10	10	0,7	0,8
6	Mineralizacja permeatu [g/l]	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,4	0,3	0,06	0,1
~	Strumień koncentratu [m ³ /h]	20	35	20	35	10	10	10	10	0,3	0,2
8	Mineralizacja koncentratu [g/l]	4,5	8,5	4,5	8,5	15,5	15,5	10,5	6	2,3	1,6
6	Strumień zatłaczanej wody (koncentrat + woda geotermalna) [m ³ /h]	570	535	500	500	110	110	30	30	0	0
10	Zakładany czas pracy instalacji uzdatniania [dni/rok]	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300
=	Moc elektryczna wytwarzana w turbinie przed uzdatnianiem wstępnym [kW]	11,1	11,1	11,1	11,1	0	0	0	0	0	0

Pozyskanie wód przeznaczonych do spożycia oraz cieczy i substancji balneologicznych...

244

ظ	Nazwa wariantu i krótki opis	Bańska Niżna wariant P1a	Bańska Niżna wariant P2a	Bańska Niżna wariant P1b	Bańska Niżna wariant P2b	Uniejów wariant U1	Uniejów wariant U2	Kleszczów wariant K1	Kleszczów wariant K2	Mszczonów wariant M1	Mszczonów wariant M2	
12	Energia elektryczna wytwarzana w turbinie przed uzdatnianiem wstępnym [MWh/rok]	80	80	80	80	0	0	0	0	0	0	
13	Zapotrzebowanie na moc elektryczną napędową netto [kW]	911,1	840,6	807,4	840,6	131,5	130,7	16,7	20,8	16,6	16,4	
14	Zapotrzebowanie na energię elektryczną napędową netto [MWh/rok]	6560	6052,3	5813,3	6052,3	946,7	941,3	120	149,9	119,2	118,3	
15	llość uzdatnionej wody (sprzedawana) [tys m ³ /rok]	504	756	504	756	72	72	72	72	IJ	5,8	
16	Emisja zanieczyszczeń związana z konsumpcją energii elektrycznej [kg/rok]											
5	<ul> <li>♦ emisja CO₂</li> </ul>	5234880	4829708,8	5234880	4829708,8	755440	751184	95760	119593,6	95121,6	94398,1	
18	<ul> <li>€ emisja SO₂</li> </ul>	9945	9175,2	9945	9175,2	1435,1	1427,1	181,9	227,2	180,7	179,3	
61	♦ emisja NOx	6258,2	5773,9	6258,2	5773,9	903,1	898	114,5	143	113,7	112,9	
50	<ul> <li>♦ emisja CO</li> </ul>	5234880	4829708,8	5234880	4829708,8	755440	751184	95760	119593,6	95121,6	94398,1	
21	<ul> <li>emisja pyłu całkowitego zawieszonego</li> </ul>	406,7	375,2	406,7	375,2	58,7	58,4	7,4	9,3	7,4	7,3	

Tabela 8.1. cd.

Table 8.1. cont.

245

8. Wytyczne technologiczne dla instalacji przemysłowych uzdatniania wód geotermalnych

Tabela 8.1. cd.

Table 8.1. cont.

Mszczonów wariant M2	0,45	5	2000	150	5000	53	6	60
Mszczonów wariant M1	0,45	5	2000	150	5000	54	6	61
Kleszczów wariant K2	0,45	5	40000	2500	15000	67	100	122
Kleszczów wariant K1	0,45	5	40000	2000	15000	54	80	109
Uniejów wariant U2	0,45	5	40000	2500	15000	424	100	479
Uniejów wariant U1	0,45	5	40000	2500	15000	426	100	481
Bańska Niżna wariant P2b	0,45	5	400000	15000	50000	2724	600	3174
Bańska Niżna wariant P1b	0,45	5	50000	17000	50000	2952	680	3166
Bańska Niżna wariant P2a	0,45	5	400000	15000	50000	2724	600	3174
Bańska Niżna wariant P1a	0,45	5	50000	17000	50000	2952	680	3502
Nazwa wariantu i krótki opis	Cena zakupu energii elektrycznej netto [zl/kWh]	Cena zbytu uzdatnionej wody netto [zł/m ³ ]	Koszty zakupu odczynników chemicznych do uzdatniania wody netto [zt/rok]	Nakłady inwestycyjne (instalacja uzdatniania) [tys zł]	Koszty serwisowania instalacji uzdatniania wody netto [zl/rok]	Koszty zakupu energii elektrycznej netto [tys zl/rok]	Roczne koszty stałe związane z obsługą instalacji uzdatniania wody [tys. zl/rok]	Roczne koszty zmienne związane z obsługą instalacji uzdatniania wody [tys. zł/rok]
Lp.	22	23	24	25	26	27	28	29

Pozyskanie wód przeznaczonych do spożycia oraz cieczy i substancji balneologicznych...

246

Lp.	Nazwa wariantu i krótki opis	Bańska Niżna wariant P1a	Bańska Niżna wariant P2a	Bańska Niżna wariant P1b	Bańska Niżna wariant P2b	Uniejów wariant U1	Uniejów wariant U2	Kleszczów wariant K1	Kleszczów wariant K2	Mszczonów wariant M1	Mszczonów wariant M2
30	Roczne koszty całkowite związane z obsługą instalacji uzdatniania wody (Kc) [tys. zł/rok]	4182	3774	3846	3774	581	579	189	222	67	66
31	Koszt uzyskania uzdatnionej wody (uwzględnia: nakłady inwestycyjne, serwisowanie, zakup odczynników chemicznych i energii elektrycznej) [zł/m ³ ]	2,87	1,59	2,87	1,59	2,62	2,59	2,07	2,54	1,92	1,87
32	Roczne przychody z tytułu sprzedaży wody (Prz) [tys. zł/rok]	2520	3780	5040	3780	360	360	360	360	36	36
33	Roczna różnica między kosztami i przychodami dla instalacji uzdatniania (Kc–Prz, jeżeli <0 to osiągany jest zysk) [tys. zł/rok]	-1662	ى	1194	و	-221	-219	171	138	-31	-30

Tabela 8.1. cd. Table 8.1. cont.

8. Wytyczne technologiczne dla instalacji przemysłowych uzdatniania wód geotermalnych

Mszczonów wariant M2		0	0	0		93632	177,9
Mszczonów wariant M1		0	0	0		93632	177,9
Kleszczów wariant K2		40	12,6	91		72352	137,5
Kleszczów wariant K1		40	12,6	91		72352	137,5
Uniejów wariant U2		120	126,7	912		727776	1382,6
Uniejów wariant U1		120	126,7	912		727776	1382,6
Bańska Niżna wariant P2b		500	740,7	5333		4256000	8085,3
Bańska Niżna wariant P1b		500	844,4	6080		4851840	9217,3
Bańska Niżna wariant P2a		640	948,1	6827		5447680	10349,2
Bańska Niżna wariant P1a		640	948,1	6827		5447680	10349,2
Nazwa wariantu i krótki opis	Zestawienie porównawcze dla wariantu odniesienia (bez instalacji uzdatniania wód, strumień eksploatowany = zatłaczanemu (poza wariantem M1 i M2)	Strumień zatłaczanej wody (wariant odniesienia) [m ³ /h]	Zapotrzebowanie na moc elektryczną napędową netto (wariant odniesienia) [kW]	Zapotrzebowanie na energię elektryczną napędową netto (wariant odniesienia) [MWh/rok]	Emisja zanieczyszczeń związana z konsumpcją energii elektrycznej w wa- riancie odniesienia [kg/rok]	<ul> <li>emisja CO₂</li> </ul>	<ul> <li>              € emisja SO₂ </li> </ul>
Lp.	34	35	36	37	38	39	40

Tabela 8.1. cd.

Table 8.1. cont.

248

Pozyskanie wód przeznaczonych do spożycia oraz cieczy i substancji balneologicznych...

Tabela 8.1. cd.

Table 8.1. cont.

പ്	Nazwa wariantu i krótki opis	Bańska Niżna wariant P1a	Bańska Niżna wariant P2a	Bańska Niżna wariant P1b	Bańska Niżna wariant P2b	Uniejów wariant U1	Uniejów wariant U2	Kleszczów wariant K1	Kleszczów wariant K2	Mszczonów wariant M1	Mszczonów wariant M2
	<ul> <li>emisja NO_x</li> </ul>	6512,6	6512,6	5800,3	5088	870	870	86,5	86,5	111,9	111,9
5	<ul> <li>emisja CO</li> </ul>	5447680	5447680	4851840	4256000	727776	727776	72352	72352	93632	93632
ς;	<ul> <li>emisja pyłu całkowitego zawieszonego</li> </ul>	423,3	423,3	377	330,7	56,5	56,5	5,6	5,6	7,3	7,3
4	Koszty zakupu energii elektrycznej netto w wariancie odniesienia (Kne0) [tys. zł/rok]	3072	3072	2736	2400	410	410	41	41	53	53
L.	Bilans kosztów [Kne0-(Kc-Prz)] [tys. zł/rok]	1410	3078	3930	2406	189	192	212	178	22	23
9	Prosty czas zwrotu instalacji uzdatniania [lat]	12	IJ	4	9	13	13	6	14	7	7

8. Wytyczne technologiczne dla instalacji przemysłowych uzdatniania wód geotermalnych

Jest to zatem emisja globalna, wynikająca z zapotrzebowania na moc i energię. Do obliczeń wykorzystano wskaźniki zestawione w raportach KOBiZE (2017). Szacunki emisji zanieczyszczeń obejmowały również pracę pomp geotermalnych (eksploatacyjnych i chłonnych) ponieważ instalacja uzdatniania, poprzez redukcję strumienia zatłaczanej wody, w niektórych wariantach może mieć wpływ na moc i energię zużywaną przez wskazane urządzenia.

Dla każdego z analizowanych wariantów określono parametry pracy instalacji, według wariantów przedstawionych w rozdziałach 8.2–8.5 oraz w wariancie bazowym – odniesienia, tj. przy pracy systemu geotermalnego bez instalacji uzdatniania wody (wiersze 34–44, tab. 8.1). Na potrzeby obliczeń założono cenę zakupu energii elektrycznej z sieci, na poziomie 0,45 zł/kWh netto (wiersz 22, tab. 8.1). Przyjęta cena sprzedaży uzdatnionej wody i koncentratu dla wariantów M1 i M2 ustalona została na 5 zł/m³ (wiersz 23, tab. 8.1). Średnią sprawność pomp obiegowych i zatłaczających, przyjęto na poziomie 0,75, a sprawność turbiny wodnej (warianty P1a, P2a, P1b i P2b) określono na 0,7.

W obliczeniach założono, że instalacja uzdatniania wody pracuje 300 dni w roku z mocą nominalną (wiersz 10, tab. 8.1).

Na rysunku. 8.11 zaprezentowano charakteryzujące poszczególne warianty: strumienie eksploatowanej wody geotermalnej, nadawy (wody pobieranej do uzdatniania), permeatu, koncentratu oraz strumienia wody zatłaczanej do górotworu (poza wariantem M1 i M2).



Rys. 8.11. Strumienie płynów (m³/h) (wody geotermalnej, nadawy, koncentratu, pemeatu i zatłaczanej wody) charakteryzujące poszczególne warianty

Fig. 8.11. Streams of fluids (m³/h) (geothermal water, feed water, concentrate, permeate and injected water) characterizing particular variants

Największy strumień wód, możliwy do zagospodarowania w instalacji uzdatniania wód, jest dostępny w Geotermii Podhalańskiej SA. Ten system geotermalny należy też do największych w Europie (por. rozdział 1). Wody geotermalne, o niskiej mineralizacji, około 2,6 g/l, umożliwiają wytwarzanie permatu o mineralizacji około 0,1 g/l i koncentratu którego mineralizacja, w zależności od wariantu zastosowanego procesu uzdatniania wód może oscylować w zakresie od 4,5 do 8,5 g/l. Najmniejszy strumień wody przewidziany do zagospodarowania w instalacji uzdatniania/zatężania wód przyjęto dla systemu geotermalnego Mszczonowa. Powyższe wynika z niskiej mineralizacji wody i założenia, iż przedsiębiorca wykorzysta nadwyżkę ochłodzonej wody celem wytwarzania koncentratów wód przydatnych w celach spożywczych lub w kosmetologii (por. rozdział 6). Na rysunku 8.12 przedstawiono porównanie mineralizacji strumienia płynów charakteryzujących analizowane warianty: wody geotermalnej, nadawy, permeatu i koncentratu. Powyższe dane korespondują z wynikami eksperymentów uzdatniania wód zrealizowanych w skali laboratoryjnej i pilotowej (por. rozdział 3–6).

Analizując kwestie energetyczne związane z wdrożeniem rozpatrywanych rozwiązań na skalę przemysłową (rys. 8.13, tab. 8.1), można zauważyć, że największą energochłonnością charakteryzuje się rozwiązanie wariantowe P1a, co wynika wprost z przyjętego rozwiązania technologicznego, w tym kwestii utylizacji strumienia koncentratu poprzez zatłaczanie go wraz z wodą geotermalną do górotworu. Skala przedsięwzięcia oraz wielkość zapotrzebowania na moc i energię przekładają się w tym przypadku bezpośrednio na roczne koszty obsługi instalacji uzdatniania wody (koszty stałe i zmienne) (rys. 8.14).



Rys. 8.12. Mineralizacja strumieni wody geotermalnej, nadawy, permeatu i koncentratu

Fig. 8.12. Mineralization of geothermal water streams, feed water, permeate and concentrate



Pozyskanie wód przeznaczonych do spożycia oraz cieczy i substancji balneologicznych...

Zapotrzebowanie na moc elektryczną napędową netto [kW]

Zapotrzebowanie na energię elektryczną napędową netto [MWh/rok]

Ilość uzdatnionej wody (sprzedawana) [tys m³/rok]

Rys. 8.13. Wartości zapotrzebowania netto na moc i energię elektryczną oraz wskazanie ilości uzdatnionej wody przeznaczonej do sprzedaży

Fig. 8.13. The values of net demand for power and electricity and the indication of the quantity of treated water intended for sale

Roczne koszty stałe związane z obsługą instalacji uzdatniania wody [tys zł/rok]



Fig. 8.14. Annual total costs of installation service [thousand PLN/year]
8. Wytyczne technologiczne dla instalacji przemysłowych uzdatniania wód geotermalnych

Oszacowane wskaźniki techniczno-ekonomiczne dla rozpatrywanych wariantów przedstawiono na rysunku 8.15. Obrazują one porównanie kosztów (netto) wytworzenia uzdatnionej wody oraz wskazują prosty czas zwrotu nakładów inwestycyjnych poniesionych na wytworzenie instalacji uzdatniana wody. W ocenie czasu zwrotu inwestycji uwzględniono aktualne koszty pozyskania i zatłaczania wody geotermalnej do górotworu (poza wariantami M1 i M2). Z przedstawionych analiz wynika, że we wszystkich analizowanych wariantach koszt jednostkowy pozyskania wody przeznaczonej do spożycia i na cele gospodarcze/ /technologiczne jest niższy od zakładanej ceny sprzedaży wody. Koszt uzyskania uzdatnionej wody waha się od 1,59 zł/m3 w wariancie P2a do 2,87 zł/m3 w wariancie P1a. Na wysokość kosztów wytworzenia wody uzdatnionej istotny wpływ ma skala przedsięwzięcia oraz sposób utylizacji koncentratu. Zależnie od poziomu wymaganych nakładów inwestycyjnych na instalacje uzdatniania wody oraz aktualnych kosztów pozyskania i utylizacji wody geotermalnej warianty różnią się również w zakresie prostego czasu zwrotu nakładów inwestycyjnych. Dzięki przychodom, ze sprzedaży wody uzdatnionej czas zwrotu inwestycji wykazuje efekt dodatni lub względnie umiarkowany. Najkrótszy czas zwrotu osiągnięto dla instalacji uzdatniania wody geotermalnej w wariancie P1b (4 lata). Rozwiązania te zakładają uzdatnianie wody geotermalnej z wykorzystaniem technologii przedstawionej na rysunku 8.3, obejmującej uzdatnianie wstępne, nanofiltrację i dwa stopnie odwróconej osmozy. I co istotne, przemysłowe zagospodarowanie pozyskanego koncentratu. Najdłuższym czasem zwrotu nakładów inwestycyjnych cechuje się rozwiązanie w wariancie K2 (14 lat), z uwagi na specyfikę warunków hydrotermalnych i technicznych.



(uwzgiędnia: nakrady inwestycyjne, serwisowanie, zakup odczynnikow cnemicznych i energii elektrycznej) [zł, Prosty czas zwrotu instalacji uzdatniania [lat]

Rys. 8.15. Wskaźniki techniczno-ekonomiczne opisujące efekty działania instalacji

Fig. 8.15. Technical and economic indicators describing the effects of the installation

Należy zaznaczyć, że przedstawione warianty i oszacowane parametry pracy instalacji maja charakter orientacyjny. Wartość rozpatrywanych parametrów i wskaźników może się zmieniać w zależności od wielu czynników technologicznych, kosztów sprzedaży wytworzonych produktów oraz rocznych kosztów obsługi instalacji. Ostateczna opłacalność inwestycji jest silnie uzależniona od możliwości zbytu permeatu i koncentratu.

Przeprowadzone analizy w zakresie prognozowanej emisji zanieczyszczeń do atmosfery, w zakresie kluczowych polutantów:  $CO_2$ ,  $SO_2$ ,  $NO_x$ , CO i pyłu całkowitego dla wariantu odniesienia (bez instalacji uzdatniania wód) i omawianych wariantów technologicznych wykazały, każdorazowo wyższą emisję zanieczyszczeń w wariantach podstawowych. Wynika to bezpośrednio z wyższej konsumpcji energii elektrycznej napędowej netto, niezbędnej na potrzeby zatłaczania wód geotermalnych do górotworu. Zastosowanie instalacji uzdatniania wód pozwala bowiem na zmniejszenie strumienia wód wtłaczanych do złoża, co bezpośrednio przekłada się na obniżenie potrzeb energetycznych dla pomp stosowanych w systemie chłonnym otworów geotermalnych.

## 8.7. Podsumowanie

Przedstawione w pracy wyniki badań i analiz pokazały, iż wykorzystanie odpadowych, uzdatnionych wód geotermalnych może stanowić w określonych przypadkach alternatywę umożliwiająca zaspokojenie lokalnych potrzeb. Uzyskana drogą odsalania woda (permeat) może być wykorzystywana w gospodarce: jako woda przeznaczona do spożycia, woda technologiczna i przemysłowa. Koncentrat (retentat) natomiast, może stanowić użyteczny produkt wykorzystywany w balneologii, rekreacji i kosmetologii. Wdrożenie procesów uzdatniania wód w konkretnej lokalizacji, z pewnością będzie wiązało się z koniecznością poniesienia kosztów, o których zdecydują takie czynniki jak: właściwości fizykochemiczne wody geotermalnej, wielkość instalacji odsalania wód, lokalizacja tej instalacji, możliwość wykorzystania w celach balneologicznych/leczniczych koncentratu, jakość i kwalifikacje siły roboczej, koszty i rodzaj zastosowanej energii oraz rodzaj zastosowanej technologii. Ten efekt może kształtować się różnie, w zależności od lokalnych uwarunkowań gospodarczo-środowiskowych, ale również efektów wynikajacych z optymalizacji rozwiazań technologicznych. Na uwage zasługuje fakt, iż membranowe procesy odsalania wód, jak również systemy hybrydowe, wykorzystywane są na szeroką skalę do produkcji wód przeznaczonych do spożycia i na cele gospodarcze w wielu regionach świata, co potwierdza ich wysoką sprawność i efektywność.

Opracowane i przedstawione koncepcje technologiczne wdrożenia procesów uzdatniania wód w istniejących zakładach geotermalnych, wskazują na możliwość osiągnięcia pozytywnych efektów ekonomicznych i środowiskowych. Wartością dodaną przedstawionych rozwiązań jest również możliwość poszerzenia zakresu świadczonych usług na bazie wody geotermalnej lub wytwarzanych nowych, innowacyjnych produktów. Warto zaznaczyć, iż wody geotermalne to źródło czystej energii, a równocześnie cenny produkt o walorach leczniczych, balneologicznych i rekreacyjnych. Warto więc wykorzystywać go w sposób racjonalny zarówno w sensie energetycznym, gospodarczym i ekologicznym.

## Literatura

- KOBIZE 2015 Krajowy Ośrodek Bilansowania i Zarządzania Emisjami (KOBIZE). Wskaźniki emisyjności CO₂, SO₂, NOX, CO i TPS dla energii elektrycznej na podstawie informacji zawartych w Krajowej bazie o emisjach gazów cieplarnianych i substancji za rok 2015. Instytut Ochrony Środowiska – Państwowy Instytut Badawczy. Warszawa 2017.
- Pajak L., Tomaszewska B., 2018 Reinjection of cooled water into a reservoir (W:) Geothermal Water Management / eds. Jochen Bundschuh, Barbara Tomaszewska. CRC Press. Taylor & Francis Group, (Sustainable Water Developments: Resources, Management, Treatment, Efficiency and Reuse); ISSN 2373-7506; vol. 6. ISBN: 978-1-138-02721-3; e-ISBN: 978-1-315-73497-2, s. 31–40.
- Tomaszewska B., Pająk L., 2012 Geothermal water resources management economic aspects of their treatment. Gospodarka Surowcami Mineralnymi Mineral Resources Management 4, s. 59–70
- Tomaszewska B., Pająk L., 2013 Zagospodarowanie schłodzonych i odsolonych wód termalnych w podhalańskiej sieci ciepłowniczej/Cooled and desalinated thermal water utilization in the Podhale Heating System. Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management 29(1), s. 127–139.
- Tomaszewska B., Pająk L., Bodzek M., 2014 Application of a hybrid UF-RO process to geothermal water desalination. Concentrate disposal and costs analysis. Archives of Environmental Protection 40(3), s. 137–151.
- Tomaszewska B., Pająk L., Bundschuh J., Bujakowski W., 2018 Low-enthalpy geothermal energy as a source of energy and integrated freshwater production in inland areas: Technological and economic feasibility. Desalination 435, s. 35–44.
- Tomaszewska B., Pająk L., Hołojuch G., 2017 Energy and environmental analysis of disposing of concentrate by injecting it back into the deep geological formation. Desalination and Water Treatment 69, s. 316–321.