



INSTYTUT GOSPODARKI
SUROWCAMI MINERALNYMI I ENERGIA
POLSKIEJ AKADEMII NAUK

ISSN 1895-6823

Magdalena Tyszer

EFEKTYWNE I WIELOWARIANTOWE
WYKORZYSTANIE KONCENTRATÓW
WÓD TERMALNYCH POZYSKANYCH
W PROCESACH MEMBRANOWYCH

STUDIA
ROZPRAWY
MONOGRAFIE

223

INSTYTUT GOSPODARKI SUROWCAMI MINERALNYMI I ENERGIA
POLSKIEJ AKADEMII NAUK — KRAKÓW

STUDIA, ROZPRAWY, MONOGRAFIE **223**

Magdalena Tyszer

EFEKTYWNE I WIELOWARIANTOWE WYKORZYSTANIE
KONCENTRATÓW WÓD TERMALNYCH
POZYSKANYCH W PROCESACH MEMBRANOWYCH

WYDAWNICTWO INSTYTUTU GOSPODARKI SUROWCAMI MINERALNYMI
I ENERGIA PAN • KRAKÓW • 2025

KOMITET REDAKCYJNY

dr hab. inż. Magdalena Wdowin, profesor instytutu (redaktor naczelny serii)
dr inż. Emil Hanc (sekretarz redakcji)
prof. dr hab. inż. Krzysztof Galos
dr hab. inż. Beata Kępińska, profesor instytutu
prof. dr hab. inż. Zenon Pilecki

RECENZENCI

dr hab. inż. Irena Korus, prof. PŚ, Politechnika Śląska
dr hab. inż. Agnieszka Operacz, prof. URK, Uniwersytet Rolniczy w Krakowie

dr inż. Magdalena Tyszer
Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią Polskiej Akademii Nauk

ADRES REDAKCJI

31-261 Kraków, ul. Józefa Wybickiego 7A
tel. 12-632-33-00, fax 12-632-35-24

Redaktor wydawnictwa: Małgorzata Olszewska
Redaktor techniczny: Barbara Sudoł

© Copyright by Autor Magdalena Tyszer
© Copyright by Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN – Wydawnictwo

Printed in Poland
Kraków 2025

ISSN 1895-6823
ISBN 978-83-67606-76-9
eISBN 978-83-67606-77-6

Spis treści

1. Wprowadzenie	5
2. Ogólna charakterystyka i główne kierunki wykorzystania wód termalnych w Polsce	9
3. Charakterystyka ujęć wód termalnych wytypowanych do prac badawczych	13
4. Membranowe procesy odsalania wód	17
4.1. Podział procesów membranowych	17
4.2. Nanofiltracja	19
4.3. Odwrócona osmoza	21
4.4. Problem foulingu i skalingu membran	24
5. Koncentrat/retentat	27
5.1. Konwencjonalne zagospodarowanie koncentratu	27
5.2. Rozważane kierunki zagospodarowania koncentratu wody termalnej	28
6. Metodyka badań	31
6.1. Właściwości fizykochemiczne wód termalnych	31
6.2. Aparatura badawcza	31
6.2.1. System dead-end	32
6.2.2. System cross-flow	32
6.3. Dobór membran	33
6.4. Prognoza agresywności wody i tendencji do wytrącania osadów wtórnych	36
6.4.1. Metoda wzorów empirycznych	36
6.4.2. Metoda modelowania geochemicznego	37
6.5. Dobór antyskalantów	38
6.6. Opis badań	40
6.6.1. Podstawowe założenia	40
6.6.2. Badania z wykorzystaniem systemu dead-end	41
6.6.3. Badania z wykorzystaniem systemu cross-flow	41
6.7. Metodyka oceny efektywności procesu membranowego	41
6.8. Metodyka oceny skalingu membran	43
7. Wyniki badań	45
7.1. Właściwości fizykochemiczne wód termalnych	45
7.2. Dobór membran	47
7.2.1. Prognoza agresywności i tendencji do wytrącania osadów wtórnych metodą wzorów empirycznych	47

7.2.2. Wyniki modelowania geochemicznego	48
7.2.3. Wyniki badań laboratoryjnych	56
7.3. Właściwości fizykochemiczne wód termalnych z dodatkiem antyskalantów	67
7.4. Dobór antyskalantów	70
7.4.1. Prognoza agresywności i tendencji do wytrącania osadów wtórnych metodą wzorów empirycznych dla wody z dodatkiem antyskalantów	70
7.4.2. Wyniki modelowania geochemicznego dla wody z dodatkiem antyskalantów ..	72
7.4.3. Wyniki badań laboratoryjnych dla wody z dodatkiem antyskalantów	80
7.5. Badania laboratoryjne w dwustopniowym układzie odsalania NF-RO	89
7.6. Badania laboratoryjne w jednostopniowym układzie odsalania dla wody termalnej LM-WT	94
7.7. Obrazy SEM-EDS powierzchni membrany po wykonanych badaniach laboratoryjnych	99
7.8. Zoptymalizowane parametry odsalania wód termalnych	106
7.9. Właściwości fizykochemiczne koncentratów	109
8. Kierunki wykorzystania koncentratów wód termalnych	115
8.1. Wprowadzenie	115
8.2. Wykorzystanie koncentratów wód termalnych LM-WT, MM-WT, HM-WT w balneoterapii oraz jako surowca do wyrobów kosmetycznych	122
9. Koncepcje układów technologicznych instalacji dla analizowanych wód termalnych	129
9.1. Koncepcja układu technologicznego instalacji dla wody termalnej LM-WT	129
9.2. Koncepcja układu technologicznego instalacji dla wody termalnej MM-WT oraz HM-WT	129
10. Podsumowanie i wnioski	131
Spis skrótów	135
Literatura	137
Efektywne i wielowariantowe wykorzystanie koncentratów wód termalnych pozyskanych w procesach membranowych – Streszczenie	154
Effective and versatile use of thermal water concentrates obtained through membrane processes – Abstract	155

1. Wprowadzenie

W dobie pogłębiającego się kryzysu energetycznego oraz globalnych zmian klimatycznych i środowiskowych konieczna jest dywersyfikacja źródeł energii z uwzględnieniem energii ze źródeł odnawialnych (OZE). Dodatkowym motorem rozwoju sektora OZE jest polityka energetyczna Unii Europejskiej (UE), zorientowana na ograniczenie emisji gazów cieplarnianych (w tym CO₂) w krajach członkowskich, a także uniezależnienie sektora energetycznego od węgla i ropy. W pakiecie klimatycznym „Fit for 55” (Fit for 55 2023) UE wskazuje, że jej celem jest zmniejszenie emisji gazów cieplarnianych (GHG) o 55% do 2030 roku i osiągnięcie tzw. neutralności klimatycznej do 2050 roku. Pakiet legislacyjny UE zakłada również zmianę dyrektywy unijnej w sprawie energii odnawialnej w celu zwiększenia udziału OZE w miksie energetycznym z 32% do 45% do 2030 roku w ramach planu REPowerEU (REPowerEU 2023). Określa on potrzebę szybszej dywersyfikacji źródeł energii, a także transformacji na czyste źródła energii w celu stopniowego zmniejszania udziału konwencjonalnych źródeł energii, a w związku z tym ograniczenia importu energii z Rosji oraz innych krajów poprzez zwiększanie udziału OZE w sektorze energetycznym, przemyśle, budownictwie oraz transporcie. W związku z planami i celami UE względem krajów członkowskich w ostatnich latach obserwuje się wzrost wykorzystania zasobów wód termalnych, głównie do celów energetycznych.

Równocześnie w ciągu ostatniego stulecia widoczny jest wzrost zapotrzebowania na wodę o wysokiej jakości. Coraz bardziej restrykcyjne standardy prawne, a także aspekty środowiskowe i ekonomiczne prowadzą do poszukiwania nowych form efektywnego i zrównoważonego gospodarowania wodami. Wśród nich, między innymi, można wskazać badania w kierunku efektywnego wykorzystania schłodzonych wód termalnych (Tomaszewska 2011a; Bujakowski i in. 2012; Tomaszewska, Szczepański 2014; Tomaszewska 2015). Zgodnie z ustawą Prawo geologiczne i górnicze wodą termalną jest *woda podziemna, która na wypływie z ujęcia ma temperaturę nie mniejszą niż 20°C* (Dz.U. 2023 poz. 633). Szacuje się, że zapotrzebowanie na wodę przeznaczoną do spożycia na jednego mieszkańca podwoiło się, a pobór wód na ten cel wzrósł sześciokrotnie (Gude 2016). Mniej więcej połowa światowej populacji doświadcza obecnie poważnego niedoboru wody przynajmniej przez część roku (IPCC 2022; UNWWDR 2024a). Zużycie wody słodkiej rośnie o około 1% rocznie, na co wpływają rozwój społeczno-gospodarczy oraz zmiany we wzorcach konsumpcji, w tym diety. Głównymi czynnikami wzrostu zapotrzebowania na wodę są zastosowania przemysłowe (ok. 20%) i domowe (ok. 10%) (UNWWDR 2024b). Pozyskanie wód przeznaczonych

do spożycia lub nawadniania upraw rolnych z innych, alternatywnych źródeł, między innymi z odsalania wód morskich, słonawych, w tym wód termalnych, oraz wód odpadowych (ścieków) (Tomaszewska, Bodzek 2013a; Tomaszewska 2014; Tomaszewska, Szczepański 2014; Tomaszewska red. 2018; Tomaszewska, Dendys 2018; Tomaszewska i in. 2018c), może stać się niezawodnym rozwiązaniem tego problemu i odciążyć obecnie dostępne zasoby słodkiej wody (Hernández i in. 2022; Jarma i in. 2022a).

Znaczącą rolę w tym zakresie mogą odegrać procesy membranowe, zwłaszcza odwrócona osmoza (RO) i nanofiltracja (NF). Są to dobrze znane procesy separacyjne, których siłą napędową jest różnica ciśnień po obu stronach membrany (Bodzek i in. 1997; Narębska red. 1997; Gawroński 2004; Zarzycki 2010; Bodzek, Konieczny 2011). Są coraz częściej stosowanymi technologiami znajdującymi szerokie zastosowanie w uzdatnianiu wód morskich, słonawych (w tym wód termalnych) oraz w oczyszczaniu ścieków (Tomaszewska 2014; Mielczarek i in. 2014; Smol i in. 2014, 2015, 2018; Gude 2016; Bundschuh, Tomaszewska red. 2017; Tomaszewska red. 2018). Mimo że początki technik membranowych sięgają lat 60. XX wieku, dopiero w ostatnich dwóch dekadach badacze podjęli intensywne próby uzdatniania ścieków miejskich oraz wód termalnych do standardów wód przeznaczonych do spożycia lub nawadniania rolniczego (Bujakowski, Tomaszewska 2007; Tomaszewska 2009; Tomaszewska 2011a, 2011b; Tomaszewska, Hołojuch 2011; Öner i in. 2011; Tomaszewska, Bodzek 2013a, 2013b, 2013c; Tagliabue i in. 2014; Bunani i in. 2015; Hacifazlıoğlu i in. 2019; Tomaszewska 2015a; Bodzek, Konieczny 2017; Jarma i in. 2021; Jarma i in. 2022a). W ostatnich latach zauważono, że odsalanie wód słonych i słonawych, w tym schłodzonych w kaskadowym systemie odzysku energii wód termalnych, z wykorzystaniem technik membranowych jest jedną z najbardziej obiecujących metod zagospodarowania wykorzystanych wód (Gallup 2007; Tomaszewska, Szczepański 2014; Tomaszewska i in. 2014; Gude 2016; Jarma i in. 2022b), również na skalę przemysłową (Tomaszewska red. 2018).

Jones i in. (2019) oraz Bundschuh i in. (2021) wskazują, że 69–73% zainstalowanych na świecie zakładów odsalania wód wykorzystuje technologie membranowe (zwłaszcza RO i w mniejszym stopniu NF). Termiczne technologie odsalania stanowią obecnie około 27–31% światowego rynku (Tagliabue i in. 2014; Tomaszewska i in. 2021; Jarma i in. 2022a, 2022c).

Perspektywa zastosowania technik membranowych jest ściśle związana z koniecznością odpowiedniego doboru systemu technologicznego oraz parametrów procesowych. Zastosowanie procesów membranowych, zwłaszcza RO i NF, może zapewnić uzyskanie wysokiej jakości nowych produktów:

- permeatu, czyli wody odsolonej przeznaczonej do spożycia lub do celów przemysłowych (Tomaszewska 2011a; Tomaszewska, Bodzek 2013a; Tomaszewska, Szczepański 2014; Tomaszewska red. 2018; Tyszer i in. 2021);
- koncentratu (retentatu), czyli produktu „ubocznego” odsalania, strumienia zatężonej wody termalnej.

Koncentrat pozyskany w procesach membranowych zawiera podwyższone zawartości oddzielonych cząstek, rozpuszczonych soli usuniętych z nadawy (wody poddanej odsalaniu)

(Tomaszewska, Szczepański 2014; Rioyo i in. 2018; Tomaszewska i in. 2018b; Tyszer, Tomaszewska 2019). Zrównoważone wykorzystanie, zagospodarowanie lub utylizacja koncentratu pozostaje jednym z głównych problemów i ograniczeń tej technologii, zwłaszcza dla instalacji śródlądowych (Greenlee i in. 2010; Tomaszewska 2011a; Tomaszewska, Pająk 2012; Tomaszewska, Szczepański 2014; Tomaszewska red. 2018; Tomaszewska 2018; Rioyo i in. 2018). Możliwość efektywnego i wielowariantowego wykorzystania koncentratów, w tym koncentratów wód termalnych pozyskanych w procesach NF i RO, uzależniona jest od wielu czynników, wśród których można wskazać ich zasolenie, lecz także w niektórych przypadkach obecność składników toksycznych, takich jak fluor, arsen i chrom (Tomaszewska, Bodzek 2013a; Joo, Tansel 2015; Shanmuganathan i in. 2016; Tomasini i in. 2019; Tyszer, Tomaszewska 2019).

W ostatnich latach koncentraty rozpatrywane są również jako produkty użyteczne gospodarczo (Kim 2011), zwłaszcza jako źródła cennych soli lub roztworów mineralnych (Mohammadesmaeili i in. 2010; Macedonio i in. 2013; Rioyo i in. 2018), metali (Jeppesen i in. 2009; Tang i in. 2017; Siekierka i in. 2018) albo jako surowce do produkcji kosmetyków, preparatów leczniczych lub balneoterapeutycznych (Tomaszewska 2014; Tomaszewska, Szczepański 2014; Tomaszewska i in. 2014, 2016a; Kim i in. 2018; Ibanez i in. 2018; Tomaszewska 2018; Tomaszewska red. 2018; Tyszer, Tomaszewska 2019; Tyszer i in. 2021; Jarma i in. 2022b).

Objętość wytwarzanych koncentratów rośnie wykładniczo ze względu na rosnącą globalną zdolność oczyszczania ścieków. Niezwykle istotna jest więc optymalizacja procesów odsalania wód i jednocześnie wskazanie zrównoważonych sposobów postępowania z koncentratem, w tym minimalizacji jego strumienia (Morillo i in. 2014; Zhang, Liu 2021; Jarma i in. 2022b).

Celem niniejszej pracy była analiza możliwości efektywnego i wielowariantowego wykorzystania koncentratów wód termalnych jako nowych, użytecznych produktów. W tym celu przeprowadzono szczegółowe rozpoznanie wpływu parametrów procesowych, odgrywających kluczową rolę przy wykorzystaniu membranowych technik odsalania wód, uwzględniając zróżnicowane właściwości fizykochemiczne wód termalnych. Metoda pozyskania koncentratu ma determinujący wpływ na jego jakość, a tym samym możliwość dalszego wykorzystania.

Badania wykonywane były w kilku etapach. Pierwszy obejmował studium literaturowe, a także wytypowanie wód oraz membran i antyskalantów do badań laboratoryjnych. W drugim etapie prac zrealizowano badania w kierunku technicznej optymalizacji parametrów procesowych odsalania wód z wykorzystaniem NF i RO. Obejmowały one wyprzedzające badania modelowe w kierunku oceny tendencji do wytrącania osadów wtórnych z wód termalnych z trzech ujęć geotermalnych bez dodatku antyskalantów oraz z takim dodatkiem, a także badania laboratoryjne doboru membran i antyskalantów. Kolejny etap obejmował szczegółową analizę właściwości fizykochemicznych koncentratów (uzyskanych przy zoptymalizowanych parametrach procesowych) pod kątem możliwości ich dalszego zastosowania, zwłaszcza jako produktów balneoterapeutycznych i/lub leczniczych. Kierunki te zostały rozpoznane jako najbardziej perspektywiczne ze względu na właściwości fizykochemiczne

badanych wód termalnych, a w związku z tym również potencjalnie ich koncentratów. Odśalanie/zatężenie wód termalnych pozwala na skoncentrowanie w retentatach składników swoistych, np. kwasu metakrzemowego, co ma szczególnie istotne znaczenie w aspekcie ich wykorzystania w basenach kąpielowych czy zabiegach balneoterapeutycznych i leczniczych, a przede wszystkim przy wykorzystaniu koncentratów w kuracjach domowych, które umożliwiają przedłużenie kuracji stosowanych w ośrodkach spa lub leczniczych.

Badania zostały zrealizowane w ramach Projektu Badań Stosowanych (Projekt Nr 245079) pt. *Pozyskiwanie wód pitnych oraz cieczy i substancji balneologicznych w procesie uzdatniania schłodzonych wód termalnych*, finansowanego ze środków Narodowego Centrum Badań i Rozwoju (Umowa Nr PBS3/A2/18/2015 na lata 2014-2017), pod kierownictwem Pani prof. dr hab. inż. Barbary Tomaszewskiej, oraz częściowo z grantu dziekańskiego nr 15.11.140.002 Wydziału Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie.

2. Ogólna charakterystyka i główne kierunki wykorzystania wód termalnych w Polsce

W Polsce wody termalne wykorzystywane są głównie w ciepłownictwie sieciowym, lecznictwie oraz rekreacji (Górecki i in. 2015; Kępińska 2021). Są to wody o mineralizacji od poniżej 1 g/dm³ do ponad 150 g/dm³. Tomaszewska i Szczepański (2014), bazując na powszechnie stosowanej w hydrogeologii klasyfikacji wód, wyodrębnili cztery grupy, przedstawiając ich charakterystykę hydrogeochemiczną:

- solanki – wody wysokozmineralizowane (30–200 g/dm³);
- wody słone – wody średniozmineralizowane (10–30 g/dm³);
- wody słonawe – wody niskozmineralizowane (1–10 g/dm³);
- wody słodkie o mineralizacji <1 g/dm³.

Solanki – wody wysokozmineralizowane (30–200 g/dm³)

Wody wysokozmineralizowane są wodami typu Cl-Na (wg klasyfikacji Szczukariewa-Prickłońskiego), często zawierającymi podwyższone stężenia jonów głównych i mikroelementów, w tym I⁻ i F⁻, Fe²⁺ oraz radonu (Rn).

Pięć krajowych ciepłowni geotermalnych w Stargardzie, Pyrzycach, Toruniu, Kole oraz w Koninie wykorzystuje solanki w ciepłownictwie sieciowym. Planowane jest uruchomienie co najmniej jednej nowej ciepłowni geotermalnej (w Turku) oraz kilku ośrodków rekreacyjnych (m.in. w Jachrance, Celejowie czy Fromborku) (Kępińska 2021). Ponadto wody wysokozmineralizowane wykorzystywane są do celów rekreacyjnych, uzdrowiskowych, balneoterapeutycznych (Tarnowo Podgórne, Konstancin-Jeziorna, Ciechocinek, Ustroń, Ustka, Marusza – gmina Grudziądz, a także Skierniewice, Dziwnówek, Celejów, Jachranka, Frombork – obszary ochrony uzdrowiskowej), w tężni solankowej (Konstancin-Jeziorna), do produkcji kosmetyków (m.in. Ciechocinek, Ustroń), a także w przetwórstwie spożywczym (Pyrzyce). Wody takie ujęto również w miejscowościach Głębockie Pierwsze oraz Zawadka. Temperatura solanek na wypływie wynosi od 20°C do ponad 92°C (Bujakowski i in. 2005, 2009; Kępińska, Bujakowski red. 2011; Bielec, Operacz 2020; Kępińska 2021; Kępińska, Hajto 2023; Bank Wód Mineralnych 2024).

Wody słone – wody średniozmineralizowane (10–30 g/dm³)

W Polsce wody średniozmineralizowane zalicza się do typu Cl-Na, Cl-HCO₃-Na, Cl-SO₄-Na lub Cl-Na-Ca. Często zawierają one podwyższone stężenia I⁻ i F⁻, Fe²⁺.

Wody słone wykorzystywane są przede wszystkim w celach leczniczych, balneoterapeutycznych, rekreacyjnych (Rabka-Zdrój, Iwonicz-Zdrój, Busko-Zdrój, Lidzbark Warmiński – obszar ochrony uzdrowiskowej, Poznań, Inowrocław, Niedźwiedź), do zasilania tężni, wytwarzania soli, produktów zdrojowych oraz kosmetyków (Rabka-Zdrój, Iwonicz-Zdrój – Iwonicza sól jodowo-bromowa, Inowrocław). Wykorzystywane są również w hodowli łososia jurajskiego (Dreżewo) oraz w indywidualnej, geotermalnej instalacji grzewczej (Cudzynowice – obszar ochrony uzdrowiskowej). Temperatura średniozmineralizowanych wód termalnych na wypływie z ujęcia zawiera się w zakresie od 21°C do ponad 42°C (Kępińska 2021; Kępińska, Hajto 2023; Bank Wód Mineralnych 2024).

Wody słonawe – wody niskozmineralizowane (1–10 g/dm³)

Wody termalne niskozmineralizowane w Polsce są wodami typu: SO₄-Cl-Na-Ca, SO₄-Ca-Na, Cl-Na, SO₄-HCO₃-Cl-Na, HCO₃-Na-Ca-Mg, które często zawierają podwyższone stężenia S²⁻, F⁻ i Fe²⁺.

Trzy ciepłownie geotermalne w Polsce – w Bańskiej Niżnej, Uniejowie i w Sieradzu – wykorzystują słonawe wody termalne w ciepłownictwie sieciowym. Ponadto wody te wykorzystywane są w celach balneoterapeutycznych, leczniczych (Duszniki-Zdrój, Gołdap, Uniejów), rekreacyjnych (Bańska Niżna, Białka Tatrzańska, Bukowina Tatrzańska, Chochołów, Uniejów), do ogrzewania murawy boiska piłkarskiego i ścieżek spacerowych (Uniejów), do produkcji kosmetyków (Uniejów) oraz ciekłego CO₂ (Duszniki-Zdrój), jako ciepła woda użytkowa (c.w.u.) w obiektach mieszkalnych (Uniejów), a także w indywidualnej, geotermalnej instalacji grzewczej (Kleszczów) oraz do suszenia drewna (Bańska Niżna). Wody słonawe ujęte zostały również odwiertem wykonanym w Poroninie. Temperatura wód niskozmineralizowanych na wypływie wynosi od 22°C do ponad 89°C (Kaczmarek, Smętkiewicz 2013; Kępińska 2021; Kępińska, Hajto 2023; Bank Wód Mineralnych 2024).

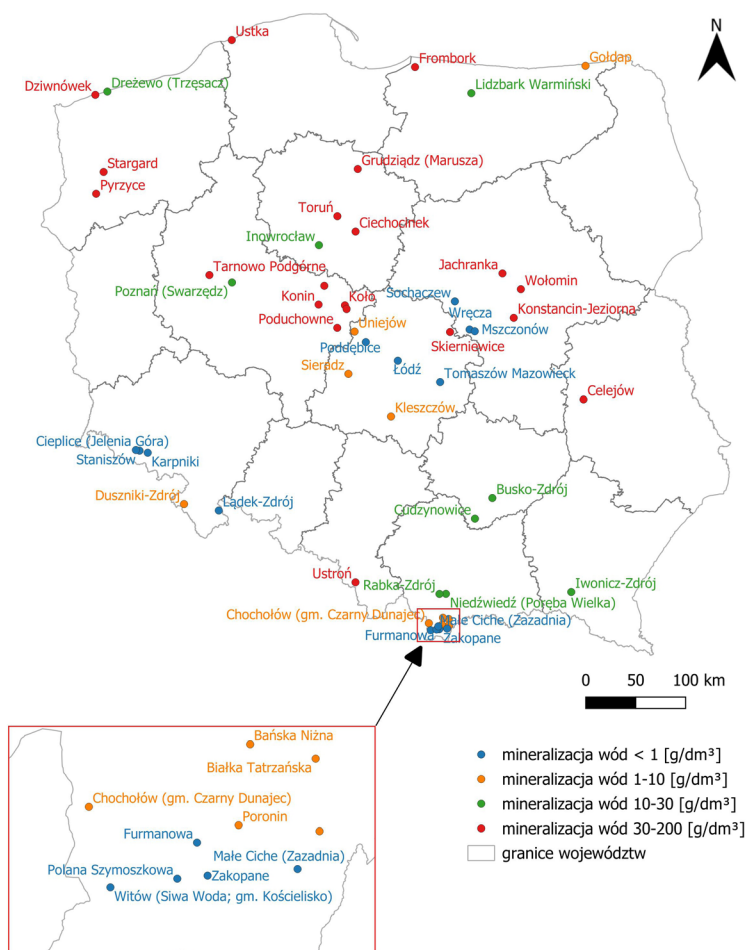
Wody słodkie o mineralizacji <1 g/dm³

Słodkie wody termalne są wodami typu: HCO₃-Ca-Na, HCO₃-Cl-Na-Ca, HCO₃-Na, HCO₃-SO₄-Na, SO₄-HCO₃-Cl-Na, Cl-HCO₃-Ca-Na, HCO₃-Cl-Ca-Mg-Na, HCO₃-SO₄-Mg-Ca-Na, HCO₃-SO₄-Ca-Mg oraz HCO₃-SO₄-Ca-Mg-Na. Często zawierają podwyższone stężenia F⁻, Rn i S²⁻.

Ciepłownie geotermalne w Mszczonowie oraz Poddębicach wykorzystują słodkie wody termalne w ciepłownictwie sieciowym. Ponadto w Polsce wody o mineralizacji mniejszej niż 1 g/dm³ wykorzystywane są w celach balneoterapeutycznych, rekreacyjnych (Cieplice Śląskie-Zdrój – część miasta Jelenia Góra, Łądek-Zdrój, Mszczonów, Poddębice, Polana Szymoszkowa, Wręcza, Zakopane), w indywidualnych, geotermalnych instalacjach grzewczych (Karpniki, Cieplice Śląskie-Zdrój – część miasta Jelenia Góra, Wręcza), do zasilania miejskich sieci wodociągowych (Mszczonów), zaopatrzenia w wody przeznaczone do spożycia (Mszczonów, Małe Ciche, Poddębice), w celu podgrzewania parkingu przy ośrodku rekreacyjnym (Witów – Siwa Woda, gm. Kościelisko), w pilotażowej hodowli alg (Poddębice), a także do wytwarzania produktów zdrojowych, kosmetyków (Cieplice Śląskie-Zdrój – część

miasta Jelenia Góra, Łądek-Zdrój, Poddębice). Słodkie wody termalne ujęto również w Sochaczewie, Tomaszowie Mazowieckim, Stanisławowie, Furmanowej oraz Łodzi. Temperatura wód słodkich na wypływie zawiera się w zakresie od 20°C do 87°C (Tomaszewska i in. 2016b; Bujakowski i in. 2017; Kępińska 2021; Kępińska, Hajto 2023; Bank Wód Mineralnych 2024).

Na rysunku 2.1 przedstawiono zakres zmienności mineralizacji wód termalnych ujętych otworami wiertniczymi, zgodnie z podziałem przedstawionym przez Tomaszewską i Szczepańskiego (2014). Większość wód termalnych wykorzystywanych jest w Polsce kaskadowo, w więcej niż jednym celu, zgodnie z diagramem przedstawionym przez Lindala (Lindal 1973). Diagram ten prezentuje w sposób graficzny zakres możliwości wykorzystania energii geotermalnej i wód termalnych w oparciu o wartość ich temperatury.



Rys. 2.1. Zakres zmienności mineralizacji wód termalnych ujętych otworami wiertniczymi w Polsce (na podstawie Tomaszewska, Szczepański 2014; Kępińska 2021; Bank Wód Mineralnych 2024)

Fig. 2.1. The range of mineralization variability of thermal waters exploited by boreholes in Poland

3. Charakterystyka ujęć wód termalnych wytypowanych do prac badawczych

Dążąc do oceny możliwości wykorzystania koncentratów wód termalnych, do badań laboratoryjnych wytypowano wody z trzech ujęć geotermalnych, które charakteryzują się zróżnicowanymi właściwościami fizykochemicznymi (rys. 2.1):

- Mszczonów IG-1 – eksploatowany przez Geotermię Mazowiecką S.A. w Mszczonowie – woda z ujęcia w dalszej części pracy oznaczona jest jako LM-WT (pol. niskozmineralizowana woda termalna);
- Bańska PGP-1 – ujęcie należące do PEC Geotermii Podhalańskiej S.A. w Szaflarach – woda z ujęcia w dalszej części pracy oznaczona jest jako MM-WT (pol. średniozmineralizowana woda termalna);
- Uniejów PIG/AGH-2 – ujęcie należące do Geotermii Uniejów Sp. z o.o. – woda z ujęcia w dalszej części pracy oznaczona jest jako HM-WT (pol. wysokozmineralizowana woda termalna).

Oznaczenia LM-WT, MM-WT oraz HM-WT (pol. nisko-, średnio- oraz wysokozmineralizowana woda termalna) zostały wprowadzone jedynie w celu rozróżnienia wód termalnych i nie są zgodne z klasyfikacją opisaną wcześniej w rozdziale 2.

Odwiert Mszczonów IG-1 został wykonany w Mszczonowie w 1977 roku do głębokości 4119 m p.p.t. w celach poszukiwania ropy i gazu (Bujakowski i in. 2017). W latach 1996–1999 poddany został przez zespół Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN kompleksowej rekonstrukcji w kierunku przystosowania do eksploatacji wody termalnej. Był to pierwszy w Polsce przypadek rekonstrukcji dla potrzeb geotermii odwiertu, który wcześniej wykonany został w innym celu (Bujakowski 2000; Bujakowski 2001, 2015; Bujakowski i in. 2017). Ze względu na korzystne uwarunkowania hydrogeotermalne zdecydowano, że wody eksploatowane będą z kompleksu zbiornikowego wód termalnych kredy dolnej z głębokości 1602–1714 m p.p.t. (perforacja w przedziale 1602–1645,5 oraz 1663,5–1714,0 m). Tworzą go utwory piaszczysto-mułowcowe (alb środkowy i barrem) (Barbacki i in. 2000; Bujakowski i in. 2004; Bielec, Balcer 2015; Bujakowski 2015a, 2015b; Tomaszewska 2015b; Bujakowski i in. 2017). Został on wytypowany jako najbardziej perspektywiczny również ze względu na to, że wody tego poziomu są niskozmineralizowane. Aspekt ten ułatwia samą eksploatację, jak i zagospodarowanie wód (Bujakowski 2015; Bujakowski i in. 2017; Pająk i in. 2020). Po rekonstrukcji otworu Mszczonów IG-1, od 2000 roku wody termalne eksploatowane są

w systemie jednootworowym w celach ciepłowniczych, zasilają miejską sieć centralnego ogrzewania (c.o.) oraz od 2008 roku zasilają również w ciepło i wodę Termy Mszczonów. Po schłodzeniu w układzie ciepłowniczym i prostym uzdatnieniu woda kierowana jest do miejskiej sieci wodociągowej i przeznaczona do spożycia. Po rekonstrukcji w 2023 roku temperatura wody na wypływie, przy zatwierdzonych zasobach eksploatacyjnych ujęcia 100 m³/h, wynosi 41,7°C (Bujakowski i in. 2023). Woda termalna z otworu Mszczonów IG-1 charakteryzuje się niską mineralizacją w zakresie od 0,5 do 0,6 g/dm³ (Kapuściński i in. 1997). Jest to woda o typie hydrogeochemicznym HCO₃-Ca-Na (Kapuściński i in. 1997; Bujakowski 2001; Tomaszewska 2015b; Tomaszewska i in. 2016b).

Odwiert Bańska PGP-1 wykonano w 1997 roku do głębokości 3242 m p.p.t. Woda termalna o mineralizacji ok. 2,5 g/dm³ i temperaturze 86°C ujmowana jest z wapieni i dolomitów triasu środkowego oraz z zalegających w ich stropie węglanowych utworów eocenu numulitowego (zlepieńce, wapienie) (Chowaniec i in. 1997; Chowaniec i in. 2007; Chowaniec 2009, 2012; Chowaniec i in. 2018; Barbacki i in. 1998; Kępińska 1997, 2001, 2006). Ujęcie posiada zatwierdzone zasoby eksploatacyjne w ilości 550 m³/h, przy ciśnieniu artezyjskim, co sprawia, że zaliczane jest do najlepszych w Europie. Łącznie istnieje pięć odwiertów wykorzystywanych przez PEC Geotermia Podhalańska SA: trzy eksploatacyjne i dwa chłonne. Otwór Bańska PGP-1 to jeden z trzech odwiertów eksploatacyjnych. Łączne zatwierdzone zasoby eksploatacyjne trzech ujęć produkcyjnych wynoszą 1070 m³/h (Tomaszewska red. 2018). Przeważająca część (ponad 95%) wydobywanej wody termalnej wykorzystywana jest w celach ciepłowniczych, jedynie niewielką jej część (poniżej 5%) wykorzystuje się do celów rekreacyjnych w dwóch ośrodkach w Szaflarach – w Termach Szaflary oraz Gorącym Potoku (Kępińska 2021; Kępińska, Hajto 2023). PEC Geotermia Podhalańska S.A. ma pozwolenie wodnoprawne na zrzut 200 m³/h wykorzystanych, schłodzonych wód termalnych do potoku (dopływu Białego Dunajca), jednak obecnie całość eksploatowanych wód zatłaczana jest z powrotem do górotworu.

Odwiert eksploatacyjny Uniejów PIG/AGH-2 został wykonany w 1990 roku, do głębokości 2031 m p.p.t., ujmując wody kredy dolnej albu środkowego. Wraz z odwiertami chłonnymi Uniejów PIG/AGH-1 i Uniejów IGH-1 stanowi triplet geotermalny. Ujęcie posiada zatwierdzone zasoby eksploatacyjne w ilości 120 m³/h. Mineralizacja wydobywanej wody termalnej wynosi 6,8 g/dm³, a temperatura na wypływie to 69,2°C (Przybylska 2008). Woda wykorzystywana jest w celach ciepłowniczych, a także rekreacyjnych i balneoterapeutycznych. Część energii geotermalnej używana jest do podgrzewania boiska piłkarskiego i ścieżki spacerowej. Woda jest również stosowana jako c.w.u. w obiektach mieszkalnych, do produkcji kosmetyków, preparatów dla zwierząt, a także w przetwórstwie spożywczym do produkcji: soków, wody termalnej przeznaczonej do spożycia (butelkowanej), ogórków, barszczu z buraków i żurku (Kępińska, Hajto 2023; Geotermia Uniejów 2024). Balneoterapia i rekreacja są od kilku lat podstawą gospodarczo-turystycznego rozwoju miasta. Uniejów od czerwca 2012 roku ma status uzdrowiska (Kaczmarek, Smętkiewicz 2013; Kępińska 2021).

Przy wyborze wód do badań uwzględniono zarówno właściwości fizykochemiczne wody, jak i poziom jej zasolenia oraz fakt, że solanki są tylko zatłaczane do górotworu. Co więcej,

przy doborze wód uwzględniono parametry złożowe (mineralizację, temperaturę, wydajność ujęć, właściwości fizykochemiczne – typ wody) i kluczowe kwestie związane z funkcjonowaniem instalacji geotermalnych – zasadniczy sposób utylizacji wody po odzysku ciepła oraz czynniki energetyczne. Badania ukierunkowane były tylko i wyłącznie na rozpoznanie możliwości pozyskania nowych produktów w procesach zatężania wód o stosunkowo niskiej mineralizacji, wody słodkie i słonawe, które można poddać procesom RO z wykorzystaniem membran typu BW. Schłodzone solanki geotermalne muszą być zatłaczane do górotworu, co wynika z potrzeby zachowania odnawialności zasobów wody i energii. Wiodącym kryterium było ograniczenie zużycia energii do uzdatniania wód, w związku z tym zawężono wybór do wód niskozmineralizowanych, dla których wymagane są mniejsze ciśnienia operacyjne. Poza tym wody geotermalne są eksploatowane głównie dla potrzeb energetycznych, ciepłowniczych. Dlatego stosowanie wysokoenergetycznych procesów dla zatężania solanek geotermalnych byłoby bezzasadne energetycznie i ekonomicznie. Kolejno w procesie doboru obiektów badawczych uwzględniono aspekt skali wykorzystania wód. Do badań wytypowano wody termalne wykorzystywane w dużych instalacjach geotermalnych (od ponad 20 lat) do celów ciepłowniczych oraz rekreacyjnych, które potencjalnie mogą po schłodzeniu zostać dalej zagospodarowane. Badania wzbogacono o testy odsalania/zatężania słodkiej wody termalnej (LM-WT), również wykorzystywanej w celach ciepłowniczych i rekreacyjnych, w celu oceny możliwości jeszcze efektywniejszego, wielokierunkowego wykorzystania jednotworowego systemu geotermalnego.

4. Membranowe procesy odsalania wód

4.1. Podział procesów membranowych

Proces odsalania wód polega na odseparowaniu (oddzieleniu) z wody soli i mikroelementów. Nadawa, którą może być woda morska, słonawa, termalna, odpadowa lub ściek, z wykorzystaniem technik membranowych pozwala na uzyskanie: permeatu (ang. *permeate*) – części odsolonego roztworu zasilającego, który przeniknął przez membranę, i koncentratu/retentatu (ang. *concentrate/retentate*) – w literaturze określanego również jako solanka/odpad, stanowiącego część roztworu zasilającego zawierającego składniki rozpuszczone, które nie przeniknęły przez membranę.

Sama membrana definiowana jest jako faza stała lub ciekła, która rozdziela dwie inne fazy i działa jako przegroda pasywna lub aktywna w transporcie materii pomiędzy tymi dwiema fazami, umożliwia przenikanie niektórych składników z jednej fazy do drugiej (Narebska red. 1997; Bodzek, Konieczny 2005). Najczęściej stosowane na świecie membrany do odsalania wód słonawych określane są skrótem BW (z ang. *brackish water*), natomiast do wód morskich – skrótem SW (z ang. *seawater*). Siłą napędową transportu masy w procesach membranowych może być: różnica ciśnień (prawo Darcy'ego), różnica stężeń (prawo Ficka), różnica temperatury (prawo Fouriera) oraz różnica ładunku elektrycznego (prawo Ohma). W związku z tym klasyfikacja procesów membranowych opiera się na czterech technikach rozdziału:

- procesy membranowe, których siłą napędową jest różnica ciśnień po obu stronach membrany: mikrofiltracja (MF), ultrafiltracja (UF), nanofiltracja (NF) oraz odwrócona osmoza (RO) (rys. 4.1);
- procesy membranowe, których siłą napędową jest różnica stężeń (aktywności) po obu stronach membrany: perwaporacja (PV), permeacja gazów (GS), dializa (D) oraz technika z wykorzystaniem membran ciekłych (LM);
- procesy membranowe, których siłą napędową jest różnica temperatury po obu stronach membrany: termoosmoza (TRO) oraz destylacja membranowa (MD);
- procesy membranowe, których siłą napędową jest różnica potencjału elektrycznego: elektrodializa (ED), elektrodializa odwrócona (RED), pojemnościowa dejonizacja (CDI), elektrodejonizacja (EDI) oraz techniki z wykorzystaniem membran bi- i tripolarnych (BPED) (Bodzek i in. 1997; Zarzycki 2010; Bodzek, Konieczny 2011; Jiang i in. 2014; Kaczmarczyk i in. 2022).

Separowane substancje	Metoda separacji			
	MF	UF	NF	RO
Emulsje	↯			
Koloidy	↯			
Bakterie	↯			
Proteiny		↯		
Wirusy		↯		
Barwniki			↯	
Cukry proste				↯
Jony poliwalentne			↯	↯
Jony monowalentne				↯
H ₂ O				→
Rząd wielkości separowanych substancji [μm]	0,1	0,01	0,001	0,0001

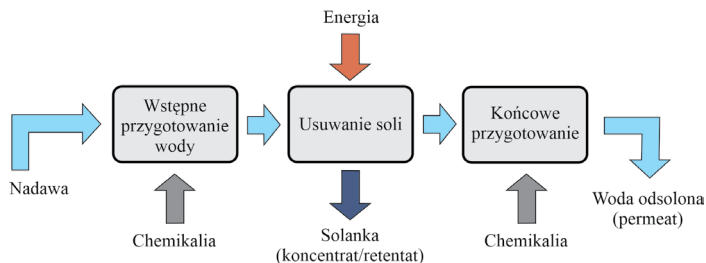
Rys. 4.1. Procesy membranowe (MF, UF, NF i RO)

Fig. 4.1. Membrane processes (MF, UF, NF and RO)

W procesie odsalania wód wykorzystywana jest energia, a do separacji mogą być stosowane różne technologie. Procesy te można również klasyfikować, biorąc pod uwagę zmianę stanu skupienia, rodzaj zużywanej energii oraz rodzaj techniki separacji, na:

- 1) podział oparty na zmianie stanu skupienia:
 - procesy bez zmiany stanu skupienia – RO i ED;
 - procesy ze zmianą stanu skupienia – destylacja i wymrażanie;
- 2) podział oparty na rodzaju zastosowanej energii:
 - procesy wykorzystujące ciepło – procesy destylacyjne;
 - procesy stosujące energię mechaniczną – RO;
 - procesy stosujące energię elektryczną – ED;
- 3) podział oparty na rodzaju separacji:
 - procesy separujące wodę z roztworu – procesy destylacyjne i RO;
 - procesy separujące sól od roztworu – ED oraz wymiana jonowa (Sadhukhan i in. 1999; El-Dessouky, Ettouney 2000; Bodzek, Konieczny 2011; Tomaszewska red. 2018).

Typowy diagram procesu odsalania wód zawierający strumienie masy oraz energii przedstawiono na rysunku 4.2 (Bodzek, Konieczny 2005, 2011; Tomaszewska red. 2018). W literaturze wśród najczęściej wymienianych metod stosowanych do uzdatniania wykorzystanych, schłodzonych wód termalnych znajdują się: ciśnieniowe procesy membranowe (Bodzek, Konieczny 2010a, 2010b; Tomaszewska 2012; Tomaszewska, Bodzek 2013a; Tomaszewska 2014; Tomaszewska, Szczepański 2014; Tagliabue i in. 2014) i w dalszej kolejności procesy destylacji membranowej (Ozbey-Unal i in. 2020), procesy destylacji membranowej z bezpośrednim kontaktem (Zhu i in. 2021), elektrokoagulacja (Mroczek i in. 2019) oraz hybrydowe procesy adsorpcyjno-filtracyjne (Çermikli i in. 2020; Jarma i in. 2022a).

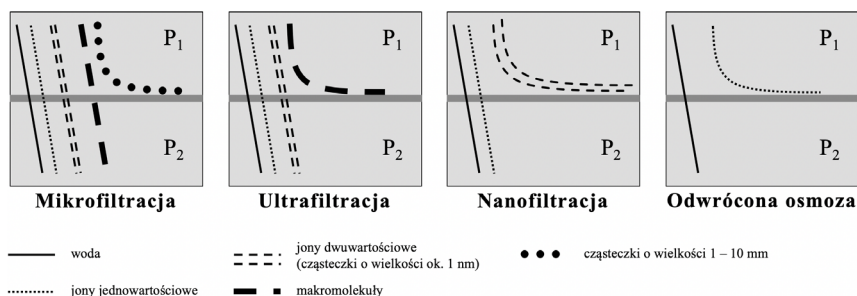


Rys. 4.2. Schemat procesu odsalania (na podstawie Bodzek, Konieczny 2005, 2011)

Fig. 4.2. Diagram of the desalination process

Procesy membranowe dominują nad procesami opartymi na destylacji (69–73% rynku stanowią procesy membranowe) ze względu na niższe zużycie energii (Bodzek i in. 1997; Bodzek, Konieczny 2011; Tomaszewska red. 2018; Bundschuh i in. 2021). RO jest najczęściej stosowanym procesem membranowym do odsalania wód (Nihill i in. 2018). Jak wskazano, w porównaniu z technologiami termicznymi wymaga mniejszego nakładu energii; nowoczesne membrany RO charakteryzują się retencją jonów do ponad 99,9% w dobrze dobranych i obsługiwanych instalacjach (Bodzek, Konieczny 2011; Jarma i in. 2022c).

W przypadku ciśnieniowych technik membranowych (MF, UF, NF, RO) przyłożone ciśnienie operacyjne powoduje, że woda oraz rozpuszczone w niej substancje małowartościowe przechodzą przez membranę, natomiast inne cząsteczki o większej masie cząsteczkowej oraz koloidy i drobne zawiesiny są zatrzymywane, nie przechodzą przez membranę. Najbardziej zwarte membrany RO przepuszczają jedynie wodę, membrany NF umożliwiają rozdzielanie jonów o różnej wartościowości, a membrany UF zatrzymują drobne zawiesiny, koloidy, bakterie i wirusy. Im mniejsze pory, tym bardziej rośnie oporność hydrauliczna membran i stosuje się coraz wyższe ciśnienia operacyjne. Różnice separacyjne między procesami filtracji membranowej (MF, UF, NF i RO) w oparciu o rozmiar retencjonowanych cząstek przedstawiono schematycznie na rysunku 4.3 (Bodzek, Konieczny 2005, 2011; Tomaszewska red. 2018).



Rys. 4.3. Różnice separacyjne między procesami filtracji membranowej (na podstawie Bodzek, Konieczny 2005, 2011)

Fig. 4.3. Separation differences between membrane filtration processes

W praktyce nie zdefiniowano wyraźnie granicy rozróżniającej procesy filtracji membranowej. Bodzek i Konieczny (2005) wskazali, że siłą napędową w procesie mikrofiltracji jest ciśnienie transmembranowe wynoszące od 0,5 do 5 bar, w procesie ultrafiltracji od 1 do 10 bar, nanofiltracji od 5 do 20 bar oraz odwróconej osmozy od 10 do 60 bar.

Wśród trudności technicznych towarzyszących stosowaniu technik membranowych można wymienić: polaryzację stężeniową, *fouling*, *scaling*, a także deformację porów.

4.2. Nanofiltracja

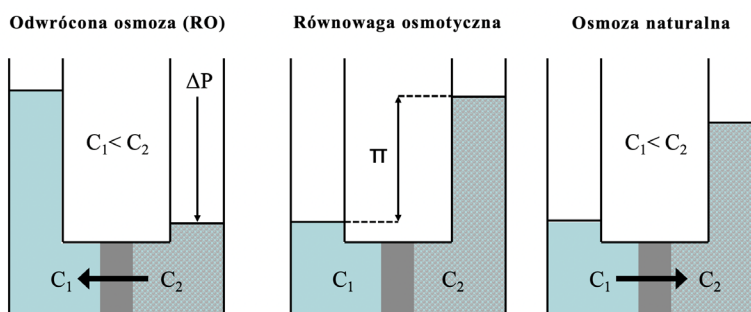
NF to proces membranowy, który określany jest jako znajdujący się pomiędzy UF a RO pod względem zdolności do odrzucania cząstek molekularnych lub jonowych (rys. 4.3). Membrany NF od czasu ich wprowadzenia na rynek pod koniec lat 80. XX wieku zostały znacząco udoskonalone. Mogą być one organiczne lub ceramiczne, gęste lub porowate. Ich kluczowe cechy charakterystyczne (odróżniające je od membran RO) to połączenie stosunkowo wysokiego usuwania z nadawy jonów dwuwartościowych i wielowartościowych, związków organicznych o masie powyżej 200–300 Da (cząsteczki o wielkości powyżej 1 nm), przy niskim lub umiarkowanym odseparowaniu jonów jednowartościowych (Rautenbach 1996; Narębska red. 1997; Bodzek, Konieczny 2005; Strathmann i in. 2006; Ahmad i in. 2022). Zdolność retencji zależy również od ładunku elektrycznego na membranie (Ernst i in. 2000; Schaep, Vandecasteele 2001).

Przy zastosowaniu asymetrycznych, porowatych membran NF o średnicy porów nieprzekraczającej kilku nanometrów poza sitowym mechanizmem (dla substancji wielocząsteczkowych) w separacji odgrywają rolę również oddziaływania rozdzielanych substancji z materiałem membrany (mechanizm rozpuszczania), procesy dyfuzji oraz oddziaływania elektrostatyczne (w przypadku membran posiadających ładunek elektryczny). W związku z tym przyjmuje się, że NF wykazuje cechy zarówno UF (efekt sitowy), jak i RO (proces dyfuzji). Podczas odsalania wód zawierających jony jedno- i wielowartościowe z wykorzystaniem membran NF występuje również efekt zwany efektem Donnana, co oznacza, że współczynnik retencji Cl^- przyjmuje wartości ujemne w miarę wzrostu stężenia Na_2SO_4 . Duża przepuszczalność membrany dla jonów Cl^- i Na^+ oraz mała dla SO_4^{2-} , a także konieczność zbilansowania ładunków w roztworze permeatu sprawiają, że stężenie Cl^- w permeacie przewyższa stężenie jonu w nadawie (Bodzek, Konieczny 2005).

Istnieje wiele przykładów zastosowania NF w praktyce, zwłaszcza w przemyśle produkcji wody przeznaczonej do spożycia (Schafer i in. 2006; Mohammad i in. 2015; Tomaszewska red. 2018). Jest ona uważana za odpowiedni proces wstępnego uzdatniania wód o wysokim stopniu twardości oraz wysokim stężeniu siarczanów i węglanów (przede wszystkim wód morskich) ze względu na niższe wymagane ciśnienie operacyjne, wyższe wartości strumienia permeatu oraz niższe koszty eksploatacyjne niż dla procesu RO (Llenas i in. 2011; Song i in. 2012, 2013; Llenas i in. 2013; Al-Hajouri i in. 2013; Kaya i in. 2015; Rajca i in. 2017; Tyszer, Tomaszewska 2021; Ahmad i in. 2022).

4.3. Odwrócona osmoza

Technika RO, której początki sięgają lat 60. XX wieku, to technologia separacji membranowej, inaczej zwana hiperfiltracją. To ciśnieniowy proces membranowy, w którym pod wpływem zastosowanego ciśnienia transmembranowego odbywa się selektywny ruch cząstek rozpuszczalnika w kierunku przeciwnym do kierunku wynikającego z wartości ciśnienia osmotycznego, tj. od roztworu o wysokim ciśnieniu osmotycznym do roztworu o niskim ciśnieniu osmotycznym (wody) (rys. 4.4). W procesie RO zatrzymywane są substancje małowcząsteczkowe (m.in. sole jednowartościowe, kwasy niezdisocjowane, związki organiczne). Mechanizm separacji ma charakter rozpuszczania – dyfuzji. Ciśnienia transmembranowe stosowane w procesie RO muszą przekraczać wartość ciśnienia osmotycznego nadawy i mieszczą się na ogół w zakresie 1,0–8,0 MPa. Odsalanie wody słonawej było pierwszym udanym komercyjnym zastosowaniem RO (Van der Bruggen, Vandecasteele 2002). W latach 70. XX wieku na rynku pojawiły się membrany stosunkowo wysoko przepuszczalne, umożliwiające odsalanie wody morskiej. Kolejno w latach 80. oraz 90. XX wieku RO stała się powszechnie stosowaną metodą odsalania wody morskiej (SWRO) oraz wody słonawej (BWRO) w celu produkcji wody słodkiej, przy kosztach porównywalnych z innymi metodami (Bodzek, Konieczny 2005, 2011; Tomaszewska red. 2018).



Rys. 4.4. Zasada osmozy naturalnej i RO (ΔP – ciśnienie; C_1 – stężenie substancji rozpuszczonej w roztworze o niższym stężeniu; C_2 – stężenie substancji rozpuszczonej w roztworze o wyższym stężeniu; π – ciśnienie osmotyczne roztworów) (na podstawie Bodzek, Konieczny 2005, 2011)

Fig. 4.4. The principle of natural osmosis and RO (ΔP – pressure; C_1 – concentration of the solute in a solution of lower concentration; C_2 – concentration of the solute in a solution of higher concentration; π – osmotic pressure of solutions)

Membrany RO wytwarzane są jako asymetryczne (zbudowane z pojedynczego polimeru) lub kompozytowe. Są one przepuszczalne dla wody i słabo przepuszczalne dla soli. Najczęściej spotykane są membrany polimerowe, kompozytowe z cienkim filmem separującym wraz z dodatkowymi warstwami podpierającymi. Warstwa aktywna, której grubość wynosi $\leq 1 \mu\text{m}$, decyduje o ich przepuszczalności hydraulicznej (Bodzek i in. 1997; Bodzek, Konieczny 2005, 2010a, 2010b, 2011).

Dobór membrany do procesu RO w sposób kluczowy zależy od powinowactwa rozpuszczalnika (wody) do jej materiału, natomiast znacznie mniej ważna jest wielkość porów ze względu na to, że mechanizm separacji ma charakter rozpuszczania i dyfuzji. Stąd membrany RO powinny charakteryzować się niewielkim powinowactwem do substancji rozpuszczonej i wysokim do wody (Bodzek, Konieczny 2005, 2011).

Wydajność układów jednostkowych określa się za pomocą bezwzględnego strumienia permeatu (J_v) według wzoru (4.1):

$$J_v = \frac{V}{(F \cdot t)} \quad (4.1)$$

gdzie:

- V – objętość permeatu [dm^3];
- F – powierzchnia czynna membrany [m^2];
- f – czas filtracji [h].

Do oceny stopnia retencji danych składników wykorzystuje się współczynniki retencji (odrzućenia) R [%] analizowanych składników nieorganicznych z wykorzystaniem następującego wzoru (4.2):

$$R = \left(1 - \frac{c_p}{c_n} \right) \cdot 100\% \quad (4.2)$$

gdzie:

- R – współczynnik retencji [%];
- c_p – stężenie (koncentracja) analizowanego składnika w permeacie [mg/dm^3];
- c_n – stężenie (koncentracja) analizowanego składnika w wodzie termalnej (nadawie) [mg/dm^3].

Zakładając, że substancja rozpuszczona nie przechodzi przez membranę osmotyczną, będącą wówczas membraną doskonałą, zależność bezwzględnego strumienia permeatu (J_v) od ciśnienia (ΔP) opisuje równanie (4.3) (Bodzek, Konieczny 2005, 2011):

$$J_v = L \cdot (\Delta P - \Delta \pi) \quad (4.3)$$

gdzie:

- L – wartość przepuszczalności membrany zależna od rozpuszczalności substancji przechodzącej przez membranę oraz jej współczynnika dyfuzji;
- π – ciśnienie osmotyczne roztworów.

Biorąc jednak pod uwagę to, że w praktyce przez pory membran RO przechodzą zarówno cząsteczki rozpuszczalnika, jak i substancji rozpuszczonej, zależność J_v od ΔP przedstawia równanie (4.4) (Bodzek, Konieczny 2005, 2011):

$$J_v = L \cdot (\Delta P - \sigma \Delta \pi) \quad (4.4)$$

gdzie:

- σ – współczynnik odbicia, który oznacza tę część membrany, przez którą substancja rozpuszczona nie przenika, i charakteryzuje odchylenie selektywności membrany rzeczywistej od membrany doskonałej.

Wartości przepuszczalności (L) membran RO zawierają się w zakresie 10^{-6} – 10^{-8} $\text{m}^2/\text{m}^3 \cdot \text{d} \cdot \text{Pa}$ (Bodzek i in. 1997; Bodzek, Konieczny 2005, 2011; Tomaszewska red. 2018). Strumień masy substancji rozpuszczonej (J_s), która przechodzi przez membranę, zależy od różnicy stężeń tej substancji po obu stronach membrany. Zależność tę przedstawia równanie (4.5) (Bodzek, Konieczny 2005, 2011; Tomaszewska red. 2018):

$$J_s = L_s \cdot (C_n - C_p) \quad (4.5)$$

gdzie:

- L_s – przepuszczalność membrany w odniesieniu do substancji rozpuszczonej;
- C_n – stężenie substancji rozpuszczonej w roztworze zasilającym (nadawie);
- C_p – stężenie substancji rozpuszczonej w permeacie.

Wprowadzając równania opisujące J_v i J_s do równania na współczynnik retencji (R) oraz uwzględniając zależność (4.6) (Bodzek, Konieczny 2005, 2011; Tomaszewska red. 2018):

$$C_p = \frac{J_s}{J_v} \quad (4.6)$$

otrzymuje się równanie (4.7) (Bodzek, Konieczny 2005, 2011; Tomaszewska red. 2018):

$$R = 1 - \frac{C_p}{C_n} = \frac{L \cdot (\Delta P - \Delta \pi)}{L \cdot (\Delta P - \Delta \pi) + L_s} \quad (4.7)$$

wskazujące, że współczynnik R rośnie wraz ze wzrostem ciśnienia.

RO stosuje się przede wszystkim do odsalania wody w celu pozyskania wody przeznaczonej do spożycia, technologicznej lub dla celów przemysłowych. W początkowych latach wykorzystywania RO konieczne ciśnienia transmembranowe osiągały wartości nawet 12 MPa. Obecnie, w wyniku udoskonalenia technologii, systemy pracują zwykle przy ciśnieniu 5 MPa dla wody morskiej oraz 1,1–2 MPa dla wody słonawej (Bodzek, Konieczny 2005, 2011; Tomaszewska red. 2018).

Procesy membranowe, zwłaszcza procesy RO, w mniejszym stopniu NF, napotykają liczne przeszkody wynikające z ciągle rosnących wymagań poprawy efektywności systemu przy

równoczesnym przyjaznym środowisku zagospodarowaniu uzyskanych w ten sposób produktów (Gude 2016; Tyszer, Tomaszewska 2019). Wszystkie te aspekty skłaniają naukowców do poszukiwania nowatorskich materiałów do produkcji membran, udoskonalania konstrukcji systemów i zwiększania wydajności procesów (Alzahrani i in. 2013), a także zastosowania rozwiązań hybrydowych (Peng i in. 2018).

4.4. Problem foulingu i skalingu membran

Zjawisko spadku wydajności procesu związane z wytrącaniem się i akumulacją, osadzeniem się substancji organicznej bądź nieorganicznej na powierzchni membrany i/lub w porach (blokowaniem membran) zwane jest foulingiem (Bodzek, Konieczny 2005; Tomaszewska 2011a). Fouling to trwała, często nieodwracalna, zmiana przepuszczalności membrany. Może mieć charakter odwracalny, jeżeli osad z powierzchni membrany można w pełni usunąć i w związku z tym przywrócić jej pierwotną wydajność, lub nieodwracalny, gdy osad znajduje się wewnątrz porów membrany i jego usunięcie (mechaniczne lub chemiczne) nie zawsze pozwala na przywrócenie jej pierwotnej przepuszczalności. Fouling jest charakterystyczny dla wszystkich ciśnieniowych procesów membranowych (Tomaszewska red. 2018).

Do elementów składających się na fouling należą przede wszystkim: polaryzacja stężeniowa, adsorpcja składników roztworu na powierzchni membrany powodująca blokowanie jej porów, zniekształcenia membrany pod wpływem ciśnienia oraz reagowanie składników roztworu z membraną (materiałem membrany) (Bodzek, Konieczny 2005, 2010a, 2010b). Substancje wywołujące fouling to:

- substancje organiczne (związki wielkocząsteczkowe, czyli białka, węglowodany, oleje, tłuszcze i inne naturalne substancje organiczne, mikrozanieczyszczenia);
- substancje nieorganiczne (krzemionka (SiO_2), sole wapnia (Ca), magnezu (Mg), wodorotlenki metali);
- cząsteczki zawieszone, koloidy oraz w pewnym zakresie substancje rozpuszczone (mało- i wielkocząsteczkowe) (Taylor, Jacobs 1996; Bodzek, Konieczny 2005, 2011; Tomaszewska red. 2018).

Fouling bezpośrednio warunkuje maksymalną wartość strumienia permeatu, czyli wydajność oraz jakość permeatu, a pośrednio zainstalowaną powierzchnię membrany i warunki jej regeneracji, które decydują o jej żywotności (Bodzek, Konieczny 2005, 2010a, 2010b; Bodzek 2012).

Wytrącanie się substancji biologicznych (mikroorganizmów: bakterii, glonów, grzybów) tworzy tzw. biofouling, który jest trudny do zwalczania i powoduje często nieodwracalne niszczenie membran. Polega on na wzroście i rozwoju mikroorganizmów w obrębie membrany, na tworzeniu się biofilmów na ich powierzchniach.

Jednym z najważniejszych problemów operacyjnych w procesach membranowych jest zjawisko skalingu membran (tworzenia kamienia membranowego), czyli wytrącania się osa-

dów mineralnych z wód (krzemianów, węglanów, siarczanów i tlenków metali) na powierzchni membrany (Shirazi i in. 2010; Tomaszewska, Bodzek 2013b; Tomaszewska, Tyszer 2017). Po przekroczeniu termodynamicznego iloczynu rozpuszczalności danej fazy mineralnej, czyli przekroczeniu stanu nasycenia (równowagi) wody względem danego minerału (granicy rozpuszczalności), osady soli wytrącają się na powierzchni membrany, tworząc skaling (Schausberger i in. 2009; Tomaszewska, Bodzek 2013b; Macedonio i in. 2013; Tomaszewska i in. 2018a). Jest on wywoływany przez substancje nieorganiczne, przede wszystkim sole wapnia (Ca), magnezu (Mg) i baru (Ba), a także siarczany (SO_4^{2-}), węglany (CO_3^{2-}), krzemiany, wodorowęglany (HCO_3^-) i tlenki metali. Do grupy najczęściej wytrączanych minerałów wtórnych powodujących skaling w wyniku odsalania wód termalnych należą: węglany (aragonit (CaCO_3), kalcyt (CaCO_3), dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), krzemionka (SiO_2), siarczki niektórych metali (cynku (Zn), ołowiu (Pb), żelaza (Fe)), tlenki, wodorotlenki, gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) oraz minerały ilaste (Tomaszewska 2011c; Tomaszewska, Bodzek 2013b). Ze względu na niskie wartości iloczynów rozpuszczalności węglanów (CO_3^{2-}), krzemianów, siarczanów (SO_4^{2-}) przy odsalaniu wód metodami membranowymi krystalizacja lub wytrącanie się minerałów mogą nastąpić w krótkim okresie, gdy aktywność określonych jonów w roztworze będzie powyżej ich stanu nasycenia (Tomaszewska, Bodzek 2013b; Finster i in. 2015; Mitrouli i in. 2016; Tomaszewska, Tyszer 2017).

W procesach odsalania wód z wykorzystaniem procesów membranowych, w wyniku polaryzacji stężeniowej, czyli gradientu stężeń substancji rozpuszczonych (soli) powstałego w pobliżu powierzchni membrany, w jej bezpośrednim sąsiedztwie następuje wzrost stężeń substancji rozpuszczonych (Bodzek, Konieczny 2005; Tomaszewska, Bodzek 2013b; Bodzek, Tomaszewska 2016; Tomaszewska, Tyszer 2017; Matin i in. 2019; Lu, Huang 2019). Powstaje wówczas warstwa graniczna roztworu o stężeniu przewyższającym średnie stężenie roztworu poddawanego separacji (wody/nadawy kierowanej na membranę). Powoduje to spadek szybkości procesu odsalania, filtracji oraz zmianę właściwości separacyjnych membrany w wyniku wzrostu ciśnienia osmotycznego (Bodzek, Konieczny 2005; Bodzek, Konieczny 2010a, 2010b; Bodzek 2012).

Skaling jest złożonym zjawiskiem obejmującym zarówno mechanizmy krystalizacji, jak i transportu. Poza składem chemicznym nadawy na wytrącanie się osadów wtórnych na powierzchni membrany mogą mieć wpływ parametry operacyjne procesu odsalania/zatężania wody, takie jak: odczyn pH i temperatura nadawy, ciśnienie operacyjne, stosunek odzysku permeatu do retentatu (Tomaszewska, Tyszer 2017), wielkość strumienia nadawy i inne. Zanieczyszczenie substancjami biologicznymi, nieorganicznymi, organicznymi oraz koloidami dodatkowo wzmacnia przebieg tego zjawiska (Bodzek, Konieczny 2005; Sarker i in. 2022).

W pewnym zakresie wytrącanie osadów mineralnych na powierzchni membrany może zachodzić w sposób ciągły, jakkolwiek istnieje wiele rozwiązań umożliwiających jego ograniczenie poprzez np. dodanie do nadawy antyskalanów (np. substancji kompleksujących jony dwuwartościowe) (Bodzek, Konieczny 2005; Tomaszewska 2011a). Są to związki powierzchniowo czynne, które zaburzają reakcje wytrącania się soli oraz chronią membrany przed efektem polaryzacji stężeniowej (Pramanik i in. 2017). Często zawierają polifosforany lub kwa-

sy polikarboksyłowe (Bodzek, Konieczny 2005, 2011; Rajca i in. 2017; Tomaszewska red. 2018). Ich wybór opiera się na szczegółowej analizie fizykochemicznej wody i prognozie skalingu w określonych warunkach termodynamicznych. Jednakże wyniki badań naukowych wskazują równocześnie, że część komercyjnych antyskalantów może zwiększać biofouling systemów wykorzystujących proces RO, ponieważ zawierają one składniki odżywcze, takie jak fosfor (Vrouwenvelder i in. 2000; Sweity i in. 2013; Weinrich i in. 2013; Pramanik i in. 2017; Tomaszewska i in. 2018a).

Tendencję do wytrącania osadów wtórnych w wodach można prognozować z wykorzystaniem metod empirycznych omówionych w rozdziale 6.4.1 oraz metod modelowania geochemicznego (rozd. 6.4.2).

5. Koncentrat/retentat

5.1. Konwencjonalne zagospodarowanie koncentratu

Konwencjonalne możliwości zarządzania koncentratem powstałym jako produkt uboczny odsalania wód z wykorzystaniem NF i/lub RO zależą w dużej mierze od lokalizacji stacji odsalania wód (SUW). Retentat uzyskany w wyniku odsalania wody morskiej zwykle odprowadzany jest bezpośrednio do morza. Jednak w przypadku instalacji położonych w głębi łądu bywa on gromadzony w słonych zbiornikach, odparowywany w stawach lub odprowadzany do systemów kanalizacji (Bodzek, Konieczny 2005, 2011; Perez-Gonzalez i in. 2012; Tomaszewska, Szczepański 2014; Tomaszewska i in. 2017e; Tomaszewska red. 2018). Takie zagospodarowanie produktu „ubocznego” może jednak mieć negatywne skutki dla środowiska, stąd rozważane są inne sposoby zagospodarowania strumienia koncentratu, zwłaszcza cechującego się wysokim zasoleniem (Perez-Gonzalez i in. 2012; Tomaszewska, Szczepański 2014; Tomaszewska 2015a; Rioyo i in. 2018).

Obecne badania koncentrują się głównie na ograniczeniu wpływu retentatów powstałych w procesach NF i RO poprzez zmniejszenie ich objętości i/lub ładunku zanieczyszczeń. Odzyskiwanie komercyjnych produktów ubocznych z koncentratów jest optymalną opcją odsalania wód, ponieważ rozwiązuje problem środowiskowy związany z ich utylizacją i jednocześnie poprawia opłacalność ekonomiczną inwestycji (Perez-Gonzalez i in. 2012). Kluczowym kryterium jest jednak optymalizacja objętości retentatu, gdyż wpływa na jego właściwości fizykochemiczne, a w związku z tym na możliwe kompleksowe, efektywne i wielowariantowe ponowne wykorzystanie (Kim 2011; Subramani, Jacangelo 2014; Ibanez i in. 2018).

Zrzut schłodzonych wód termalnych do cieków powierzchniowych lub kanalizacji jest możliwy w zakładach ujmujących stosunkowo niskozmineralizowane i nisko zasolone wody (do kilku g/dm³). W warunkach polskich zrzut może odbywać się na podstawie pozwolenia wodnoprawnego.

W odniesieniu do wód wysokozmineralizowanych techniki ewaporacyjne i krystalizacyjne (destylator membranowy połączony z krystalizatorem) były i są przedmiotem licznych rozważań. Umożliwiają one wytworzenie produktów stałych o znaczeniu przemysłowym. Wytwarzany w tym procesie destylat dodatkowo ma wartość gospodarczą (Arnal i in. 2005; Macedonio i in. 2013).

5.2. Rozważane kierunki zagospodarowania koncentratu wody termalnej

Wody termalne w Polsce są w większości wysokozmineralizowanymi solankami lub wodami słonawymi, w mniejszym stopniu wodami słodkimi. Mogą charakteryzować się składem chemicznym często wykazującym podwyższone stężenia mikroelementów, takich jak żelazo, arsen, bor, czy metali ciężkich (Tomaszewska, Bodzek 2013a, 2013b; Tomaszewska, Szczepański 2014), radionuklidów (Tomaszewska, Bodzek 2013c), jak również szczególnie pożądanego obecnie litu (Siekierka i in. 2018a, 2018b; Wiśniewska i in. 2018). Gdy zawierają co najmniej jeden swoisty składnik (czynnik farmakodynamiczny), mogą być również uznane za wody lecznicze.

Odsalanie/zatężenie wód termalnych pozwala na skoncentrowanie w retentatach składników swoistych, takich jak kwas metakrzemowy (H_2SiO_3), jodki (I^-), radon (Rn), siarczki (S^{2-}), fluorki (F^-) i inne, co ma szczególnie istotne znaczenie w aspekcie ich wykorzystania w basenach kąpielowych czy zabiegach balneoterapeutycznych i leczniczych. Gryta (2013) wykazał, że wodę naturalną (solanka – $34 \text{ g/dm}^3 \text{ NaCl}$), która posiada właściwości lecznicze, można zatężyć za pomocą destylacji membranowej w celu uzyskania skoncentrowanych, leczniczych roztworów ($310 \text{ g/dm}^3 \text{ NaCl}$) lub soli krystalicznych. Odbywa się to przy minimalnych stratach jodu (1 g/dm^3), w przeciwieństwie do tradycyjnych metod odparowywania, które powodują większe ubytki jodu.

Stężenie metali ciężkich w koncentratkach może przekraczać dopuszczalne limity nie tylko w kontekście wspomnianego wykorzystania do celów balneoterapeutycznych (Lin i in. 2017; Tomaszewska i in. 2018b) czy do produkcji kosmetyków (Dz.U. 2018 poz. 605), lecz także może uniemożliwiać lub ograniczać ponowne wykorzystanie solanki (retentatu) do innych celów. Ma to związek z restrykcyjnymi limitami dopuszczalnych stężeń poszczególnych składników w roztworach wprowadzanych do środowiska (Hacıfazlıoğlu i in. 2019; Tyszer i in. 2021) ze względu na ich potencjalnie negatywny wpływ (Lin i in. 2017). W związku z tym często wymagane jest selektywne usuwanie np. arsenu czy boru, przede wszystkim z koncentratów pochodzących z procesów RO, w celu spełnienia wymagań jakościowych (Xiu i in. 2013; Xu i in. 2015; Tomaszewska i in. 2018b). Xiu i in. (2013) oraz Xu i in. (2015) omówili różne technologie stosowane do selektywnego usuwania arsenu i jonów jednowartościowych z retentatów RO w celu ich uzdatnienia. Natomiast Tang i in. (2017) wykazali możliwość wysoce selektywnej separacji jonów dwuwartościowych (Mg^{2+} , Ca^{2+} , SO_4^{2-}) z solanek RO (mineralizacja ponad 74 g/dm^3) z wykorzystaniem UF/NF-NF-DiaNF (dianofiltracji).

Koncentrat RO lub NF może być źródłem związków nieorganicznych, które można odzyskać, stosując odpowiednie metody i procedury (Chelme-Ayala i in. 2009; Kim 2011; Perez-Gonzalez i in. 2012; Tomaszewska, Szczepański 2014; Subramani, Jacangelo 2014).

Najważniejszymi technologiami alternatywnymi, stosowanymi głównie jako wieloetapowe technologie przyjaznego środowiska uzdatniania retentatu, są:

- intensywne odparowanie (ewaporacja) (Arnal i in. 2005; Haidari i in. 2022),
- procesy membranowe (Dydo, Turek 2014),
- destylacja membranowa (MD) (Gryta 2013),

- destylacja membranowa zintegrowana z krystalizacją (MDC) (Kim i in. 2017),
- elektrodializa (ED) (Kim 2011; Jiang i in. 2014; Dydo, Turek 2014; Joo, Tansel 2015),
- elektrodializa (ED) wspomagana bipolarną membraną (Kim 2011; Joo, Tansel 2015; Ibanez i in. 2018; Tyszer i in. 2021).

Charakterystyka fizykochemiczna koncentratów NF i RO jest niezbędna do określenia najodpowiedniejszej technologii oczyszczania, którą należy również dobrać zgodnie z realizowanym celem: zmniejszeniem objętości retentatu, zmniejszeniem ładunku zanieczyszczeń czy odzyskiem cennych związków o znaczeniu gospodarczym (Bourcier i in. 2005; Perez-Gonzalez i in. 2012; Tomaszewska i in. 2017d; Tomaszewska 2018; Tomaszewska i in. 2018b; Tyszer, Tomaszewska 2019). Minimalizacja objętości koncentratu przed utylizacją jest ważnym aspektem instalacji odsalania wód (Subramani, Jacangelo 2014; Voutchkov 2018). W celu ograniczenia objętości retentatu/koncentratu oraz zwiększenia wydajności procesowej w pewnych przypadkach możliwy jest dalszy odzysk wody z retentatu RO poprzez zastosowanie procesu NF (Mousavi, Kargari 2022).

Koncentraty pochodzące z odsalania wód morskich, słonawych, a także wód termalnych potencjalnie stanowią wydajne źródło do produkcji soli mineralnych (Drioli i in. 2004; Martinetti i in. 2009; Mohammedsmaeil i in. 2010; Kim 2011; Liu i in. 2016; Tang i in. 2017; Rioyo i in. 2018; Tyszer, Tomaszewska 2019). Jiang i in. (2014) wskazują, że poprzez zastosowanie elektrodializy i krystalizacji z retentatów RO pochodzących z odsalania wód morskich można pozyskać sole mineralne oraz wodę o znaczeniu gospodarczym. W związku z tym, uwzględniając względy ekologiczne i ekonomiczne (Missimer, Malvia 2018), wykorzystanie bogatych zasobów soli obecnych w koncentracie jest technologią perspektywiczną i przedmiotem wielu badań naukowych (Arnal i in. 2005; Kim 2011; Liu i in. 2016; Giwa i in. 2017). NaCl jest jednym z ważniejszych związków powszechnie stosowanych w przemyśle (m.in. w przemyśle spożywczym jako środek konserwujący żywność, w przemyśle szklarskim, garbarskim) (Reig i in. 2014; Liu i in. 2016; Giwa i in. 2017). Czysty NaCl stosowany jest również przy zaburzeniach elektrolitowych, jest dodatkiem w preparatach farmakologicznych (preparatach do płukania oczu, gardła i nosa).

Koncentrat wody termalnej może również być wydajnym źródłem pierwiastków ziem rzadkich (Smith i in. 2017; Liu i in. 2021), metali (Bourcier i in. 2005; Jeppesen i in. 2009; Tang i in. 2017), np. litu (Park i in. 2014; Bundschuh, Tomaszewska red. 2017; Siekierka i in. 2018b; Wiśniewska i in. 2018; Liu i in. 2021; Khalil i in. 2022; Lundaev i in. 2022; Sutijan i in. 2023), kwasu borowego (Gallup 1998; Carrella, Sommaruga 2000; Kijański i in. 2013; Dydo, Turek 2014; Dydo i in. 2014; Tomaszewska 2010; Tomaszewska red. 2018), tlenku magnezu (MgO)/soli magnezu, wapnia (Ca), potasu (K) i sodu (Na) (Giwa i in. 2017; Dong i in. 2018) oraz substancji przydatnych w przemyśle kosmetycznym (Figueiredo i in. 2023) i branży uzdrowiskowej (m.in. balneoterapii) (Tomaszewska, Szczepański 2014; Giwa i in. 2017; Tomaszewska 2018; Tomaszewska i in. 2018b; Tomaszewska red. 2018). Dydo i Turek (2014) wskazali, że z wody z wycieku chemicznego z magazynu odpadów (mineralizacja $1,8 \text{ g/dm}^3$ i zawartość boru 75 mg/dm^3) z zastosowaniem dwuetapowego systemu wykorzystującego ED (elektrodializę) i RO (odwróconą osmozę) można uzyskać permeat z pierwszego

etapu RO zawierający mniej niż 1 mg/dm^3 boru, który mógłby być bezpiecznie odprowadzony do środowiska. Z kolei retentat drugiego etapu zawierał bor w formie kwasu borowego, który krystalizował, co umożliwiłoby jego odzysk.

Z wykorzystaniem membran NF i RO, przy odpowiednio dobranych parametrach procesowych, można selektywnie separować z wód termalnych zarówno arsen, jak i bor, które są rozpatrywane jako pierwiastki krytyczne (Tagliabue i in. 2014; Jarma i in. 2021; Tyszer i in. 2021). Bor jest cennym mikroelementem stosowanym jako konserwant (środek dezynfekujący), środek do impregnacji drewna oraz nawóz. Jest możliwy do odzysku z mocno zateżonych koncentratów wód termalnych, przy stężeniach wynoszących kilkaset mg/dm^3 , w postaci kwasu borowego (Tomaszewska 2010; Tomaszewska red. 2018). Arsen jest metaloidem (półmetalem) o dużej toksyczności, który uważany jest za substancję kancerogenną. Zwiększone jego stężenia w wodach gruntowych i podziemnych, w tym w wodach termalnych, są związane z procesami naturalnymi (m.in. wietrzenie skał, erupcja i emisja wulkanów), jak i działalnością antropogeniczną (m.in. wydobywanie i obróbka rud metali nieżelaznych, spalanie drewna i węgla brunatnego, wykorzystywanie pestycydów). Liczne badania wykonane już w latach 90. XX wieku wskazują, że RO może być wykorzystywana do usuwania arsenu z wód przy odpowiednio dobranych parametrach operacyjnych i rodzaju zastosowanej membrany (Bodzek, Konieczny 2011).

Wykorzystanie technik membranowych do odsalania wód termalnych może stanowić jedną z metod pozyskiwania produktów przeznaczonych do wykorzystania w przemyśle kosmetycznym, balneoterapeutycznym i leczniczym oraz szeroko rozumianej gospodarce.

6. Metodyka badań

6.1. Właściwości fizykochemiczne wód termalnych

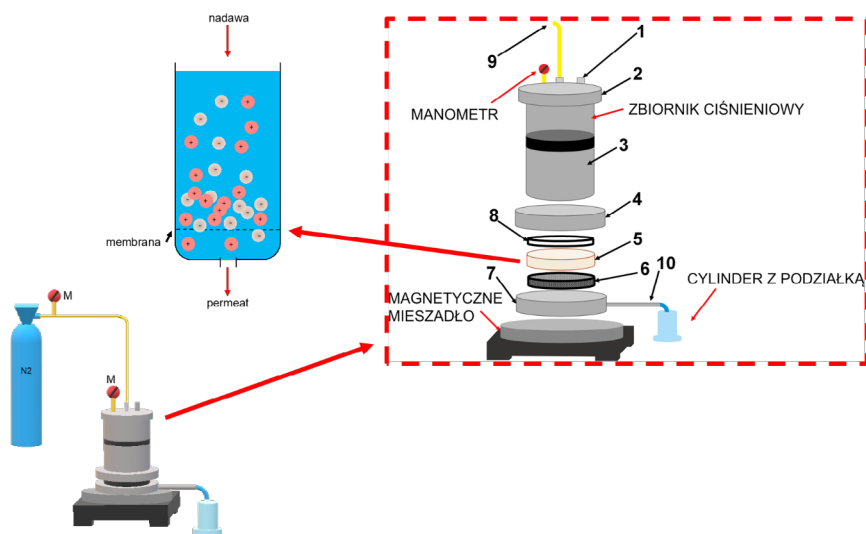
Składniki nieorganiczne wód termalnych (nadawy), permeatu i koncentratu oznaczono w akredytowanym laboratorium Katedry Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie (PCA-AB 1050), stosując spektrometrię mas z plazmą sprzężoną indukcyjnie (ICP-MS, z ang. *inductively coupled plasma-mass spectrometry*). Zakres analiz obejmował oznaczenie sodu (Na^+), potasu (K^+), litu (Li^+), wapnia (Ca^{2+}), magnezu (Mg^{2+}), baru (Ba^{2+}), strontu (Sr^{2+}), żelaza (Fe^{2+}), srebra (Ag^+), miedzi (Cu^{2+}), selenu (Se^{2+}), antymonu (Sb^{3+}), arsenu (As^{3+}), chromu (Cr^{3+}), kadmu (Cd^{2+}), niklu (Ni^{2+}), ołowiu (Pb^{2+}), rtęci (Hg^{2+}), glinu (Al^{3+}), jodków (I^-), siarczki (S^{2-}), krzemionki (SiO_2) i boru (B). Zawartość chlorków (Cl^-) oraz wodorowęglanów (HCO_3^-) określono metodami miareczkowania zgodnie z akredytowanymi procedurami badawczymi (Metody Standardowe 2012; Tomaszewska 2012; Witczak i in. 2013; Tomaszewska, Bodzek 2013a, 2013b; Tomaszewska red. 2018). Odczyn pH oraz przewodnictwo elektrolityczne właściwe (PEW) zostały zmierzone metodą elektrometryczną w próbce wody termalnej (nadawie) oraz – niezwłocznie po uzyskaniu – w permeatach oraz koncentratkach.

6.2. Aparatura badawcza

Badania odsalania schłodzonych, odpadowych wód termalnych z wykorzystaniem procesów NF i RO zrealizowano w laboratorium Zakładu Chemii Środowiska i Procesów Membranowych Politechniki Śląskiej w Gliwicach. Badania prowadzono z zastosowaniem: 1) jednostopniowego systemu odsalania z wykorzystaniem urządzenia z mieszadłem komorowym, w wersji wysokociśnieniowej, w trybie filtracji jednokierunkowej (*dead-end*) oraz 2) modułu membranowego typu SEPA CF-HP amerykańskiej firmy American Osmonics Inc. (5951 Clearwater Drive, Minnetonka, Minnesota, USA) w wersji wysokociśnieniowej w trybie filtracji krzyżowej (*cross-flow*).

6.2.1. System dead-end

Schemat ideowy aparatury w trybie dead-end przedstawiono na rysunku 6.1. Urządzenie składa się ze stalowej celi w kształcie cylindra o średnicy wewnętrznej 69,5 mm, wysokości 115 mm i maksymalnej pojemności 400 cm³ oraz mieszadła magnetycznego. Powierzchnia czynna membrany umieszczanej w zbiorniku ciśnieniowym wynosiła 35,25 cm². Nadawa umieszczana w celi pod wpływem ciśnienia operacyjnego aplikowanego w sposób ciągły poprzez podawanie azotu (N₂) była przeciskana przez membranę. Koncentrat akumulowany był w zbiorniku ciśnieniowym, a permeat był odbierany przez wylot permeatu (Tomaszewska i in. 2016a, 2016b; Tomaszewska i in. 2017a, 2017b; Tomaszewska red. 2018; Tyszer, Tomaszewska 2019, 2021; Tyszer i in. 2021, 2022).



Rys. 6.1. Schemat aparatury w trybie dead-end

1 – zawór bezpieczeństwa; 2 – pokrywa; 3 – zbiornik ciśnieniowy; 4 – kołnierz; 5 – membrana; 6 – perforowana płyta; 7 – podstawa; 8 – pierścień uszczelniający (uszczelka); 9 – wlot gazu; 10 – wylot permeatu; M – manometr (na podstawie: Tomaszewska i in. 2017b; Tyszer, Tomaszewska 2021; Tyszer i in. 2021, 2022)

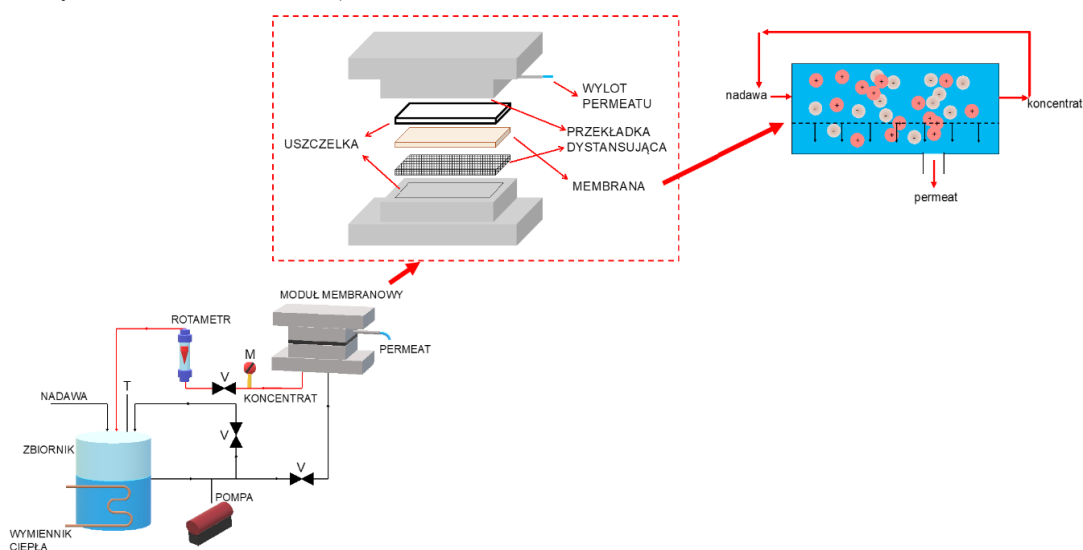
Fig. 6.1. Schematic diagram of the apparatus in dead-end mode

1 – safety valve; 2 – cover; 3 – pressure vessel; 4 – flange; 5 – membrane; 6 – perforated plate; 7 – base; 8 – sealing ring (gasket); 9 – gas inlet; 10 – permeate outlet; M – manometer

6.2.2. System cross-flow

Schemat ideowy aparatury w trybie cross-flow przedstawiono na rysunku 6.2. Urządzenie składa się z modułu membranowego SEPA CF-HP, zbiornika zasilającego oraz pompy wysoko-ciśnieniowej. Wymiennik ciepła odpowiedzialny za utrzymywanie stałej temperatury wody

podczas badań zamontowany został w zbiorniku zasilającym. Membrana o wymiarach 190 mm na 140 mm i powierzchni czynnej 155 cm² umieszczana była w dolnej części korpusu modułu na górze perforowanej płyty (rys. 6.2). Nadawa ze zbiornika zasilającego pompowana była pompą wysokociśnieniową bezpośrednio do modułu membranowego SEPA CF-HP. Woda przepływała równoległe do powierzchni membrany. Podczas procesu odsalania, dzięki różnicy ciśnień występującej po wewnętrznej i zewnętrznej stronie membrany, odsalana woda ulegała rozdziałowi na dwie części: permeat oraz koncentrat. Koncentrat zawracany (recykulowany) był do zbiornika zasilającego, a permeat odbierany przez wylot permeatu (Rajca i in. 2017; Tomaszewska i in. 2017d, 2018b; Tomaszewska red. 2018; Tyszer i in. 2020, 2021; Tyszer, Tomaszewska 2021).



Rys. 6.2. Schemat aparatury w trybie cross-flow
(Tomaszewska i in. 2017d; 2018b; Tyszer i in. 2020, 2021; Tyszer, Tomaszewska 2021)

Fig. 6.2. Schematic diagram of the apparatus in cross-flow mode

6.3. Dobór membran

Na podstawie właściwości fizykochemicznych badanych wód termalnych, wstępnej analizy teoretycznej oraz kart charakterystyki membran dostępnych komercyjnie do badań wytypowano cztery membrany RO (tab. 6.1) (Tomaszewska i in. 2017a; Tyszer, Tomaszewska 2021):

- DOW FILMTEC™BW30FR-400 (Dow Water & Process Solutions Company, 600 Metro Blvd, Minneapolis, Minnesota, USA) – oznaczona jako BW30FR (Karta produktu BW30FR);

- DOW FILMTEC™BW30HR-440i (Dow Water & Process Solutions Company, 600 Metro Blvd, Minneapolis, Minnesota, USA) – oznaczona jako BW30HRi (Karta produktu BW30HRi);
 - AG Membrane (GE Power Water & Process Technologies Company, 5 Necco Street, Boston, Massachusetts, USA) – oznaczona jako AG (Karta produktu AG);
 - LEWABRANE®RO B400 HR (LANXESS Energizing Chemistry Company, Kennedyplatz 1, Cologne, Germany) – oznaczona jako BWHR (Karta produktu BWHR);
- oraz dwie membrany NF (tab. 6.1):
- DOW FILMTEC™NF270 (Dow Water & Process Solutions Company, 600 Metro Blvd, Minneapolis, Minnesota, USA) – oznaczona jako NF270 (Karta produktu NF270);
 - DOW FILMTEC™NF90 (Dow Water & Process Solutions Company, 600 Metro Blvd, Minneapolis, Minnesota, USA) – oznaczona jako NF90 (Karta produktu NF90).

Wybrane do badań membrany RO przeznaczone są do stosowania w systemach odsalania wód słonawych BW (ang. *brackish water*). Membrany z rozwinięciem HR (ang. *high rejection*) to membrany modyfikowane, z podwyższonym współczynnikiem retencji soli i większą selektywnością względem membran BW. Zgodnie z danymi producentów membrany RO (BW i BWHR) charakteryzują się wysokimi współczynnikami retencji składników rozpuszczonych w wodach oraz odpornością na wytrącanie się osadów wtórnych na ich powierzchniach. Ze względu na swoją budowę membrana BW30FR rekomendowana jest do odsalania wody o wysokim potencjale do foulingu biologicznego lub organicznego. Charakteryzuje się wysoką wydajnością w długim okresie użytkowania oraz łatwością czyszczenia. Może być oczyszczana w szerokim zakresie pH od 1 do 13 (Karta produktu BW30FR). Membrana BW30HRi to produkt o bardzo wysokich parametrach wydajnościowych. Innowacyjna i zastrzeżona przez producenta technologia i-LECT™ pozwala na uzyskanie wysokiej jakości permeatu podczas odsalania wód słonawych (Karta produktu BW30HRi). Producent membrany AG deklaruje jej odporność na zwiększone objętości strumienia permeatu. Membrana ta polecana jest w celu skutecznego odsalania wód słonawych. Pozwala na uzyskanie wysokich parametrów przepływu oraz wartości retencji przy stosunkowo niskim wymaganym ciśnieniu operacyjnym (Karta produktu AG). Membrana BWHR przeznaczona jest do odsalania wód słodkich i słonawych (Karta produktu BWHR).

Wybrane do badań membrany NF to cienkowarstwowe kompozytowe membrany poliamidowe, które charakteryzują się ponad 98-procentową retencją $MgSO_4$. Według danych producenta membrana NF270 jest rekomendowana do usuwania zanieczyszczeń organicznych przy częściowej retencji jonów jednowartościowych (Karta produktu NF270). Membrana NF90 zapewnia natomiast wysoki poziom usuwania NaCl (90–96%), a także azotanów, żelaza i związków organicznych przy zachowaniu wysokiej wydajności procesowej (Karta produktu NF90).

Tabela 6.1

Charakterystyka membran wykorzystanych w badaniach (Karta produktu BW30FR; BW30HRi; BWHR; AG; NF270; NF90)

Table 6.1

Characteristics of the membranes used in the tests (Karta produktu BW30FR; BW30HRi; BWHR; AG; NF270; NF90)

Membrana	DOW FILM-TEC™ BW30FR-400	DOW FILM-TEC™ BW30HR-440i	AG Membrane	LEWABRANE® RO B400 HR	DOW FILM-TEC™NF270	DOW FILM-TEC™NF90
Oznaczenie	BW30FR	BW30HRi	AG	BWHR	NF270	NF90
Producent	Dow Filmtec					
Główne cechy	Odporność na fouling, wysoka wydajność, łatwość czyszczenia	Technologia i-LECTM	Wysokie parametry przepływu przy stosunkowo niskim ciśnieniu operacyjnym	Do odsalania wód o niskim zasoleniu i wód słonawych	Niski poziom retencji NaCl	Wysoki poziom usuwania azotanów i żelaza przy zachowaniu wysokiej wydajności procesowej
Współczynnik retencji	99,5% NaCl	99% NH ₄ ⁺ 98,5% NO ₃ ⁻ 99,9% SiO ₂ 83% B	99,5% NaCl	99,7% NaCl	50% NaCl > 97% MgSO ₄	85–95% NaCl > 97% MgSO ₄
Materiał	Cienkowarstwowy kompozyt poliamidowy					
Maksymalna zalecana temperatura [°C]	45					
Zakres operacyjny pH	2–11					
Maksymalne ciśnienie operacyjne [MPa]	4,1					

6.4. Prognoza agresywności wody i tendencji do wytrącania osadów wtórnych

6.4.1. Metoda wzorów empirycznych

W niniejszej pracy wykorzystano empiryczne metody prognozowania do oceny tendencji do wytrącania węglanowych osadów wtórnych w badanych wodach. Stan równowagi względem CaCO_3 obliczono, wykorzystując indeks saturacji Langeliera (LSI) oraz Ryznara (RSI). Langelier (Langelier 1936) zasugerował, że do oceny tendencji wody do tworzenia skalingu można wykorzystać wzór oparty na różnicy między odczynem pH obliczonym na podstawie danych z analizy wody (pH_s) a odczynem pH pomierzonym (pH) (6.1) (Langelier 1936; Prisyazhniuk 2007; Kępińska, Bujakowski red. 2011; Tomaszewska 2011c; Lenntech 2022):

$$LSI = \text{pH} - \text{pH}_s \quad (6.1)$$

gdzie:

- pH – zmierzona wartość pH (pomierzony odczyn pH);
- pH_s – odczyn pH obliczony na podstawie danych z analizy wody.

Według Langeliera (Langelier 1936):

- $LSI < 0$ – woda jest nienasycona w stosunku do CaCO_3 , ma tendencję do usuwania istniejących powłok ochronnych w urządzeniach. Woda może być korozyjna dla stali.
- $LSI = 0$ – woda jest uważana za neutralną i nie powinna oddziaływać korozyjnie na stal, nie powinny również wytrącać się z niej osady. Przyjmuje się, że stan równowagi występuje przy wartościach LSI z przedziału od $-0,4$ do $+0,4$.
- $LSI > 0$ – woda jest przesycona względem CaCO_3 i z wody mogą wytrącać się osady.

W celu obliczenia indeksu Langeliera niezbędna jest znajomość zasadowości wody, twardości węglanowej, całkowitej ilości rozpuszczonych substancji (TDS) oraz pomierzonej wartości pH. Wzór na odczyn pH_s przyjmuje formę (6.2) (Langelier 1936; Tomaszewska 2011c):

$$\text{pH}_s = (9,3 + A + B) - (C + D) \quad (6.2)$$

gdzie:

- $A = [\log \text{TDS} - 1]/10$;
- $B = -13,12 \cdot \log T + 34,55$;
- $C = \log [\text{Ca}^{2+}] - 0,4$;
- $D = \log [\text{zasadowość}]$;
- TDS – całkowita ilość rozpuszczonych substancji [mg/dm^3];
- T – temperatura [K];
- Ca^{2+} – stężenie wapnia [mg/dm^3];
- zasadowość [$\text{mgCaCO}_3/\text{dm}^3$].

Indeks Stabilności Ryznara (Ryznar 1944), wykorzystywany do oceny potencjału korozyjnego wody i tendencji do wytrącania wtórnych osadów, obliczany jest według wzoru (6.3) (Prisyazhniuk 2007; Tomaszewska 2011c):

$$RSI = 2 \cdot pH_s - pH \quad (6.3)$$

gdzie:

pH_s, pH – aktywność jonów wodorowych w nasyconym roztworze $CaCO_3$ i w analizowanej wodzie termalnej.

Według Ryznara (Ryznar 1944; Lenntech 2022) i Tomaszewskiej (Tomaszewska 2011c), gdy:

- $RSI < 6$ – istnieje tendencja do intensywnego wytrącania się osadów, rośnie ona wraz ze spadkiem wartości RSI;
- $RSI > 7$ – istnieje tendencja do wytrącania się osadów $CaCO_3$ w niewielkich ilościach, instalacja nie jest zabezpieczona przed korozją;
- $RSI > 8$ – korozyjny charakter wody rośnie wraz ze wzrostem RSI.

Wartość indeksów $LSI > 0$ i $RSI < 6,2$ oznacza, że wskazana woda jest przesycona względem $CaCO_3$ i może generować wytrącanie osadów wtórnych. Wartości indeksów $LSI = 0$ oraz $RSI = 6,2-6,8$ oznaczają równowagę węglanowo-wapniową, korozja i skaling nie powinny zachodzić. Natomiast wody, dla których $LSI < 0$ oraz $RSI > 6,8$, cechuje korozyjność kwasowęglowa (Tomaszewska 2011b).

6.4.2. Metoda modelowania geochemicznego

W celu określenia charakteru analizowanych wód termalnych oraz przeprowadzenia prognozy skalingu wykonano modelowanie geochemiczne za pomocą programu PHREEQC (Phreeqc Interactive 3.3.3-10424 – PHREEQCI oraz bazy minerałów Wateq4f) (Parkhurst i in. 1980; Ball, Nordstrom 1991; Parkhurst, Appelo 1999; Bujakowski 2010; Parkhurst, Appelo 2013; Zdechlik i in. 2015; Lu i in. 2022). Jako parametry wejściowe do wykonania modelowania geochemicznego wykorzystano wyniki analiz fizykochemicznych wód termalnych LM-WT, MM-WT i HM-WT (SOLUTION_SPECIES). Plik wyjściowy modelowania stanu termodynamicznego wody zawiera między innymi informacje o wskaźnikach nasycenia minerałów oraz formach występowania składników rozpuszczonych w wodzie (form specyacyjnych).

Stan równowagi termodynamicznej określany jest za pomocą wskaźnika nasycenia (SI) (ang. Saturation Index). Wskaźnik SI każdego minerału obliczony został na podstawie aktywności rozpuszczonych związków: jonów prostych, par jonowych i kompleksów. Ogólny wzór dla dowolnego minerału reprezentowanego jako k jest następujący (Parkhurst, Appelo 1999; Tomaszewska 2011c) (6.4):

$$SI = \log \left(\frac{Q}{K} \right)_k = \log Q_k - \log K_k \quad (6.4)$$

gdzie:

- SI – wskaźnik nasycenia względem danego minerału k ;
- Q – iloczyn jonowych rzeczywistych stężeń składników mogących wchodzić z danym minerałem k w reakcję rozpuszczania/wytrącania;
- K – stała równowagi wynikająca z prawa działania masy i/lub iloczynu rozpuszczalności dla określonej temperatury, w jakiej przebiega reakcja między minerałem k i roztworem wodnym.

Wzór ten definiuje zarówno reakcję chemiczną, $\log K$, jak i dane termodynamiczne dla każdej z form specjacyjnych, czyli formy występowania pierwiastków w wodzie. Wartość wskaźnika nasycenia (SI) służy rozpoznaniu stanu równowagi wody względem minerałów, które potencjalnie mogą wykryzalizować się z wody, zatem stanu równowagi, nienasyce-
 nia lub przesyce-
 nia. W warunkach naturalnych stan równowagi termodynamicznej między wodą a minerałem odpowiada wartościom $SI = 0 \pm 5\% \log K$. Wartości SI powyżej i poniżej $0 \pm 0,05 \log K$ odpowiadają odpowiednio stanom przesyce-
 nia i nienasyce-
 nia. Stan przesyce-
 nia wskazuje na tendencję do wytrącania się danego minerału z wody, natomiast stan nienasyce-
 nia sugeruje, że takie zjawisko nie będzie miało miejsca (Parkhurst, Appelo 1999; Bodzek, Konieczny 2005; Tomaszewska 2008, 2011c; Tomaszewska, Bodzek 2013b; Tomaszewska, Tyszer 2017).

Na formy występowania rozpuszczonych składników wpływają siły jonowe wody, jej odczyn pH, potencjał redoks Eh oraz obecności innych substancji zawartych w wodach (Witczak i in. 2013). W warunkach ciśnieniowych, podczas procesu odsalania wód, może występować zjawisko polaryzacji stężeniowej na powierzchni membrany (Bodzek, Konieczny 2005; Tomaszewska, Bodzek 2013b; Tomaszewska, Tyszer 2017), co sprawia, że nawet w przypadku stwierdzenia w wyniku modelowania termodynamicznego stanu równowagi pomiędzy wodą i danym minerałem możliwy jest skaling membran. W niniejszej pracy analizowano zmienność wskaźnika SI względem następujących faz mineralnych: węglanów (aragonitu, kalcytu i dolomitu), krzemianów (kwarc, silicagel chalcedon i SiO_2 amorficzna), siarczanów (anhydryt, baryt i gips), hydroksyapatytu, kaolinitu i gibbsytu, a także maghemitu, hematytu, getytu i magnetytu.

6.5. Dobór antyskalantów

Do badań chemicznej redukcji skalingu wytypowano pięć antyskalantów: cztery firmy Veolia Water Solution & Technologies (Hydrex Anti-Scalant 4101, Hydrex Anti-Scalant 4102, Hydrex Anti-Scalant 4104 i Hydrex Anti-Scalant 4109) (Karta produktu A1; Karta produktu A2; Karta produktu A3; Karta produktu A4) oraz jeden firmy Link Chemie Polska (Chem-

komplex ASC 520) (Karta produktu A5), które przeznaczone są do stosowania w systemach odsalania wód w procesach NF i RO (tab. 6.2). Dawki poszczególnych antyskalantów z grupy Hydrex wstępnie dobrano w oparciu o wyniki prognozy opartej na The Hydrex Antiscalant Dosing Calculator, czyli kalkulatora uwzględniającego właściwości fizykochemiczne nadawy. Ze względu na wyniki badań wyprzedzających, które wykazały, że roztwór nadawy po dodaniu antyskalantu z grupy Hydrex wykazuje pH w zakresie 2,5–4,5 w przypadku A1, A3 i A4, a po dodaniu A2 w zakresie 8,5–9,5, uznano, że dawki te są zawyżone. Stąd po analizie literatury ustalono, że zostaną one skorygowane tak, aby pH nadawy po dodaniu kwaśnych antyskalantów (A1, A3 i A4) nie wynosiło poniżej $5,5 \pm 0,5$, a w przypadku antyskalanta zasadowego (A2) nie więcej niż $7,0 \pm 0,5$. Jest to zgodne z wynikami wcześniejszych badań (Tomaszewska, Bodzek 2013a). Dawki antyskalanta firmy Link Chemie Polska (Chemkomplex ASC 520) przyjęto zgodnie z zaleceniem producenta, bez konieczności wprowadzania korekty w oparciu o pH nadawy.

Wszystkie wytypowane do badań antyskalanty z grupy Hydrex (A1, A2, A3, i A4) to nietoksyczne substancje, które posiadają certyfikat ANSI/NSF Standard 60 (Certyfikat NSF/ANSI 60)

Tabela 6.2

Charakterystyka antyskalantów wytypowanych do badań (Karta produktu A1; Karta produktu A2; Karta produktu A3; Karta produktu A4; Karta produktu A5; Tomaszewska i in. 2017b, 2017c; Tomaszewska red. 2018)

Table 6.2

Characteristics of antiscalants selected for testing (Karta produktu A1; Karta produktu A2; Karta produktu A3; Karta produktu A4; Karta produktu A5; Tomaszewska et al. 2017b, 2017c; Tomaszewska ed. 2018)

Antyskalant	Hydrex Anti-Scalant 4101	Hydrex Anti-Scalant 4102	Hydrex Anti-Scalant 4104	Hydrex Anti-Scalant 4109	ChemKomplex 520 ASC
Oznaczenie	A1	A2	A3	A4	A5
Producent	Veolia Water Solution & Technologies				Link Chemie Polska
Skład	Mieszanina fosfonianów i dyspergatorów				Mieszanina polimerowych kwasów karboksylowych i fosfonowych
Inhibitor skalingu	CaSO ₄ CaCO ₃	CaSO ₄ SrSO ₄ BaSO ₄ CaCO ₃ wodorotlenki żelaza	CaSO ₄ CaCO ₃ SiO ₂	SiO ₂ , a także w mniejszym stopniu kontroluje: CaCO ₃ , SrSO ₄ , BaSO ₄ , CaF ₂ , tlenki metali	SiO ₂ a także w mniejszym stopniu kontroluje: CaCO ₃
Odczyn pH	3,3	10–11,5	1–2	1,5–3,5	9,3
Zastosowana dawka	1 ml/dm ³	1 ml/dm ³	0,7 ml/dm ³	0,7 ml/dm ³	6 ml/dm ³ (min.) 10 ml/dm ³ (śr.) 12 ml/dm ³ (maks.)

i mogą być stosowane w systemach wytwarzających wodę przeznaczoną do spożycia (Karta produktu A1; Karta produktu A2; Karta produktu A3; Karta produktu A4). Również wszystkie składniki antyskalanta firmy Link Chemie Polska oznaczonego jako A5 są zgodne z normą DIN EN 15040 (Norma DIN EN 15040), dopuszczającą produkt do wykorzystania w systemach wytwarzających wodę przeznaczoną do spożycia (Karta produktu A5). Antyskalanty A1, A2, A3 i A4 to płynne preparaty oparte na mieszaninie fosfonianów i dyspergatorów (Karty produktów A1; A2; A3; A4), natomiast antyskalant A5 to preparat bazujący na polimerowych kwasach karboksylowych i fosfonowych, który nie zawiera fosforanów (Karta produktu A5). Antyskalant A3 można uznać za najbardziej uniwersalny, gdyż jako jedyny z analizowanych produktów jest przeznaczony do zapobiegania wytrącaniu się zarówno osadów siarczanowych, krzemianowych, jak i węglanowych (Karty produktów A1; A2; A3; A4; A5; tab. 6.2). Dla antyskalanta A5 przeprowadzono badania w trzech dawkach wskazanych przez producenta, mogących wpływać na odmienne wyniki badań. Producent antyskalantów A1–A4 nie zalecał zróżnicowanych dawek antyskalantów.

6.6. Opis badań

6.6.1. Podstawowe założenia

Badane wody termalne (LM-WT, MM-WT i HM-WT) charakteryzują się mineralizacją poniżej 10 g/dm^3 , dlatego w badaniach zastosowano stosunkowo niskie ciśnienie operacyjne wynoszące 10 bar oraz 15 bar. Wszystkie badania prowadzono z wykorzystaniem nowej membrany.

Temperatura nadawy we wszystkich badaniach prowadzonych z wykorzystaniem systemu dead-end wynosiła 22°C . Miało to na celu przeprowadzenie badań w temperaturze zbliżonej do tej, jaką ma woda termalna wykorzystana w kaskadowym systemie odzysku energii. W instalacjach przemysłowych odsalania wód metodami membranowymi temperatura nadawy nie powinna przekraczać $35\text{--}45^\circ\text{C}$ ze względu na specyfikację techniczną membran. Jednakże, mając na celu rozpoznanie warunków pracy systemu przy wyższym (i niższym) stopniu schłodzenia wody termalnej, badania z wykorzystaniem systemu cross-flow prowadzono w temperaturze nadawy wynoszącej 15°C , 22°C i/lub 30°C . Dokładność pomiaru temperatury wynosiła 1°C i oscylowała w zakresie błędów pomiaru. Wraz ze wzrostem temperatury lepkość wody maleje i zmniejszają się opory jej przepływu. Temperatura nadawy może wpływać również na intensywność skalingu membran (Houcine i in. 1999; Tomaszewska, Bodzek 2013b; Tomaszewska i in. 2018c).

Badania w ramach technicznej optymalizacji procesu odsalania (doboru membran NF i RO oraz antyskalantów) prowadzono dla wód termalnych MM-WT oraz HM-WT przy odzysku: 1) 50% permeatu (50% permeatu i 50% koncentratu) oraz 2) 75% permeatu (75% permeatu i 25% koncentratu). Dla wody słodkiej LM-WT przeprowadzono wyłącznie badania oceny możliwości pozyskania z niej nowych produktów – wody odsolonej oraz koncentratów termalnych na dobranej w wyniku technicznej optymalizacji procesy membran RO.

Typowe instalacje wykorzystujące proces RO do odsalania wód słonawych pracują z 35–85-procentowym odzyskiem permeatu (Perez-Gonzalez i in. 2012), natomiast dla wód morskich odsetek ten wynosi od 30% do 40% (Song i in. 2013).

6.6.2. Badania z wykorzystaniem systemu dead-end

Każdorazowo objętość nadawy dla badań z wykorzystaniem systemu dead-end wynosiła 300 ml. Ciśnienie operacyjne (ciśnienie wody zasilającej membranę) w zależności od prowadzonego badania wynosiło 10 lub 15 bar (tab. 6.3).

W trakcie badań prowadzono pomiar czasu potrzebnego na uzyskanie każdego kolejnych 5 ml permeatu w celu określania wydajności układu jednostkowego.

W przypadku badań przeprowadzonych z zastosowaniem antyskalantów A1–A5 przed umieszczeniem nadawy w zbiorniku zasilającym dodawano do niej ustaloną dawkę antyskalanta (tab. 6.2).

W tabeli 6.3 zestawiono podstawowe parametry procesowe odsalania wód LM-WT, MM-WT i HM-WT wykonane z wykorzystaniem systemu dead-end w ramach przyjętego, złożonego programu badawczego.

Tabela 6.3

Badania przeprowadzone dla wód LM-WT, MM-WT i HM-WT z wykorzystaniem systemu dead-end

Table 6.3

Tests conducted for LM-WT, MM-WT and HM-WT waters using the dead-end system

Badanie	Woda termalna	Temperatura nadawy [°C]	Ciśnienie operacyjne [bar]	Odzysk permeatu [%]	Antyskalant	Typ membrany	Objętość nadawy [ml]	Proces
Dobór membrany RO	MM-WT	22	15	50	Nie	BW30FR	300	RO
				75		BW30FR		
				50		BW30HRi		
				75		BW30HRi		
				50		AG		
				75		AG		
				50		BWHR		
				75		BWHR		
	HM-WT	22	15	50	Nie	BW30FR	300	RO
				75		BW30FR		
				50		BW30HRi		
				75		BW30HRi		
				50		AG		
				75		AG		
50	BWHR							

Tabela 6.3 cd.
Table 6.3 cont.

Badanie	Woda termalna	Temperatura nadawy [°C]	Ciśnienie operacyjne [bar]	Odzysk permeatu [%]	Antyskalant	Typ membrany	Objętość nadawy [ml]	Proces
Dobór antyskalanta	MM-WT	22	15	50	A1	BW30FR	300	RO
					A2			
					A3			
					A4			
					A5 (min.)			
					A5 (śr.)			
					A5 (maks.)			
	HM-WT	22	15	50	A1	BW30FR	300	RO
					A2			
					A3			
					A4			
					A5 (min.)			
					A5 (śr.)			
					A5 (maks.)			
Załączenie LM-WT	LM-WT	22	15	75	Nie	BW30FR	300	RO
	LM-WT		10					

6.6.3. Badania z wykorzystaniem systemu cross-flow

Badania w systemie cross-flow prowadzono w układzie jednostopniowym (RO) i dwustopniowym (NF-RO). Dla jednostopniowego procesu badań w zbiorniku zasilającym umieszczano nadawę w objętości 5000 ml. Z kolei dla dwustopniowego układu odsalania w pierwszej kolejności przeprowadzono proces wstępnego uzdatniania z wykorzystaniem membrany NF przy objętości 8000 ml nadawy. Następnie uzyskany permeat po NF w objętości 4000 ml (50-procentowy odzysk permeatu w procesie NF) stanowił nadawę do procesu RO.

W tabeli 6.4 zestawiono podstawowe parametry procesów przeprowadzonych z wykorzystaniem systemu cross-flow w ramach przyjętego, złożonego programu badań laboratoryjnych odsalania/zależania wybranych wód termalnych.

Tabela 6.4

Badania przeprowadzone dla wód LM-WT, MM-WT i HM-WT z wykorzystaniem systemu cross-flow

Table 6.4

Tests conducted for LM-WT, MM-WT and HM-WT waters using the cross-flow system

Badanie	Woda termalna	Temperatura nadawy [°C]	Ciśnienie operacyjne [bar]	Odzysk permeatu [%]	Antyskalant	Typ membrany	Objętość nadawy [ml]	Proces
Dobór antyskalanta	MM-WT	15	10	50	Nie	NF270	5000	NF
		15			A3			
		30			Nie			
		30			A3			
Dobór membrany NF	MM-WT	22	10	50	Nie	NF270	8000	NF
	HM-WT	22	10	50	Nie	NF270	8000	NF
	HM-WT	22	10	50	Nie	NF90	8000	NF
Dwustopniowy układ NF-RO	MM-WT	22	10	50	Nie	NF270	8000	NF
	MM-WT*	22	15	50	Nie	BW30FR	4000	RO
	HM-WT	22	10	50	Nie	NF90	8000	NF
	HM-WT**	22	15	50	Nie	BW30FR	4000	RO
Założenie LM-WT	LM-WT	22	15	50	Nie	BW30FR	5000	RO

* Permeat MM-WT po procesie NF jako nadawa do procesu RO.

** Permeat HM-WT po procesie NF jako nadawa do procesu RO.

6.7. Metodyka oceny efektywności procesu membranowego

Przed przystąpieniem do badań każda nowa membrana była kondycjonowana poprzez filtrację wody dejonizowanej w celu ustabilizowania strumienia permeatu. Wydajność układów jednostkowych określono za pomocą uzyskanego bezwzględnego strumienia permeatu (J_v) według wzoru wprowadzonego w rozdziale 4.3 (wzór 4.1).

$$J_v = \frac{V}{(F \cdot t)} \quad (4.1)$$

gdzie:

- V – objętość permeatu [dm^3];
- F – powierzchnia czynna membrany [m^2];
- f – czas filtracji [h].

Współczynniki retencji (odrzućenia) R [%] analizowanych składników nieorganicznych obliczono z wykorzystaniem wzoru przedstawionego również w rozdziale 4.3 (wzór 4.2).

$$R = \left(1 - \frac{c_p}{c_n} \right) \cdot 100\% \quad (4.2)$$

gdzie:

- R – współczynnik retencji [%];
- C_p – stężenie (koncentracja) analizowanego składnika w permeacie [mg/dm^3];
- C_n – stężenie (koncentracja) analizowanego składnika w wodzie termalnej (nadawie) [mg/dm^3].

Optymalizację procesu odsalania wód termalnych prowadzono, opierając się na efektach retencji R oraz wartościach uzyskanego bezwzględnego strumienia permeatu J_v .

6.8. Metodyka oceny skalingu membran

Badania mikroskopowe membran zrealizowano w celu rozpoznania składu mineralnego osadów wytrąconych na ich powierzchniach. Badania zrealizowano na Wydziale Inżynierii Budowlanej i Sanitarnej Politechniki Lubelskiej.

Skład chemiczny, a także morfologię głównych składników mineralnych osadów wytrąconych na powierzchni membrany określono w mikroskali za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego (SEM). Do wykonania badań wykorzystano mikroskop skaningowy FEI Qanta 250 FEG wyposażony w dodatkowy system analizy składu chemicznego, EDS EDAX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy), oparty na rozpraszaniu dyspersji energii. Skład mineralny związków wytrąconych na powierzchni membrany oznaczano metodą rentgenowskiej dyfrakcji proszkowej (XRD) przy użyciu dyfraktometru Philips X'pert APD (z goniometrem PW 3020), lampy Cu i monochromatora grafitowego. Badania przeprowadzono w zakresie kątów 5–60 2 θ . Dane dyfrakcyjne przetworzono z wykorzystaniem oprogramowania Philips X'Pert i ClayLab ver. 1.0. Fazy mineralne zidentyfikowano w oparciu o bazę danych PCPDFWIN ver. 1.30 (formalizowana przez JCPDS-ICDD) (Tomaszewska red. 2018).

7. Wyniki badań

7.1. Właściwości fizykochemiczne wód termalnych

Szczegółową charakterystykę fizykochemiczną badanych wód termalnych LM-WT, MM-WT oraz HM-WT przedstawiono w tabeli 7.1.

Woda termalna LM-WT

Woda termalna LM-WT charakteryzuje się mineralizacją poniżej 0,5 g/dm³ (tab. 7.1) oraz zawartością Fe²⁺ wynoszącą ponad 0,3 mg/dm³ i stężeniem H₂SiO₃ ponad 26 mg/dm³. W jej składzie dominują HCO₃⁻ (ponad 319 mg/dm³), Ca²⁺ (ponad 58 mg/dm³) i Na⁺ (34,71 mg/dm³), co nadaje wodzie typ hydrogeochemiczny HCO₃-Ca-Na według klasyfikacji Szczukariewa–Prikłońskiego. Metale ciężkie występują w wodzie w niskich stężeniach, poniżej granicy oznaczalności.

Woda termalna MM-WT

Słonawa woda termalna MM-WT ma mineralizację równą nieco ponad 2,5 g/dm³ (tab. 7.1), a także wysokie stężenie H₂SiO₃ (ponad 79 mg/dm³) i B (9,76 mg/dm³). Wśród głównych jej składników można wskazać: Na⁺ (ponad 488 mg/dm³), Ca²⁺ (ponad 194 mg/dm³), SO₄²⁻ (ponad 854 mg/dm³) i Cl⁻ (ponad 487 mg/dm³), co według klasyfikacji Szczukariewa–Prikłońskiego nadaje wodzie typ hydrogeochemiczny SO₄-Cl-Na-Ca. Wysoka zawartość H₂SiO₃ i SO₄²⁻ w wodzie może powodować zjawisko skalingu. Woda termalna MM-WT ma niskie stężenie metali ciężkich (poniżej granicy oznaczalności), z wyjątkiem Cr³⁺ (0,019 mg/dm³).

Woda termalna HM-WT

Ostatnia z badanych wód cechuje się mineralizacją wynoszącą ponad 6,6 g/dm³ (tab. 7.1), zawartością Fe²⁺ równą niemal 0,5 mg/dm³ i zawartością H₂SiO₃ ponad 34 mg/dm³. W jej składzie fizykochemicznym przeważają Na⁺ (2417 mg/dm³) oraz Cl⁻ (3719 mg/dm³), co według klasyfikacji Szczukariewa–Prikłońskiego nadaje wodzie typ hydrogeochemiczny Cl-Na. Woda HM-WT charakteryzuje się stężeniem Cr³⁺ równym 0,043 mg/dm³. Zawartość pozostałych metali ciężkich jest niska, poniżej granicy oznaczalności.

Tabela 7.1

Charakterystyka fizykochemiczna wód termalnych wykorzystywanych w badaniach

Table 7.1

Physicochemical characteristics of thermal waters used in the research

Składnik	LM-WT [mg/dm ³]	MM-WT [mg/dm ³]	HM-WT [mg/dm ³]
M**	491,4	2 587,7	6 697,8
Na ⁺	34,71	488,70	2 417,00
K ⁺	15,20	47,60	20,45
Li ⁺	0,019	1,138	0,174
Ca ²⁺	58,69	194,10	127,80
Mg ²⁺	13,50	41,60	21,50
Ba ²⁺	0,0184	0,0436	0,0921
Sr ²⁺	1,079	6,244	4,947
Fe ²⁺	0,323	0,232	0,498
Ag ⁺	0,002	<0,001	<0,001
Cu ²⁺	<0,001	0,002	0,025
Se ²⁺	<0,010	<0,010	<0,010
Sb ³⁺	<0,0002	0,0004	<0,0002
As ³⁺	<0,001	0,002	0,007
I ⁻	0,010	0,099	0,053
Cl ⁻	16,5	487,9	3 719,0
SO ₄ ²⁻	4,13	854,70	72,34
HCO ₃ ⁻	319,2	343,3	273,8
Cr ³⁺	<0,005	0,019	0,043
Cd ²⁺	<0,0003	<0,0003	<0,0003
Ni ²⁺	<0,001	<0,001	<0,001
Pb ²⁺	<0,0001	<0,0001	<0,0001
Hg ²⁺	<0,0001	<0,0001	<0,0001
Al ³⁺	<0,005	0,008	<0,005
H ₂ SiO ₃	26,57	79,43	34,01
B	0,09	9,76	0,95
pH	7,15	6,80	6,73
PEW [mS/cm]	0,487	3,35	10,04
Eh [mV]	314	298	258,0
Typ wody***	HCO ₃ -Ca-Na	SO ₄ -Cl-Na-Ca	Cl-Na

NA – nie analizowano; ** Mineralizacja wody; *** Według klasyfikacji Szczukariewa–Prıklöńskiego.

7.2. Dobór membran

W ramach technicznej optymalizacji procesu odsalania wodę termalną MM-WT oraz HM-WT poddano badaniom z wykorzystaniem systemu dead-end oraz cross-flow, zgodnie z przedstawionym w rozdziale 6.6 opisem badań, w celu doboru membrany RO i NF.

7.2.1. Prognoza agresywności i tendencji do wytrącania osadów wtórnych metodą wzorów empirycznych

Wskazane w tabeli 7.1 wyniki analiz fizykochemicznych stanowiły dane wejściowe do przeprowadzenia oceny agresywności i tendencji do wytrącania się osadów wtórnych z wód termalnych LM-WT, MM-WT i HM-WT z wykorzystaniem indeksów LSI oraz RSI. Wyniki empirycznych metod prognozowania agresywności i tendencji do tworzenia się osadów wtórnych przedstawione zostały w tabeli 7.2. Wskaźniki LSI i RSI zostały obliczone z wykorzystaniem kalkulatora Lenntech (Lenntech 2022).

Woda termalna LM-WT

Wyniki obliczeń wykazały, że LM-WT jest nieznacznie nienasycona w stosunku do CaCO_3 (LSI = -0,24). Zgodnie z przyjętym zakresem równowagi (LSI = $\pm 0,4$) należy wskazać, że woda ta jest neutralna i nie powinny wytrącać się z niej osady. Natomiast wartość wskaźnika RSI równa 7,6 implikuje jej agresywny charakter względem stali (tab. 7.2).

Tabela 7.2

Wyniki empirycznych metod przewidywania tendencji do wytrącania się CaCO_3 w wodach termalnych LM-WT, MM-WT oraz HM-WT (wskaźniki RSI i LSI)

Table 7.2

Results of empirical methods for predicting the tendency to CaCO_3 precipitation in LM-WT, MM-WT and HM-WT thermal waters (RSI and LSI indicators)

Parametr	LM-WT	MM-WT	HM-WT
LSI	-0,24	-0,32	-0,90
pH _s	7,4	7,1	7,6
Wskazanie na podstawie Langelier 1936	Woda jest uważana za neutralną i nie powinna oddziaływać korozyjnie na stal, nie powinny również wytrącać się z niej osady		Woda jest nienasycona w stosunku do CaCO_3 , ma tendencję do usuwania istniejących powłok ochronnych w urządzeniach. Woda może być korozyjna dla stali
RSI	7,6	7,4	8,5
Wskaźnik na podstawie Ryznar 1942	Istnieje tendencja do wytrącania się osadów CaCO_3 w niewielkich ilościach, instalacja nie jest zabezpieczona przed korozją		Korozyjny charakter wody

Woda termalna MM-WT

Podobną prognozę uzyskano dla wody MM-WT, która również jest w równowadze z CaCO_3 (nieznacznie nienasycona względem CaCO_3). Podczas procesów jej odsalania nie powinno występować zjawisko skalingu. Z kolei obliczona wartość wskaźnika RSI wskazuje, że istnieje tendencja do wytrącania się z niej osadów CaCO_3 w niewielkich ilościach, instalacja nie jest zabezpieczona przed korozją (tab. 7.2).

Woda termalna HM-WT

Jedynie dla wody HM-WT uzyskano wartość wskaźnika LSI charakterystyczną dla wody nienasyconej w stosunku do CaCO_3 . Wskaźnik RSI wyniósł 8,5, potwierdzając jej znaczącą agresywność względem stali (tab. 7.2).

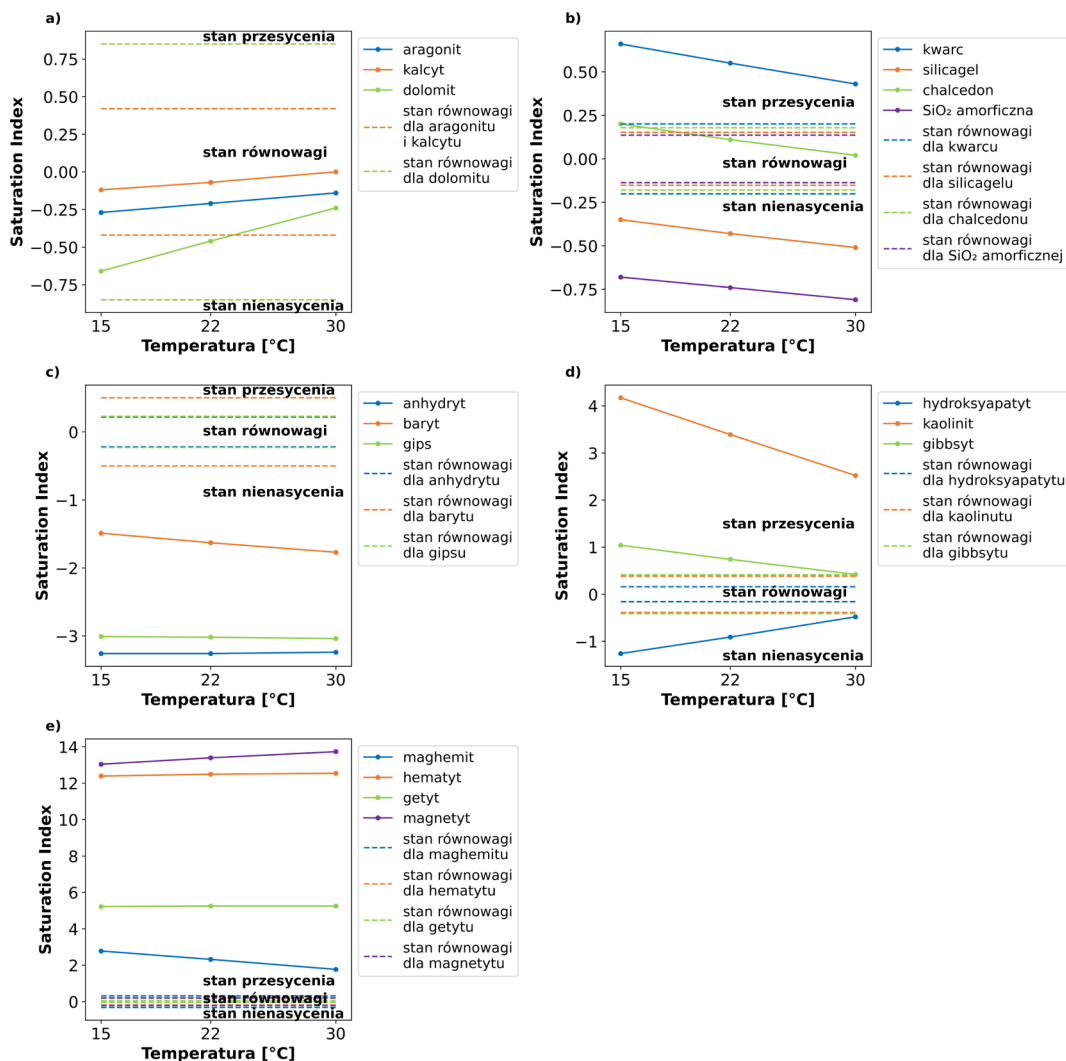
7.2.2. Wyniki modelowania geochemicznego

Program PHREEQC wykorzystano do obliczenia stanu równowagi termodynamicznej dla prognozy możliwości wytrącania się wtórnych osadów mineralnych na membranach (skalingu membran). Jako parametry wejściowe wykorzystano wyniki analiz fizykochemicznych wskazane w tabeli 7.1. Linie przerywane na każdym wykresie zmienności wskaźnika nasycenia SI względem wybranych faz mineralnych reprezentują granice niepewności oznaczeń określone przedziałem $\pm 0,05 \log K$ (rys. 7.1, 7.3, 7.5, 7.12, 7.14, 7.16).

Woda termalna LM-WT

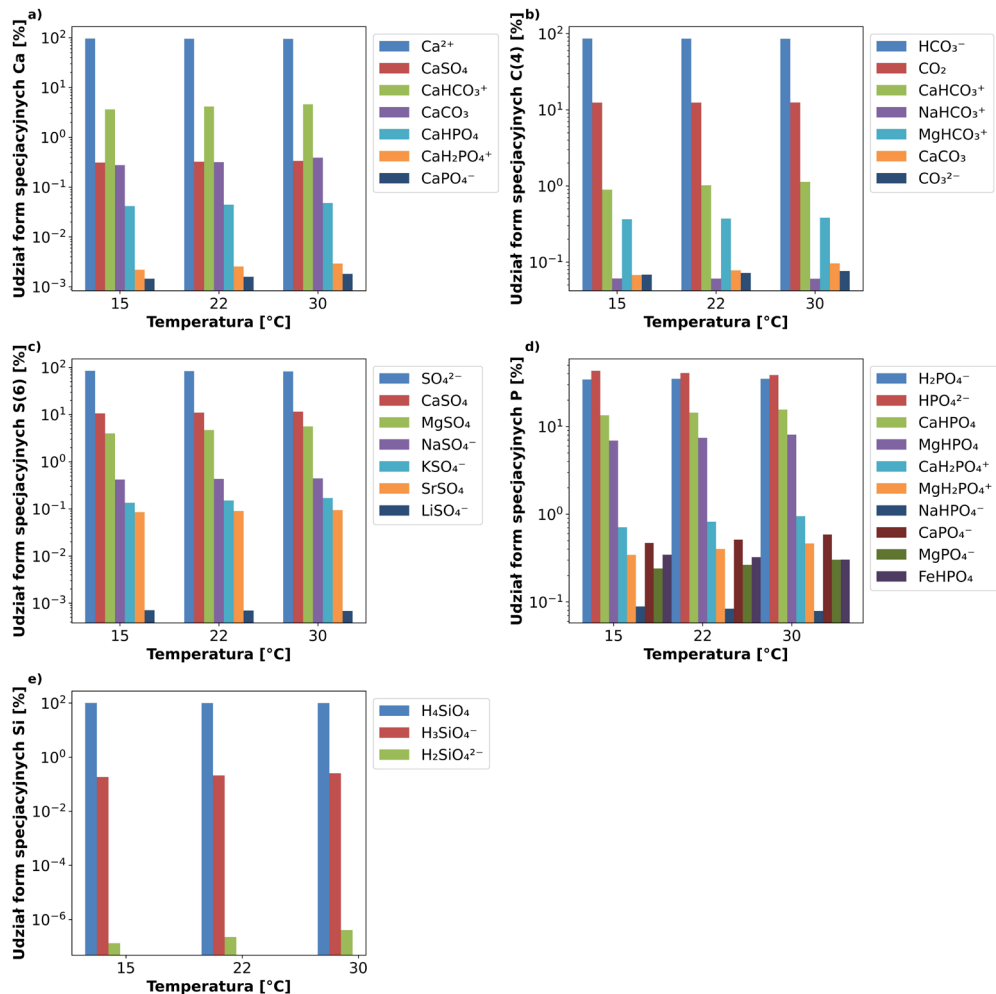
Zmienność wskaźnika nasycenia SI względem wybranych faz mineralnych: a) węglanów (aragonit, kalcyt i dolomit), b) krzemianów (kwarc, silicagel, chalcedon, SiO_2 amorficzna), c) siarczanów (anhydryt, baryt i gips), d) hydroksyapatytu, kaolinitu oraz gibbsytu, e) maghemitu, hematytu, getytu oraz magnetytu w funkcji temperatury (15°C , 22°C oraz 30°C) dla wody termalnej LM-WT przedstawiono na rysunku 7.1. Procentowy udział form specjacyjnych (na podstawie stężeń molalnych) wybranych składników wody: a) Ca, b) C(4), c) S(6), d) P, e) Si, w temperaturze 15°C , 22°C oraz 30°C zaprezentowano na rysunku 7.2.

Na podstawie wykonanych prognoz można wywnioskować, że woda termalna LM-WT w analizowanym zakresie temperatur jest przesycona względem kwarcu i chalcedonu (tylko w temperaturze 15°C) (rys. 7.1b), kaolinitu ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), gibbsytu ($\text{Al}(\text{OH})_3$) (rys. 7.1d), hematytu (Fe_2O_3), getytu (FeOOH), magnetytu (Fe_3O_4) oraz maghemitu (Fe_2O_3) (rys. 7.1e). Pomimo zauważonej tendencji ze względu na niewielkie stężenia Al^{3+} ($< 0,005 \text{ mg/dm}^3$) i Fe^{2+} ($0,323 \text{ mg/dm}^3$) w wodzie LM-WT (tab. 7.1) nie prognozuje się wytrącania kaolinitu, gibbsytu, a także tlenków i wodorotlenków żelaza na większą skalę. Niezależnie od wartości analizowanej temperatury wody zasilającej badania wykazały, że dominować w niej będą te same formy specjacyjne Ca (Ca^{2+}), S(6) (SO_4^{2-}), C(4) (HCO_3^-), P (HPO_4^{2-}), a także Si (H_4SiO_4) (rys. 7.2a–e). Wzrost temperatury przyczyni się jedynie do nieznacznego spadku procentowego udziału głównych form specjacyjnych Ca, S i P (Ca^{2+} , SO_4^{2-} i HPO_4^{2-}) na rzecz podrzędnych form specjacyjnych (np. CaCO_3 , MgSO_4 i CaHPO_4). Nie stwierdzono tendencji do wytrącania minerałów węglanowych i siarczanowych.



Rys. 7.1. Zmienność wskaźnika nasycenia SI względem wybranych faz mineralnych: a) węglanów (aragonit, kalcyt i dolomit), b) krzemianów (kwarc, silicagel, chalcedon, SiO₂ amorficzna), c) siarczanów (anhydryt, baryt i gips), d) hydroksyapatytu, kaolinitu oraz gibbsytu, e) maghemitu, hematytu, getytu oraz magnetytu w funkcji temperatury (15°C, 22°C oraz 30°C) dla LM-WT

Fig. 7.1. Variability of the saturation index SI in relation to selected mineral phases: a) carbonates (aragonite, calcite and dolomite), b) silicates (quartz, silicagel, chalcedony, amorphous SiO₂), c) sulfates (anhydrite, barite and gypsum), d) hydroxyapatite, kaolinite and gibbsite, e) maghemite, hematite, goethite and magnetite as a function of temperature (15°C, 22°C and 30°C) for LM-WT

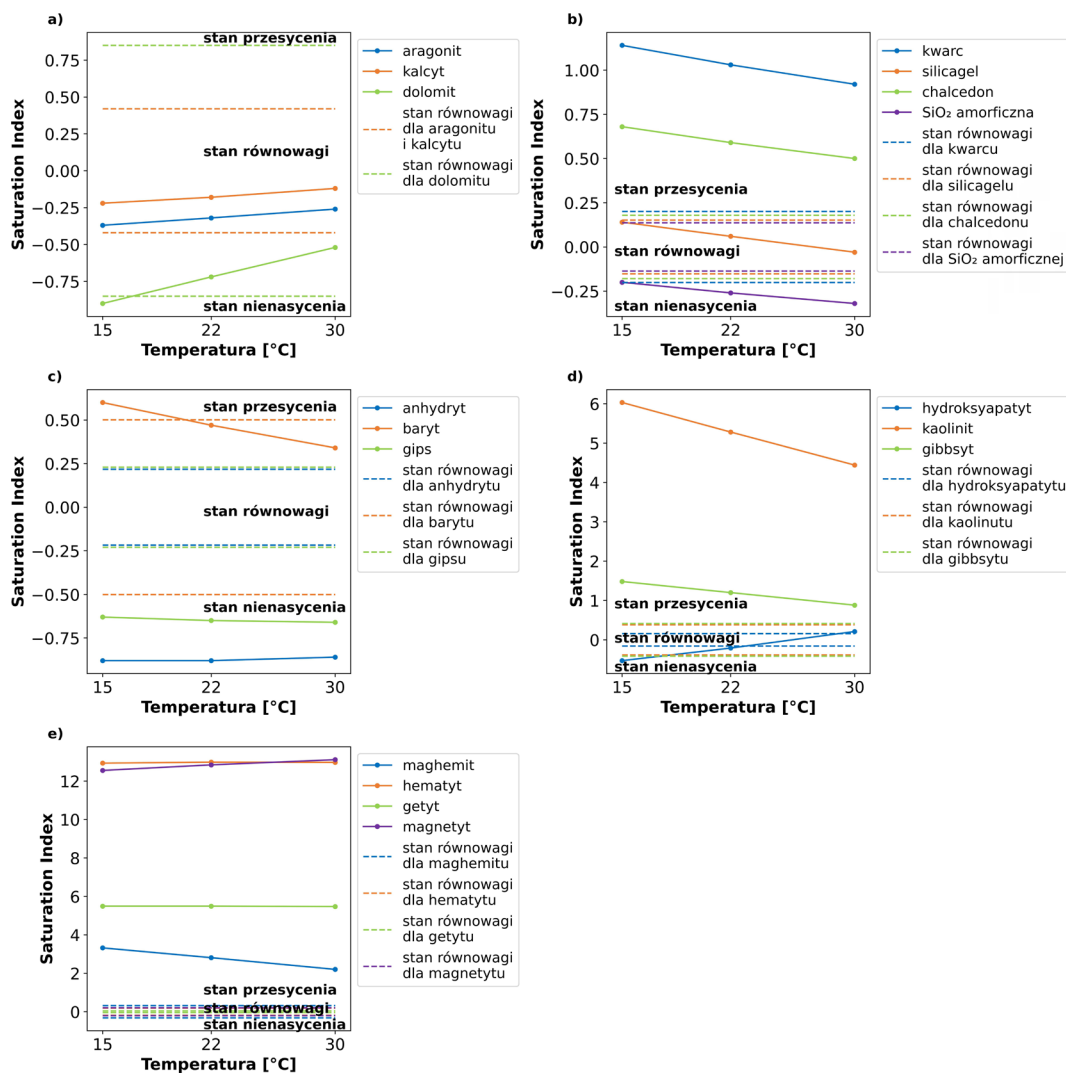


Rys. 7.2. Procentowy udział form specjacyjnych (na podstawie stężeń molalnych) wybranych składników wody: a) Ca, b) C(4), c) S(6), d) P oraz e) Si, woda termalna LM-WT w temperaturze 15°C, 22°C oraz 30°C

Fig. 7.2. Percentage distribution of speciation forms (based on molal concentrations) of selected water components: a) Ca, b) C(4), c) S(6), d) P, and e) Si in LM-WT thermal water at 15°C, 22°C, and 30°C

Woda termalna MM-WT

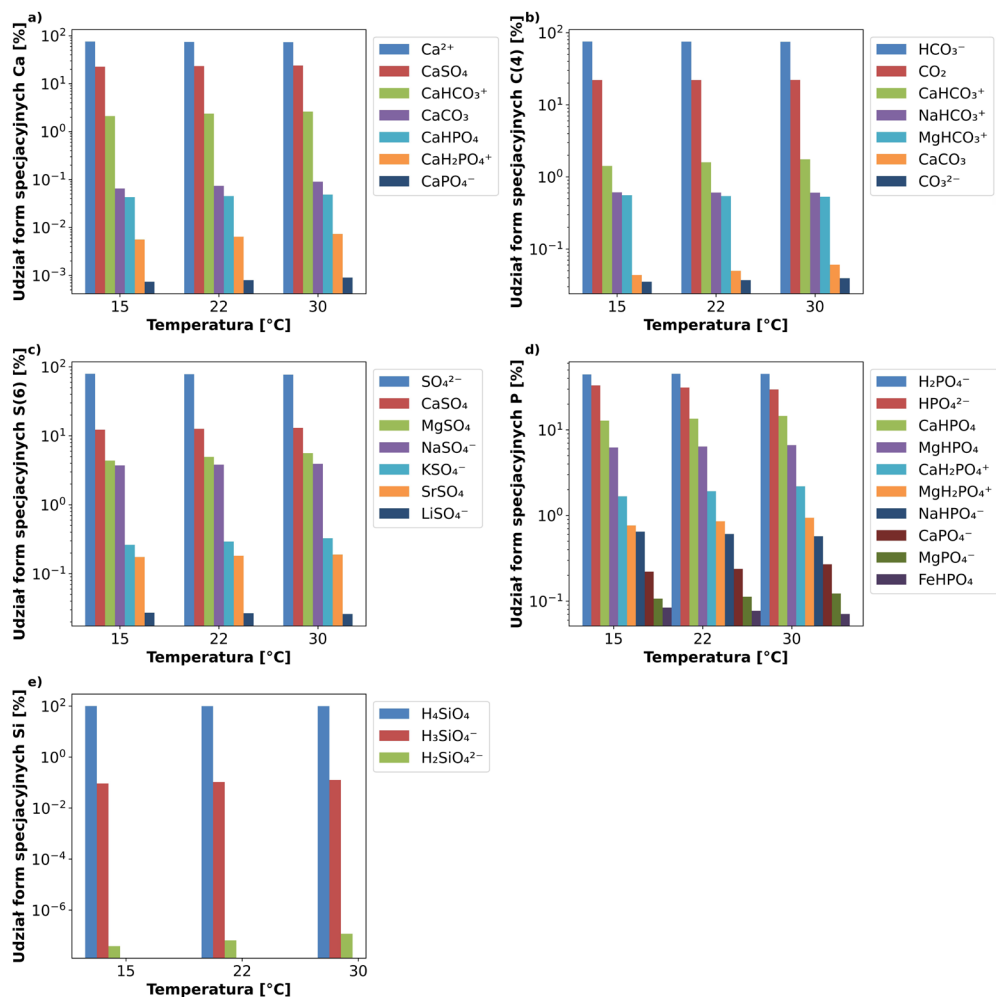
Zmienność wskaźnika nasycenia SI względem wybranych faz mineralnych: a) węglanów (aragonit, kalcyt i dolomit), b) krzemianów (kwarc, silicagel, chalcedon, SiO_2 amorficzna), c) siarczanów (anhydryt, baryt i gips), d) hydroksyapatytu, kaolinitu oraz gibbsytu, e) maghemitu, hematytu, getytu oraz magnetytu w funkcji temperatury (15°C, 22°C oraz 30°C) dla wody termalnej MM-WT zaprezentowano na rysunku 7.3. Procentowy udział form specjacyjnych (na podstawie stężeń molalnych) wybranych składników wody: a) Ca, b) C(4), c) S(6), d) P oraz e) Si, w temperaturze 15°C, 22°C oraz 30°C przedstawiono na rysunku 7.4.



Rys. 7.3. Zmienność wskaźnika nasycenia SI względem wybranych faz mineralnych: a) węglanów (aragonit, kalcyt i dolomit), b) krzemianów (kwarc, silicagel, chalcedon, SiO₂ amorficzna), c) siarczanów (anhydryt, baryt i gips), d) hydroksyapatytu, kaolinitu oraz gibbsytu, e) maghemitu, hematytu, getytu oraz magnetytu w funkcji temperatury (15°C, 22°C oraz 30°C) dla MM-WT

Fig. 7.3. Variability of the saturation index SI in relation to selected mineral phases: a) carbonates (aragonite, calcite and dolomite), b) silicates (quartz, silicagel, chalcedony, amorphous SiO₂), c) sulfates (anhydrite, barite and gypsum), d) hydroxyapatite, kaolinite and gibbsite, e) maghemite, hematite, goethite and magnetite as a function of temperature (15°C, 22°C and 30°C) for MM-WT

Ze wstępnych prognoz można wywnioskować, że woda termalna MM-WT w temperaturze 15°C wykazuje tendencję do przesylenia względem kwarcu i chalcedonu (rys. 7.3b), barytu (BaSO_4) (rys. 7.3c), kaolinitu ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) i gibbsytu ($\text{Al}(\text{OH})_3$) (rys. 7.3d), a także hematytu (Fe_2O_3), getytu (FeOOH), magnetytu (Fe_3O_4) oraz maghemitu (Fe_2O_3) (rys. 7.3e). Tendencja ta utrzymuje się wraz ze wzrostem temperatury wody dla wskazanych minerałów z wyjątkiem barytu (rys. 7.3c). Ze względu na niewielkie stężenia Ba^{2+} ($0,0436 \text{ mg/dm}^3$),



Rys. 7.4. Procentowy udział form specjacyjnych (na podstawie stężeń molalnych) wybranych składników woda: a) Ca, b) C(4), c) S(6), d) P oraz e) Si, woda termalna MM-WT w temperaturze 15°C, 22°C oraz 30°C

Fig. 7.4. Percentage distribution of speciation forms (based on molal concentrations) of selected water components: a) Ca, b) C(4), c) S(6), d) P, and e) Si in MM-WT thermal water at 15°C, 22°C, and 30°C

Al^{3+} (0,008 mg/dm³) i Fe^{2+} (0,232 mg/dm³) w wodzie MM-WT (tab. 7.1) nie prognozuje się istotnej roli w zakresie wytrącania barytu, kaolinitu, gibbsytu, a także tlenków i wodorotlenków żelaza. Przewiduje się, że z wody termalnej MM-WT w analizowanym zakresie temperatur mogą wytrącać się osady krzemianowe (kwarc, chalcedon). Przy niższej temperaturze wody zasilającej (15°C) dodatkowo można wskazać tendencję do wytrącania barytu, a przy wyższej (30°C) hydroksyapatytu (rys. 7.3d). Baryt (BaSO_4) charakteryzuje się wyjątkowo niską rozpuszczalnością. Zazwyczaj jego osady tworzą twardą, przylegającą do membrany warstwę bardzo trudną do usunięcia (Boerlage i in. 2002), jakkolwiek pomimo poszukiwań nie znaleziono efektywnego inhibitora skalingu dla tego minerału.

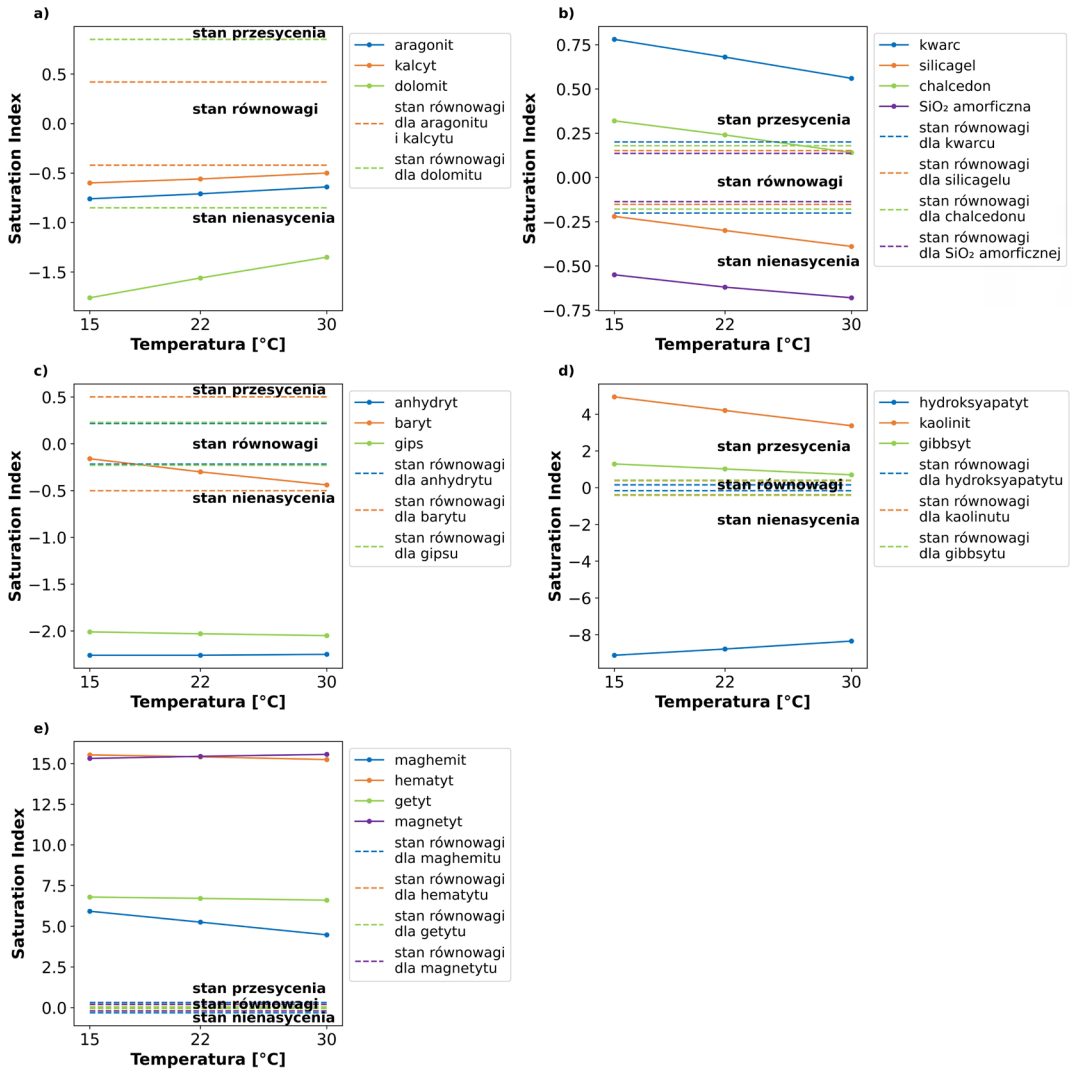
Na podstawie wyników prognozy procentowego udziału form specjacyjnych składników rozpuszczonych w wodzie (rys. 7.4a–e) można wywnioskować, że niezależnie od wartości temperatury wody zasilającej dominować w niej będą te same formy specjacyjne (Ca^{+2} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , H_2PO_4^- i H_4SiO_4). Wraz ze wzrostem temperatury zaobserwowano niewielki spadek prognozowanego procentowego udziału głównych form specjacyjnych Ca i S(6). Odwrotną tendencję zauważono dla dominującej formy specjacyjnej P.

Woda termalna HM-WT

Zmienność wskaźnika nasycenia SI względem wybranych faz mineralnych: a) węglanów (aragonit, kalcyt i dolomit), b) krzemianów (kwarc, silicagel, chalcedon, SiO_2 amorficzna), c) siarczanów (anhydryt, baryt i gips), d) hydroksyapatytu, kaolinitu oraz gibbsytu, e) maghemitu, hematytu, getytu oraz magnetytu w funkcji temperatury (15°C, 22°C oraz 30°C) dla wody termalnej HM-WT zaprezentowano na rysunku 7.5. Procentowy udział form specjacyjnych (na podstawie stężeń molalnych) wybranych składników wody: a) Ca, b) C(4), c) S(6), d) P oraz e) Si, w temperaturze 15°C, 22°C oraz 30°C przedstawiono na rysunku 7.6.

Na podstawie przeprowadzonych prognoz można wywnioskować, że woda termalna HM-WT w temperaturze 15°C jest przesycona względem kwarcu i chalcedonu (rys. 7.5b), kaolinitu i gibbsytu (rys. 7.5d), a także maghemitu, hematytu, getytu i magnetytu (rys. 7.5e). Tendencja ta utrzymuje się wraz ze wzrostem temperatury wody dla powyższych minerałów z wyjątkiem chalcedonu. Prognozuje się, że w 30°C woda HM-WT będzie w stanie równowagi z tym minerałem (rys. 7.5b). Tak jak dla wód LM-WT i MM-WT, dla wody HM-WT nie prognozuje się tendencji do wytrącania kaolinitu, gibbsytu, a także tlenków i wodorotlenków żelaza na większą skalę ze względu na niewielkie stężenia Al^{3+} (<0,005 mg/dm³) i żelaza Fe^{2+} (0,498 mg/dm³) w wodzie HM-WT (tab. 7.1)

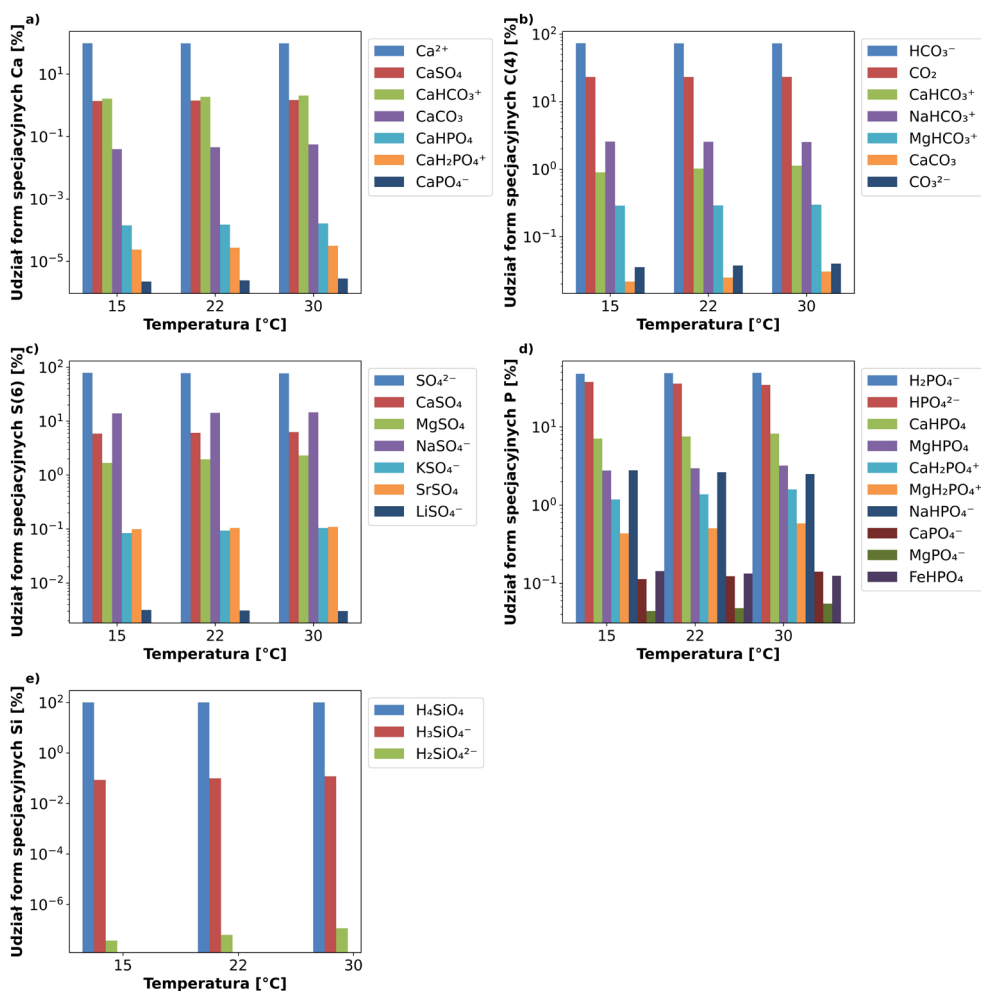
Ze wstępnych prognoz procentowego udziału form specjacyjnych (rys. 7.6) można wywnioskować, że niezależnie od temperatury wody zasilającej, tak jak dla wody termalnej LM-WT oraz MM-WT, w wodzie HM-WT dominować będą te same formy specjacyjne analizowanych składników (Ca^{2+} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , H_2PO_4^- i H_4SiO_4). Wzrost modelowanej temperatury wody termalnej przyczynia się do niemal niezauważalnego obniżenia prognozowanego procentowego udziału głównych form specjacyjnych Ca i S(6), tak jak w przypadku wody termalnej MM-WT. Tendencji tej nie zaobserwowano dla głównej formy specjacyjnej fosforu.



Rys. 7.5. Zmienność wskaźnika nasycenia SI względem wybranych faz mineralnych: a) węglanów (aragonit, kalcyt i dolomit), b) krzemianów (kwarc, silicagel, chalcedon, SiO₂ amorficzna), c) siarczanów (anhydryt, baryt i gips), d) hydroksyapatytu, kaolinitu oraz gibbsytu, e) maghemitu, hematytu, getytu oraz magnetytu w funkcji temperatury (15°C, 22°C oraz 30°C) dla HM-WT

Fig. 7.5. Variability of the saturation index SI in relation to selected mineral phases: a) carbonates (aragonite, calcite and dolomite), b) silicates (quartz, silicagel, chalcedony, amorphous SiO₂), c) sulfates (anhydrite, barite and gypsum), d) hydroxyapatite, kaolinite and gibbsite, e) maghemite, hematite, goethite and magnetite as a function of temperature (15°C, 22°C and 30°C) for HM-WT

Przeprowadzone badania wykazały, iż zastosowanie wyłącznie wzorów empirycznych do prognozy skalingu membran nie jest wystarczające. Badania modelowe, geochemiczne, dają większą precyzję i zakres prognoz ukierunkowanych na rozpoznanie potencjalnych zjawisk występujących w procesie odsalania/zatężania wód.



Rys. 7.6. Procentowy udział form specjacyjnych (na podstawie stężeń molalnych) wybranych składników wody: a) Ca, b) C(4), c) S(6), d) P oraz e) Si, woda termalna HM-WT w temperaturze 15°C, 22°C oraz 30°C

Fig. 7.6. Percentage distribution of speciation forms (based on molal concentrations) of selected water components: a) Ca, b) C(4), c) S(6), d) P, and e) Si in HM-WT thermal water at 15°C, 22°C, and 30°C

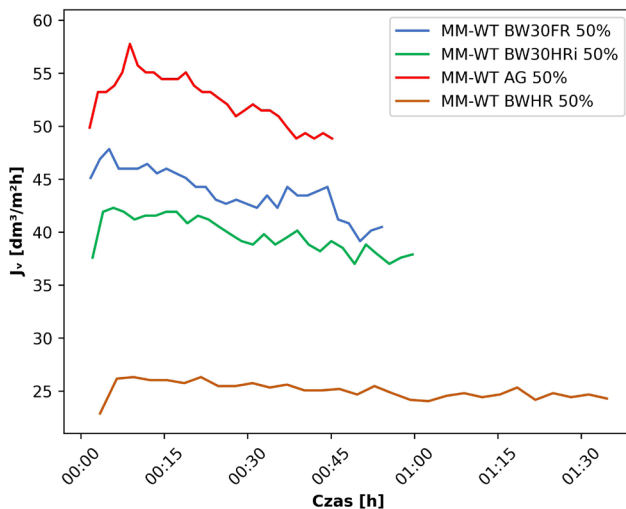
7.2.3. Wyniki badań laboratoryjnych

Dobór membran RO***Woda termalna MM-WT***

Zmiany wartości bezwzględnego strumienia permeatu w czasie dla badań z wodą termalną MM-WT przy zastosowaniu różnych membran RO z 50-procentowym odzyskiem permeatu (system dead-end) przedstawiono na rysunku 7.7, natomiast przy zastosowaniu różnych membran RO z 75-procentowym odzyskiem permeatu (system dead-end) przedstawiono na rysunku 7.8. W tabeli 7.3 oraz tabeli 7.4 przedstawiono charakterystykę fizykochemiczną oraz współczynniki retencji R dla poszczególnych składników uzyskanych permeatów MM-WT w badaniach z wykorzystaniem czterech badanych membran RO z odpowiednio 50-procentowym i 75-procentowym odzyskiem permeatu.

Woda termalna MM-WT charakteryzuje się wysokim stężeniem SO_4^{2-} , Cl^- , Na^+ i Ca^{2+} oraz H_2SiO_3 , a także stosunkowo wysokim stężeniem B (ponad 9 mg/dm^3).

Najwyższą wartość współczynnika retencji SO_4^{2-} (99,6%) uzyskano podczas testów metodą dead-end, z wykorzystaniem z membrany AG i 75-procentowym odzyskiem permeatu. Z kolei ponad 99-procentową retencję Ca^{2+} uzyskano dla wszystkich badanych membran RO (z 50-procentowym i 75-procentowym odzyskiem permeatu) (tab. 7.3, tab. 7.4). Dla Na^+ oraz Cl^- najniższe wartości współczynnika R, odpowiednio 93% i 95%, otrzymano



Rys. 7.7. Zmiany wartości bezwzględnego strumienia permeatu w czasie dla badań z wodą MM-WT przy zastosowaniu różnych membran RO (50% odzysku permeatu, system dead-end) (Tomaszewska i in. 2017a)

Fig. 7.7. Changes in the absolute permeate flux over time for tests with MM-WT water using different RO membranes (50% permeate recovery, dead-end system)

Tabela 7.3

Charakterystyka fizykochemiczna uzyskanych permeatów MM-WT w badaniach z wykorzystaniem czterech badanych membran RO z 50-procentowym odzyskiem permeatu (współczynnik retencji R dla poszczególnych składników) (Tomaszewska i in. 2017a)

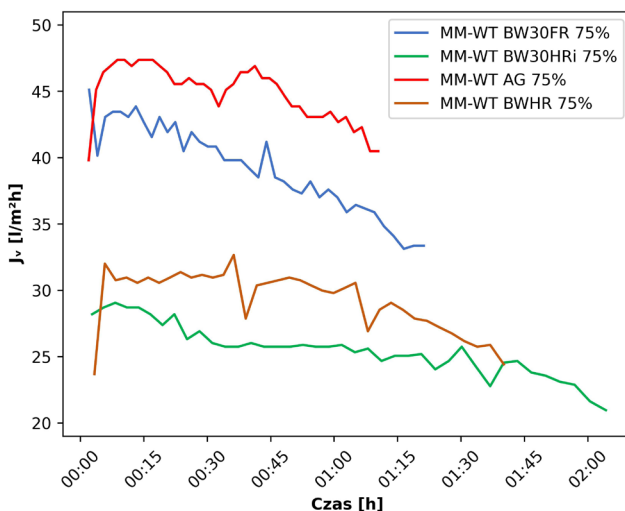
Table 7.3

Physicochemical characteristics of the obtained MM-WT permeates in tests using four tested RO membranes with 50% permeate recovery (retention coefficient R for individual components)

Składnik	MM-WT [mg/dm ³]	BW30FR		BW30HRi		AG		BWHR	
		Permeat [mg/dm ³]	R [%]	Permeat [mg/dm ³]	R [%]	Permeat [mg/dm ³]	R [%]	Permeat [mg/dm ³]	R [%]
M**	2587,7	90,5	96,50	47,50	98,16	94,5	96,35	52,0	97,99
Na ⁺	488,70	10,73	97,80	8,64	98,23	21,16	95,67	9,09	98,14
K ⁺	47,60	2,97	93,76	0,69	98,55	1,33	97,20	0,67	98,59
Li ⁺	1,138	0,015	98,68	0,010	99,12	0,035	96,92	0,013	98,88
Ca ²⁺	194,10	0,80	99,59	0,13	99,93	0,20	99,88	0,29	99,85
Mg ²⁺	41,60	0,29	99,30	<0,10	99,76	<0,10	99,76	<0,10	99,76
Ba ²⁺	0,0436	0,0023	94,72	<0,0005	98,85	<0,0005	98,85	<0,0005	98,85
Sr ²⁺	6,244	0,2	96,80	<0,200	96,80	<0,200	96,80	<0,200	96,80
Fe ²⁺	0,232	<0,010	95,69	<0,010	95,69	<0,010	95,56	<0,010	95,69
Ag ⁺	<0,001	<0,001	0,00	<0,001	0,00	<0,001	0,00	<0,001	0,00
Cu ²⁺	0,002	0,002	0,00	<0,001	50,00	<0,001	50,00	<0,001	50,00
Se ²⁺	<0,010	<0,010	0,00	<0,010	0,00	<0,010	0,00	<0,010	0,00
Sb ³⁺	0,0004	*NA	–	<0,0002	47,50	0,0003	17,25	<0,0002	50,00
As ³⁺	0,002	<0,001	50,00	<0,001	50,00	<0,001	50,00	<0,001	50,00
I ⁻	0,099	<0,01	89,90	<0,01	89,90	0,014	86,13	<0,01	89,90
Cl ⁻	487,9	12,2	97,50	10,6	97,83	30,0	93,85	9,1	98,13
SO ₄ ²⁻	854,70	12,52	98,54	3,65	99,57	5,20	99,39	6,21	99,27
HCO ₃ ⁻	343,3	29,4	91,44	6,5	98,11	8,2	97,61	11,4	96,68
Cr ³⁺	0,019	0,010	68,42	<0,005	73,68	<0,005	73,68	<0,005	73,68
Cd ²⁺	<0,0003	<0,0003	0,00	<0,0003	0,00	<0,0003	0,00	<0,0003	0,00
Ni ²⁺	<0,001	*NA	–	*NA	–	*NA	–	*NA	–
Pb ²⁺	<0,0001	<0,0001	0,00	<0,0001	0,00	<0,0001	0,00	<0,0001	0,00
Hg ²⁺	<0,0001	<0,0001	0,00	<0,0001	0,00	<0,0001	0,00	<0,0001	0,00
Al ³⁺	0,008	0,006	25,00	<0,005	37,50	0,006	29,94	<0,005	37,50
H ₂ SiO ₃	79,43	1,76	97,78	1,30	98,36	3,57	95,51	1,37	98,28
B	9,76	3,71	61,99	3,66	62,50	5,82	40,37	3,14	67,83
pH	6,80	6,55	–	5,81	–	6,08	–	5,79	–
PEW [mS/cm]	3,35	0,085	–	0,051	–	0,106	–	0,057	–
Typ wody***	SO ₄ -Cl- -Na-Ca	HCO ₃ -SO ₄ - -Cl-Na	–	Cl-HCO ₃ - Na	–	Cl-Na	–	Cl-HCO ₃ - -SO ₄ -Na	–

* NA – nie analizowano; ** Mineralizacja wody; *** Według klasyfikacji Szczukariewa–Prikońskiego.

podczas testów z wykorzystaniem membrany AG przy 50-procentowym odzysku permeatu. Deklarowana przez producenta wartość R to 99,5%, przy stężeniu NaCl 2000 mg/dm³ (tab. 6.1; tab. 7.3, tab. 7.4). W badaniach z membranami BW30FR, BW30HRi oraz BWHR również uzyskano niższe niż deklarowane przez producentów wartości retencji NaCl (tab. 6.1; tab. 7.3, tab. 7.4). W wyniku badań przeprowadzonych z wykorzystaniem membran BW30FR, BW30HRi i BWHR uzyskano retencję H₂SiO₃ wynoszącą 97–98%. Dla boru, przy pH nadawy 6,80, uzyskano niską wartość retencji wynoszącą od 40% (dla membrany AG z 50-procentowym odzyskiem permeatu) do 67% (dla membrany BWHR z 50-procentowym odzyskiem permeatu). Z kolei w badaniach z membraną BW30HRi uzyskano retencję tego składnika rzędu 55–62%, przy wskazywanej przez producenta wartości 83% (przy pH 8) (tab. 6.1). Wynika to z niskiej wartości pH (6,80) nadawy (Tomaszewska, Bodzek 2013a, 2013b; Bodzek 2015). Bor jest składnikiem, zdolność do usuwania którego za pomocą procesów membranowych jest zależna przede wszystkim od wartości pH wody zasilającej, typu membrany i wartości ciśnienia operacyjnego. Liczne prace badawcze poświęcone skuteczności usuwania związków boru z wody (i ścieków) w procesie RO wykazują, że wysoki wskaźnik jego retencji, na poziomie przekraczającym 96–98%, jest możliwy przy pH wody na poziomie co najmniej 10 (Faigon, Hefer 2008; Güler i in. 2011; Öner i in. 2011; Kabay i in. 2013; Tomaszewska, Bodzek 2013a, 2013b; Dydo i in. 2014; Dydo, Turek 2014; Bodzek 2015; Tomaszewska i in. 2016c; Tomaszewska i in. 2017a; Goren i in. 2023). Co więcej, zależność ta nie wynika ze stężenia pierwiastka w wodzie, ale jego form specyjalnych (Tomaszewska, Bodzek 2013a). Bor występuje zwykle w wodzie w postaci



Rys. 7.8. Zmiany wartości bezwzględnego strumienia permeatu w czasie dla badań z wodą MM-WT przy zastosowaniu różnych membran RO (75% odzysku permeatu, system dead-end). (Tomaszewska i in. 2017a)

Fig. 7.8. Changes in the absolute permeate flux over time for tests with MM-WT water using different RO membranes (75% permeate recovery, dead-end system)

Tabela 7.4

Charakterystyka fizykochemiczna uzyskanych permeatów MM-WT w badaniach z wykorzystaniem czterech badanych membran RO z 75-procentowym odzyskiem permeatu (współczynnik retencji R dla poszczególnych składników) (Tomaszewska i in. 2017a)

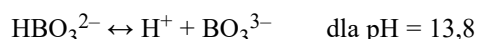
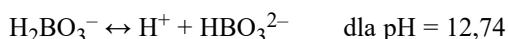
Table 7.4

Physicochemical characteristics of the obtained MM-WT permeates in tests using four tested RO membranes with 75% permeate recovery (retention coefficient R for individual components)

Składnik	MM-WT [mg/dm ³]	BW30FR		BW30HRi		AG		BWHR	
		Permeat [mg/dm ³]	R [%]	Permeat [mg/dm ³]	R [%]	Permeat [mg/dm ³]	R [%]	Permeat [mg/dm ³]	R [%]
M**	2587,7	67,1	97,41	91,8	96,45	61,4	97,63	66,7	97,42
Na ⁺	488,70	7,33	98,50	11,15	97,72	11,45	97,66	13,42	97,25
K ⁺	47,60	1,01	97,88	1,53	96,79	0,76	98,40	1,03	97,84
Li ⁺	1,138	0,011	99,02	0,016	98,57	0,017	98,48	0,018	98,40
Ca ²⁺	194,10	0,15	99,92	0,60	99,69	0,18	99,91	0,39	99,80
Mg ²⁺	41,60	0,04	99,90	0,21	99,50	<0,10	99,76	0,12	99,72
Ba ²⁺	0,0436	0,0009	97,94	0,0012	97,33	<0,0005	98,85	<0,0005	98,85
Sr ²⁺	6,244	<0,200	96,80	<0,200	96,80	<0,200	96,80	<0,200	96,80
Fe ²⁺	0,232	<0,010	95,69	<0,010	95,69	0,015	93,70	<0,010	95,69
Ag ⁺	<0,001	<0,001	0,00	<0,001	0,00	<0,001	0,00	<0,001	0,00
Cu ²⁺	0,002	<0,001	50,00	<0,001	42,00	<0,001	50,00	<0,001	50,00
Se ²⁺	<0,010	<0,010	0,00	<0,010	0,00	<0,010	0,00	<0,010	0,00
Sb ³⁺	0,0004	<0,0002	50,00	<0,0002	50,00	<0,0002	50,00	<0,0002	50,00
As ³⁺	0,002	<0,001	50,00	<0,001	50,00	<0,001	50,00	<0,001	50,00
I ⁻	0,099	<0,0	89,90	<0,01	89,90	<0,01	89,90	<0,01	89,90
Cl ⁻	487,9	9,5	98,05	14,5	97,03	15,0	96,93	13,1	97,32
SO ₄ ²⁻	854,70	5,17	99,40	13,29	98,44	3,41	99,60	10,36	98,79
HCO ₃ ⁻	343,3	22,9	93,33	27,8	91,90	6,5	98,11	8,2	97,61
Cr ³⁺	0,019	0,008	59,38	0,006	68,32	<0,005	73,68	<0,005	73,68
Cd ²⁺	<0,0003	<0,0003	0,00	<0,0003	0,00	<0,0003	0,00	<0,0003	0,00
Ni ²⁺	<0,001	*NA	–	*NA	–	*NA	–	*NA	–
Pb ²⁺	<0,0001	<0,0001	0,00	<0,0001	0,00	<0,0001	0,00	<0,0001	0,00
Hg ²⁺	<0,0001	<0,0001	0,00	<0,0001	0,00	<0,0001	0,00	<0,0001	0,00
Al ³⁺	0,008	0,007	14,65	<0,005	37,50	<0,005	34,35	<0,005	37,50
H ₂ SiO ₃	79,43	1,27	98,40	1,80	97,73	1,69	97,87	1,57	98,02
B	9,76	3,99	59,12	4,30	55,94	5,23	46,41	4,31	55,84
pH	6,80	6,65	–	6,63	–	6,32	–	5,91	–
PEW [mS/cm]	3,35	0,061	–	0,089	–	0,064	–	0,078	–
Typ wody***	SO ₄ -Cl- -Na-Ca	HCO ₃ - -Cl-Na	–	HCO ₃ -Cl- -SO ₄ -Na	–	Cl-Na	–	Cl-SO ₄ - Na	–

* NA – nie analizowano; ** Mineralizacja wody; *** Według klasyfikacji Szczukariewa–Prikońskiego.

słabego kwasu borowego, który dysocjuje w wyniku następujących reakcji (Tomaszewska, Bodzek 2013a):



Przy niższym pH kwas borowy występuje w wodzie głównie w postaci molekularnej. Hydratacja cząsteczki jest słabsza ze względu na brak ładunków jonowych. Zatem nie może zwiększyć tych ładunków, co skutkuje mniejszym rozmiarem i mniejszym zatrzymaniem cząsteczki przez membranę. Zdysocjowana forma będzie natomiast w pełni uwodniona, co spowoduje zwiększenie jej promienia i ujemnego ładunku jonu. To z kolei skutkuje większą retencją (Tomaszewska, Bodzek 2013a).

Wykorzystanie membrany AG do procesu RO, z 50-procentowym i 75-procentowym odzyskiem permeatu, pozwoliło na uzyskanie najwyższej wydajności strumienia permeatu. Średnie wartości J_v wynosiły odpowiednio 53 l/m²h i 45 l/m²h, natomiast dla badań z membraną BW30FR odpowiednio 44 l/m²h oraz 39 l/m²h (rys. 7.7).

Woda termalna HM-WT

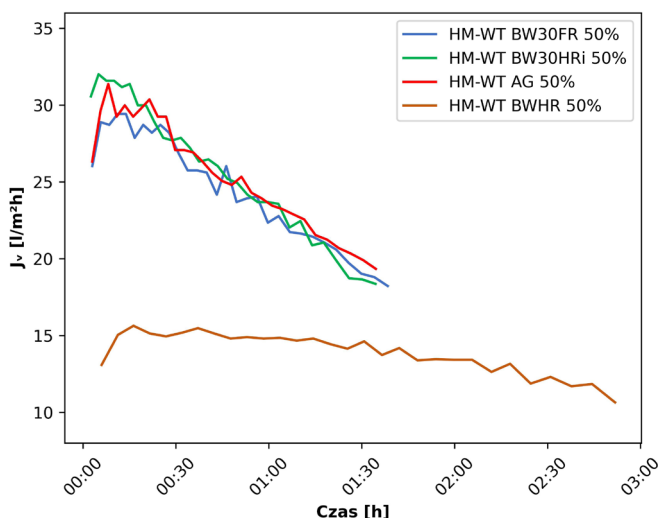
Zmiany wartości bezwzględne strumienia permeatu w czasie dla badań z wodą termalną HM-WT przy zastosowaniu różnych membran RO z 50-procentowym odzyskiem permeatu (system dead-end) przedstawiono na rysunku 7.9, natomiast przy zastosowaniu różnych membran RO z 75-procentowym odzyskiem permeatu (system dead-end) przedstawiono na rysunku 7.10. W tabeli 7.5 oraz tabeli 7.6 przedstawiono charakterystykę fizykochemiczną oraz współczynniki retencji R dla poszczególnych składników uzyskanych permeatów HM-WT w badaniach z wykorzystaniem czterech badanych membran RO z odpowiednio 50-procentowym i 75-procentowym odzyskiem permeatu.

Ze względu na różne terminy wykonywania badań laboratoryjnych w zakresie doboru membran RO dla odsalania/zatężania wody HM-WT: 1) z 50-procentowym odzyskiem permeatu (oznaczona jako HM-WT-2) oraz 2) z 75-procentowym odzyskiem permeatu (oznaczona jako HM-WT) właściwości fizykochemiczne nadawy były nieznacznie różne, co uwidoczniło odpowiednio w tabelach 7.1 i 7.5.

Woda HM-WT cechuje się podwyższonym stężeniem Cl⁻ i Na⁺, a także zawartością Fe²⁺ wynoszącą około 0,5 mg/dm³ oraz H₂SiO₃ ponad 34 mg/dm³. Najniższe wartości współczynników R dominujących składników otrzymano dla membrany AG oraz BWHR z 50-procentowym odzyskiem permeatu, 91–93%, przy deklarowanej przez producenta wartości rzędu 99,5% (tab. 6.1, 7.5, 7.6). Niższe niż wskazywane przez producentów wartości retencji prezentowanych składników wody otrzymano również dla badań z membranami BW30FR, BW30HRi oraz BWHR (tab. 6.1, 7.5, 7.6).

W wyniku badań przeprowadzonych z wykorzystaniem membrany BW30FR (50% i 75% odzysku permeatu) uzyskano najwyższy stopień retencji dominujących w wodzie składników. Dla boru, który w badanej wodzie występuje w niskim stężeniu, uzyskano zróżnicowaną wartość retencji, w zależności od zastosowanej membrany od 8% (dla membrany AG z 75-procentowym odzyskiem permeatu) do ponad 72% (dla membrany BW30FR z 50-procentowym odzyskiem permeatu). Dla badań z membraną BW30HRi uzyskano R w zakresie 37–58%, co jest wartością znacznie niższą niż deklarowana przez producenta (83%, przy pH 8). Wynika to prawdopodobnie z innego zakresu pH nadawy, 6,73–6,97 (tab. 6.1). W rezultacie badań przeprowadzonych z wykorzystaniem membran BW30FR i BW30HRi uzyskano retencję H_2SiO_3 wynoszącą 97–98% dla badań z 50-procentowym odzyskiem permeatu oraz 93–94% dla badań z 75-procentowym odzyskiem permeatu (tab. 7.5, 7.6).

Procesy odsalania wody z wykorzystaniem membran BW30HRi, BW30FR, jak i AG przebiegały ze znacznym spadkiem strumienia permeatu w czasie (rys. 7.9), aczkolwiek najniższe wartości uzyskano dla membrany BWHR (średnia wartość J_v , 14 l/m²h). Dla badań z wykorzystaniem membran BW30HRi, BW30FR i AG, z 50-procentowym odzyskiem permeatu, średnia wartość bezwzględnego strumienia permeatu wynosiła odpowiednio 26 l/m²h, 25 l/m²h oraz 26 l/m²h (rys. 7.9), natomiast dla badań z 75-procentowym odzyskiem permeatu 21 l/m²h, 21 l/m²h oraz 23 l/m²h (rys. 7.10). Proces z wykorzystaniem membrany BWHR, z 75-procentowym odzyskiem permeatu, przebiegał ze spadkiem strumienia permeatu uniemożliwiającym kontynuowanie i ukończenie badania. Częściowe wyniki z przeprowadzonego badania nie zostały uwzględnione w niniejszej pracy.



Rys. 7.9. Zmiany wartości bezwzględnego strumienia permeatu w czasie dla badań z wodą HM-WT przy zastosowaniu różnych membran RO (50% odzysku permeatu, system dead-end)

Fig. 7.9. Changes in the absolute permeate flux over time for tests with HM-WT water using different RO membranes (50% permeate recovery, dead-end system)

Tabela 7.5

Charakterystyka fizykochemiczna uzyskanych permeatów HM-WT w badaniach z wykorzystaniem czterech badanych membran RO z 50-procentowym odzyskiem permeatu (współczynnik retencji R dla poszczególnych składników)

Table 7.5

Physicochemical characteristics of the obtained HM-WT permeates in tests using the four tested RO membranes with 50% permeate recovery (retention coefficient R for individual components)

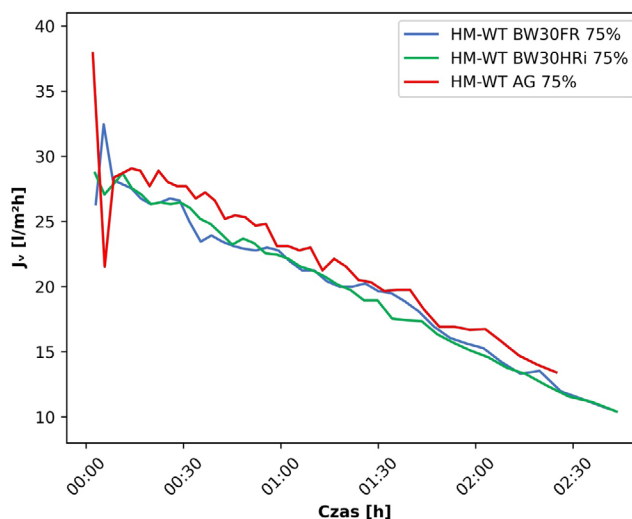
Składnik	HM-WT-2 [mg/dm ³]	BW30FR		BW30HRi		AG		BWHR	
		Permeat [mg/dm ³]	R [%]	Permeat [mg/dm ³]	R [%]	Permeat [mg/dm ³]	R [%]	Permeat [mg/dm ³]	R [%]
M**	6251,2	193,9	96,90	269,30	95,69	502,9	91,96	592,3	90,53
Na ⁺	2132,30	64,40	96,98	89,62	95,80	182,83	91,43	187,10	91,23
K ⁺	19,88	3,18	84,00	3,79	80,95	1,90	90,44	2,10	89,45
Li ⁺	0,178	0,005	97,19	0,005	96,95	0,014	91,93	0,015	91,44
Ca ²⁺	125,61	0,97	99,23	2,03	98,39	0,19	99,85	7,03	94,40
Mg ²⁺	22,60	0,19	99,16	0,38	98,30	0,05	99,77	1,40	93,81
Ba ²⁺	0,0990	0,0006	99,39	0,0020	97,95	0,0011	98,93	0,0019	98,10
Si ²⁺	5,045	<0,200	96,04	<0,200	96,04	<0,200	96,04	0,255	94,94
Fe ²⁺	1,644	0,038	97,66	0,064	96,11	<0,010	99,39	0,021	98,69
Ag ⁺	0,007	*NA	–	*NA	–	<0,001	85,71	<0,001	85,71
Cu ²⁺	0,029	0,005	81,88	0,014	52,93	0,003	90,80	0,005	83,49
Se ²⁺	<0,010	<0,010	0,00	<0,010	0,00	<0,010	0,00	<0,010	0,00
Sb ³⁺	<0,0002	*NA	–	*NA	–	*NA	–	<0,0002	0,00
As ³⁺	0,014	<0,001	92,86	0,002	82,91	0,002	83,72	<0,001	92,86
I ⁻	0,083	<0,01	87,95	*NA	–	0,022	73,15	<0,01	87,95
Cl ⁻	3485,0	107,4	96,92	147,1	95,78	278,2	92,02	238,1	93,17
SO ₄ ²⁻	83,13	<3,00	96,39	<3,00	96,39	<3,00	96,39	5,39	93,52
HCO ₃ ⁻	330,4	<11,9	96,40	19,4	94,13	30,2	90,86	144,9	56,14
Cr ³⁺	0,039	<0,005	87,18	0,007	81,40	0,007	82,11	<0,005	86,79
Cd ²⁺	0,0003	*NA	–	*NA	–	*NA	–	<0,0003	0,00
Ni ²⁺	0,002	*NA	–	*NA	–	*NA	–	*NA	–
Pb ²⁺	0,0016	0,0004	73,38	0,0014	10,50	<0,0001	93,75	<0,0001	93,75
Hg ²⁺	0,0004	<0,0001	75,00	0,0002	61,50	<0,0001	75,00	<0,0001	75,00
Al ³⁺	<0,005	<0,005	0,00	<0,005	0,00	<0,005	0,00	<0,005	0,00
H ₂ SiO ₃	37,49	0,71	98,11	1,07	97,15	2,14	94,29	2,55	93,20
B	0,95	0,26	72,63	0,39	58,95	0,60	36,84	0,62	34,74
pH	6,97	6,32	–	6,88	–	7,07	–	6,31	–
PEW [mS/cm]	10,74	0,435	–	0,592	–	1,40	–	0,942	–
Typ wody***	Cl-Na	Cl-Na	–	Cl-Na	–	Cl-Na	–	Cl-HCO ₃ ⁻ -Na	–

*NA – nie analizowano; ** Mineralizacja wody; *** Według klasyfikacji Szczukariewa–Prikońskiego.

Właściwości fizykochemiczne wody, wysokie stężenie Na^+ i Cl^- oraz dwukrotnie wyższa mineralizacja w sposób istotny wpłynęły na wydajność jednostkową układu. Uzyskano niższe wartości R dla większości analizowanych składników oraz wyraźnie niższe wartości strumienia permeatu (bezwzględnego strumienia permeatu w czasie) niż dla wody MM-WT.

Procesy odsalania wody MM-WT oraz HM-WT z wykorzystaniem membran RO prowadzono przy stałym ciśnieniu operacyjnym wynoszącym 15 bar. Wzrost stopnia odsalania wody (z 50-procentowego do 75-procentowego odzysku permeatu) skutkowało widocznym spadkiem wydajności strumienia po osiągnięciu 50-procentowego odzysku permeatu (rys. 7.8 oraz 7.10), przy nieznacznym wzroście R części analizowanych składników wód MM-WT i HM-WT (tab. 7.4 oraz 7.6). Świadczyć to może o występowaniu zjawiska skalingu oraz polaryzacji stężeniowej, która pojawia się w wyniku wzrostu zasolenia nadawy w zbiorniku zasilającym, co prawdopodobnie prowadziło do „zarastania” membrany w trakcie procesu. W związku z tym można wskazać, że wzrastało ciśnienie osmotyczne, co skutkowało spadkiem wydajności jednostkowej układu w czasie przy zbliżonych efektach retencji dla poszczególnych membran RO. Szczegółowa ocena skalingu membran zostanie przedstawiona w rozdziale 7.7.

Dla wód MM-WT i HM-WT nie zaleca się prowadzenia procesu RO w systemie dead-end przy 75-procentowym odzysku permeatu ze względu na znaczący spadek efektywności w czasie, przy jedynie nieznacznym wzroście retencji niektórych składników.



Rys. 7.10. Zmiany wartości bezwzględnego strumienia permeatu w czasie dla badań z wodą HM-WT przy zastosowaniu różnych membran RO (75% odzysku permeatu, system dead-end)

Fig. 7.10. Changes in the absolute permeate flux over time for tests with HM-WT water using different RO membranes (75% permeate recovery, dead-end system)

Tabela 7.6

Charakterystyka fizykochemiczna uzyskanych permeatów HM-WT w badaniach z wykorzystaniem czterech badanych membran RO z 75-procentowym odzyskiem permeatu (współczynnik retencji R dla poszczególnych składników)

Table 7.6

Physicochemical characteristics of the obtained HM-WT permeates in tests using the four tested RO membranes with 75% permeate recovery (retention coefficient R for individual components)

Składnik	HM-WT [mg/dm ³]	BW30FR		BW30HRi		AG	
		Permeat [mg/dm ³]	R [%]	Permeat [mg/dm ³]	R [%]	Permeat [mg/dm ³]	R [%]
M**	6697,8	230,3	96,56	457,8	93,16	703,7	89,49
Na ⁺	2417,00	78,02	96,77	162,14	93,29	230,94	90,45
K ⁺	20,45	2,10	89,72	2,81	86,26	2,61	87,26
Li ⁺	0,174	0,005	97,13	0,011	93,80	0,020	88,51
Ca ²⁺	127,80	1,37	98,93	4,34	96,60	1,75	98,63
Mg ²⁺	21,50	0,25	98,84	0,80	96,28	0,37	98,28
Ba ²⁺	0,0921	0,0019	97,95	0,0025	97,33	0,0011	98,81
Sr ²⁺	4,947	<0,200	95,96	<0,200	95,96	<0,200	95,96
Fe ²⁺	0,498	0,014	97,22	0,011	97,83	0,019	96,18
Ag ⁺	<0,001	<0,001	0,00	<0,001	0,00	<0,001	0,00
Cu ²⁺	0,025	0,005	80,00	0,005	79,09	0,008	68,00
Se ²⁺	<0,010	<0,010	0,00	<0,010	0,00	<0,010	0,00
Sb ³⁺	<0,0002	<0,0002	0,00	<0,0002	0,00	<0,0002	0,00
As ³⁺	0,007	<0,001	85,71	<0,001	85,71	<0,001	85,71
I ⁻	0,053	*NA	–	0,021	60,52	<0,01	81,13
Cl ⁻	3719,0	121,5	96,73	237,9	93,60	313,1	91,58
SO ₄ ²⁻	72,34	<3,00	95,85	4,00	94,47	<3,00	95,85
HCO ₃ ⁻	273,8	19,3	92,95	40,3	85,28	144,9	47,08
Cr ³⁺	0,043	0,015	64,88	0,016	62,37	0,008	81,40
Cd ²⁺	<0,0003	<0,0003	0,00	<0,0003	0,00	<0,0003	0,00
Ni ²⁺	<0,001	*NA	–	*NA	–	*NA	–
Pb ²⁺	<0,0001	<0,0001	0,00	<0,0001	0,00	<0,0001	0,00
Hg ²⁺	<0,0001	<0,0001	0,00	<0,0001	0,00	<0,0001	0,00
Al ³⁺	<0,005	<0,005	0,00	<0,005	0,00	<0,005	0,00
H ₂ SiO ₃	34,01	0,83	97,56	1,66	95,12	2,24	93,41
B	0,95	0,59	37,89	0,64	32,63	0,87	8,42
pH	6,73	5,57	–	5,89	–	6,01	–
PEW [mS/cm]	10,04	0,378	–	0,801	–	1,117	–
Typ wody***	Cl-Na	Cl-Na	–	Cl-Na	–	Cl-HCO ₃ -Na	–

*NA – nie analizowano; ** Mineralizacja wody; *** Według klasyfikacji Szczukariewa–Priklonńskiego.

Dobór membran NF

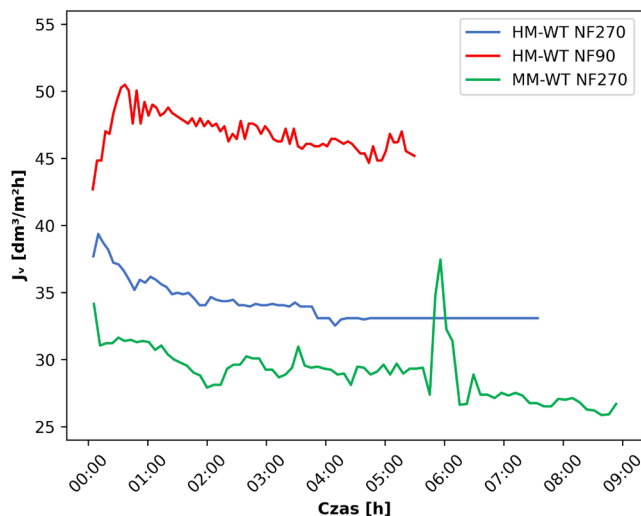
Zmiany wartości bezwzględnego strumienia permeatu w czasie dla badań z wodami MM-WT oraz HM-WT przy zastosowaniu różnych membran NF (50% odzysku permeatu, system cross-flow) przedstawiono na rysunku 7.11. W tabeli 7.7 przedstawiono charakterystykę fizykochemiczną oraz współczynniki retencji R dla poszczególnych składników uzyskanych permeatów MM-WT i HM-WT w badaniach z wykorzystaniem dwóch badanych membran NF270 oraz NF90 z 50-procentowym odzyskiem permeatu.

Woda termalna MM-WT

W przeprowadzonym badaniu z wykorzystaniem membrany NF270 uzyskano retencję SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Na^+ i Mg^{2+} zgodną z wartościami deklarowanymi przez producenta (tab. 6.1). Jedynie dla Cl^- otrzymano R poniżej wartości wskazanej w karcie produktu (tab. 6.1). Niską retencję otrzymano również dla B (26%) i H_2SiO_3 (nieznacznie ponad 30%) (tab. 7.7). Proces odsalania z zastosowaniem membrany NF270 przebiegał stabilnie, przy czym pomiędzy 5 a 6 godziną badania zanotowano wzrost wydajności spowodowany prawdopodobnie odebraniem się osadów mineralnych z powierzchni membrany. W efekcie po krótkiej chwili wydajność procesu spadła i ustabilizowała się na nieznacznie niższym poziomie. Średnia wartość bezwzględnego strumienia permeatu wynosiła $29 \text{ l/m}^2\text{h}$ (rys. 7.11).

Woda termalna HM-WT

Dla przeprowadzonego badania z wykorzystaniem membrany NF270 uzyskano bardzo niski stopień retencji większości analizowanych składników (do 28%), z wyjątkiem



Rys. 7.11. Zmiany wartości bezwzględnego strumienia permeatu w czasie dla badań z wodami MM-WT oraz HM-WT przy zastosowaniu różnych membran NF (50% odzysku permeatu, system cross-flow) (Tyszer, Tomaszewska 2021)

Fig. 7.11. Changes in the absolute permeate flux over time for tests with MM-WT and HM-WT waters using different NF membranes (50% permeate recovery, cross-flow system)

Tabela 7.7

Charakterystyka fizykochemiczna permeatów uzyskanych w badaniach z wykorzystaniem dwóch badanych membran NF270 oraz NF90 z 50-procentowym odzyskiem permeatu (współczynnik retencji R dla poszczególnych składników)

Table 7.7

Physicochemical characteristics of permeates obtained in tests using two tested membranes: NF270 and NF90 with 50% permeate recovery (retention coefficient R for individual components)

Składnik	MM-WT [mg/dm ³]	NF270		HM-WT [mg/dm ³]	NF270		HM-WT [mg/dm ³]	NF90	
		Permeat [mg/dm ³]	R [%]		Permeat [mg/dm ³]	R [%]		Permeat [mg/dm ³]	R [%]
M**	2587,7	925	64,25	6697,8	5444,4	18,71	6697,8	1016,1	84,83
Na ⁺	488,70	235,8	51,75	2417,00	1989,00	17,71	2417,00	378,22	84,35
K ⁺	47,60	21,98	53,82	20,45	16,53	19,16	20,45	3,84	81,22
Li ⁺	1,138	0,473	58,44	0,174	0,142	18,39	0,174	0,024	86,21
Ca ²⁺	194,10	34,20	82,38	127,80	98,77	22,72	127,80	2,85	97,77
Mg ²⁺	41,60	6,37	84,69	21,50	15,37	28,51	21,50	0,43	98,00
Ba ²⁺	0,0436	0,002	95,41	0,0921	0,0763	17,16	0,0921	0,0007	99,25
Sr ²⁺	6,244	1,012	83,79	4,947	3,656	26,10	4,947	<0,200	95,96
Fe ²⁺	0,232	0,014	93,97	0,498	0,018	96,39	0,498	<0,010	97,99
Ag ⁺	<0,001	<0,001	0,00	<0,001	*NA	–	<0,001	<0,001	0,00
Cu ²⁺	0,002	*NA	–	0,025	*NA	–	0,025	0,001	96,00
Se ²⁺	<0,010	<0,010	0,00	<0,010	<0,010	0,00	<0,010	<0,010	0,00
Sb ³⁺	0,0004	<0,0002	50,00	<0,0002	<0,0002	0,00	<0,0002	<0,0002	0,00
As ³⁺	0,002	*NA	–	0,007	0,006	14,29	0,007	<0,001	85,71
I ⁻	0,099	*NA	–	0,053	0,050	5,66	0,053	<0,01	81,13
Cl ⁻	487,9	385,6	20,97	3719,0	3063,0	17,64	3719,0	593,6	84,04
SO ₄ ²⁻	854,70	5,80	99,32	72,34	17,75	75,46	72,34	<3,00	95,85
HCO ₃ ⁻	343,3	148,2	56,83	273,8	206,1	24,73	273,8	25,9	90,54
Cr ³⁺	0,019	0,006	68,42	0,043	0,042	2,33	0,043	0,005	88,37
Cd ²⁺	<0,0003	<0,0003	0,00	<0,0003	<0,0003	0,00	<0,0003	<0,0003	0,00
Ni ²⁺	<0,001	<0,001	0,00	0,002	*NA	–	<0,001	*NA	–
Pb ²⁺	<0,0001	<0,0001	0,00	0,0016	<0,0001	0,00	<0,0001	<0,0001	0,00
Hg ²⁺	<0,0001	<0,0001	0,00	0,0004	<0,0001	0,00	<0,0001	<0,0001	0,00
Al ³⁺	0,008	*NA	–	<0,005	*NA	–	<0,005	<0,005	0,00
H ₂ SiO ₃	79,43	54,89	30,90	34,01	27,88	18,02	34,01	2,95	91,33
B	9,76	7,17	26,54	0,95	0,85	10,53	0,95	0,94	1,05
pH	6,80	7,33	–	6,73	7,42	–	6,73	6,81	–
PEW [mS/cm]	3,35	1,32	–	10,04	9,63	–	10,04	1,86	–
Typ wody***	SO ₄ -Cl- Na-Ca	Cl-Na	–	Cl-Na	Cl-Na	–	Cl-Na	Cl-Na	–

*NA – nie analizowano; ** Mineralizacja wody; *** Według klasyfikacji Szczukariewa–Prikońskiego.

Fe^{2+} (96%) oraz SO_4^{2-} (75%) (tab. 7.7). Zgodnie z kartą produktu (Karta produktu NF270) retencja MgSO_4 oraz NaCl powinna wynosić odpowiednio >97% i 50%. Aby uzyskać wyższe współczynniki retencji dominujących składników wody, zastosowano membranę NF90, która zgodnie z kartą produktu zapewnia wysoki poziom (85–95%) usuwania soli oraz Fe^{2+} (tab. 6.1). W wyniku odsalania z wykorzystaniem membrany NF90 uzyskano bardzo wysoki poziom retencji większości analizowanych składników (80–99%), z wyjątkiem B (1%). Dla Ca^{2+} i Mg^{2+} R wynosiło 97–98%, a dla SO_4^{2-} 95% (tab. 7.7). Membrana NF90 zapewniła wysoką produktywność przy jednocześnie wysokim obniżeniu zawartości składników rozpuszczonych w wodzie, wynoszącym ponad 84%, w porównaniu z niskim, ponad 18%, dla membrany NF270.

Proces NF z zastosowaniem membrany NF90 przebiegał z niewielkim spadkiem wartości bezwzględnego strumienia permeatu w czasie, z wyższą niż dla procesu z wykorzystaniem membrany NF270 wydajnością strumienia permeatu (rys. 7.11). Średnia wartość J_v wynosiła odpowiednio 47 l/m²h i 34 l/m²h.

W filtracji z przepływem krzyżowym zatrzymywane cząstki były przenoszone wzdłuż membrany przez płynącą wodę. Potencjalnie w wyniku recyrkulacji koncentratu strumienie permeatu zmniejszały się w czasie ze względu na skaling membran i dodatkową rezystancję nagromadzonych związków.

Biorąc powyższe pod uwagę, do dalszych badań laboratoryjnych dobrane zostały następujące membrany:

- 1) NF270 dla wody MM-WT;
- 2) NF90 dla wody HM-WT;
- 3) BW30FR zarówno dla wody LM-WT, MM-WT, jak i HM-WT.

Woda LM-WT to woda słodka, która również zawiera niskie stężenia boru, a wyniki modelowania geochemicznego nie wykazały zagrożenia skalingiem. Po przeprowadzeniu analizy dostępnych na rynku membran BWRO wybrano membranę BW30FR ze względu na to, że jej specyfikacja techniczna jednoznacznie wskazywała, iż membrana ta jest optymalna do zęzania tej wody. Zdecydowano się jednak potwierdzić ten fakt w testach.

7.3. Właściwości fizykochemiczne wód termalnych z dodatkiem antyskalantów

W tabelach 7.8 oraz 7.9 przedstawiono szczegółową charakterystykę fizykochemiczną wód termalnych MM-WT i HM-WT po aplikacji wskazanych w rozdziale 6.5 dawek antyskalantów.

Woda termalna MM-WT z A1–A5

W wodzie termalnej MM-WT stężenie anionów fosforowych (V) wynosiło 1,53 mg/dm³. Dodanie antyskalantów spowodowało znaczący wzrost stężeń PO_4^{3-} we wszystkich analizowanych przypadkach:

Tabela 7.8

Charakterystyka fizykochemiczna wody termalnej MM-WT z dodatkiem A1–A5

Table 7.8

Physicochemical characteristics of MM-WT thermal water with A1–A5 addition

Składnik	MM-WT						
	MM-WT z A1 [mg/dm ³]	MM-WT z A2 [mg/dm ³]	MM-WT z A3 [mg/dm ³]	MM-WT z A4 [mg/dm ³]	MM-WT z A5 (min.) [mg/dm ³]	MM-WT z A5 (śr.) [mg/dm ³]	MM-WT z A5 (maks.) [mg/dm ³]
M**	2653,0	2607,7	2355,2	2593,5	2784,3	3168,5	3357,6
Na ⁺	470,60	602,09	474,91	494,56	637,90	719,77	766,00
K ⁺	139,58	44,63	44,73	45,11	45,37	44,21	44,02
Li ⁺	1,050	1,033	1,024	1,073	1,053	1,042	1,056
Ca ²⁺	193,44	175,48	196,46	193,53	192,67	189,84	188,94
Mg ²⁺	38,22	35,63	38,75	38,66	38,01	37,85	37,36
Ba ²⁺	0,0517	0,0262	0,0606	0,0053	0,0192	0,0996	0,1086
Sr ²⁺	5,865	4,971	6,039	5,972	5,991	5,889	5,835
Fe ²⁺	0,147	0,016	0,149	0,103	0,111	0,119	0,162
Ag ⁺	<0,001	0,002	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Cu ²⁺	0,122	0,106	0,061	0,049	0,010	0,083	0,071
Se ²⁺	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
Sb ³⁺	<0,0002	<0,0002	0,0004	0,0005	<0,0002	0,0013	0,0018
As ³⁺	<0,001	<0,001	<0,001	0,015	<0,001	0,002	0,007
I ⁻	0,565	0,448	0,463	0,487	0,051	0,452	0,389
Cl ⁻	516,1	508,9	489,0	512,8	548,2	579,5	604,8
SO ₄ ²⁻	796,65	775,28	803,14	810,25	767,22	765,67	758,84
HCO ₃ ⁻	<24,4	<24,4	<24,4	<24,4	<24,4	<24,4	<24,4
Cr ³⁺	0,031	0,037	0,036	0,037	0,007	0,040	0,039
Cd ²⁺	<0,0003	<0,0003	<0,0003	<0,0003	<0,0003	<0,0003	<0,0003
Ni ²⁺	0,005	0,004	0,005	0,005	0,002	0,006	0,006
Pb ²⁺	0,0056	0,0002	0,0007	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,0020
Hg ²⁺	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001
Al ³⁺	0,012	0,008	0,011	0,010	<0,005	0,016	0,014
H ₂ SiO ₃	81,73	81,42	82,30	83,97	82,79	82,95	81,75
B	9,06	9,15	9,25	9,32	9,22	9,18	9,08
pH	5,75	6,98	5,71	5,40	6,07	5,93	5,91
PEW [mS/cm]	3,08	3,43	2,82	2,9	3,37	3,51	3,52
Eh [mV]	251	188	263	248	226	233	236
Typ wody***	SO ₄ -Cl-Na-Ca	SO ₄ -PO ₄ -Cl-Na-Ca	SO ₄ -Cl-Na-Ca	SO ₄ -Cl-Na-Ca	SO ₄ -Cl-Na-Ca	PO ₄ -Cl-SO ₄ -Na-Ca	PO ₄ -Cl-SO ₄ -Na

* NA – nie analizowano; ** Mineralizacja wody; *** Według klasyfikacji Szczukariewa–Prikońskiego.

- 1) do ponad 310 mg/dm³ po aplikacji A1,
- 2) do ponad 277 mg/dm³ po aplikacji A2,
- 3) do ponad 116 mg/dm³ po aplikacji A3,
- 4) do ponad 305 mg/dm³ po aplikacji A4,
- 5) do ponad 427 mg/dm³ po aplikacji A5 (min.) do ponad 659 mg/dm³ po aplikacji A5 (śr.) oraz do ponad 788 mg/dm³ po aplikacji A5 (maks.), co dla MM-WT z A2 oraz MM-WT z A5 (śr. i maks.) wpłynęło na zmianę typu hydrogeochemicznego wody.

Nieznacznie wzrosło również stężenie H₂SiO₃ z ponad 79 mg/dm³ do około 81–83 mg/dm³. Aplikacja A1–A5 przyczyniła się do znaczącego spadku zawartości HCO₃⁻ z ponad 343 mg/dm³ do wartości poniżej granicy oznaczalności, czyli poniżej 24,4 mg/dm³ (tab. 7.8).

Woda termalna HM-WT z A1–A5

Przed dodaniem do wody HM-WT poszczególnych antyskalantów stężenie PO₄³⁻ było równe 0,0061 mg/dm³. Podobnie jak w przypadku wody termalnej MM-WT, aplikacja antyskalantów spowodowała znaczący wzrost stężeń PO₄³⁻ do następujących wartości:

- ponad 349 mg/dm³ z dodatkiem A1,
- ponad 394 mg/dm³ z dodatkiem A2,
- ponad 142 mg/dm³ z dodatkiem A3,
- ponad 435 mg/dm³ z dodatkiem A4,
- ponad 510 mg/dm³ z dodatkiem A5 (min.), do ponad 816 mg/dm³ z dodatkiem A5 (śr.) oraz do ponad 971 mg/dm³ z dodatkiem A5 (maks.).

Po dodaniu antyskalantów wzrosło również stężenie H₂SiO₃ z ponad 34 mg/dm³ do około 48–49 mg/dm³. Zastosowanie antyskalantów A1, A2, A3 oraz A5 (min., śr. i maks.) spowodowało wzrost zawartości HCO₃⁻ z ponad 273 mg/dm³ do wartości około 329–619 mg/dm³. Jedynie aplikacja antyskalanta A4 spowodowała spadek stężenia HCO₃⁻ do 153 mg/dm³ (tab. 7.9).

Tabela 7.9

Charakterystyka fizykochemiczna badanej wody termalnej HM-WT z dodatkiem A1–A5

Table 7.9

Physicochemical characteristics of the tested thermal water HM-WT with the addition of A1–A5

Składnik	HM-WT						
	HM-WT z A1 [mg/dm ³]	HM-WT z A2 [mg/dm ³]	HM-WT z A3 [mg/dm ³]	HM-WT z A4 [mg/dm ³]	HM-WT z A5 (min.) [mg/dm ³]	HM-WT z A5 (śr.) [mg/dm ³]	HM-WT z A5 (maks.) [mg/dm ³]
M**	7881,7	8234,5	7719,0	7645,6	8213,8	8703,7	9013,7
Na ⁺	2779,47	2975,31	2791,59	2785,0	2958,81	3082,01	3175,16
K ⁺	140,78	31,51	28,75	28,94	26,24	27,13	29,67
Li ⁺	0,258	0,258	0,259	0,259	0,256	0,257	0,253
Ca ²⁺	166,61	163,23	168,53	169,10	164,72	167,09	165,37

Tabela 7.9 cd.

Table 7.9 cont.

Składnik	HM-WT						
	HM-WT z A1 [mg/dm ³]	HM-WT z A2 [mg/dm ³]	HM-WT z A3 [mg/dm ³]	HM-WT z A4 [mg/dm ³]	HM-WT z A5 (min.) [mg/dm ³]	HM-WT z A5 (śr.) [mg/dm ³]	HM-WT z A5 (maks.) [mg/dm ³]
Mg ²⁺	29,67	29,52	29,85	30,06	29,75	30,06	29,98
Ba ²⁺	0,1122	0,0993	0,1604	0,1265	0,1415	0,1402	0,1418
Sr ²⁺	6,883	6,769	6,930	7,000	6,741	6,861	6,763
Fe ²⁺	0,343	0,327	0,328	0,369	0,422	0,369	0,362
Ag ⁺	0,015	0,004	0,006	0,004	0,006	0,004	0,004
Cu ²⁺	0,044	0,060	0,059	0,060	0,055	0,059	0,062
Se ²⁺	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
Sb ³⁺	0,0013	0,0011	0,0009	0,0015	0,0020	0,0020	0,0019
As ³⁺	0,024	0,023	0,026	0,037	0,025	0,026	0,027
I ⁻	0,177	0,059	0,063	0,062	0,065	0,063	0,060
Cl ⁻	3918,0	3951,0	4048,0	3875,0	3909,0	3849,0	3856,0
SO ₄ ²⁻	100,25	99,75	100,24	99,32	98,71	98,68	97,24
HCO ₃ ⁻	329,4	521,2	340,0	153,7	448,0	563,6	619,3
Cr ³⁺	0,080	0,073	0,081	0,076	0,071	0,066	0,068
Cd ²⁺	0,0016	0,0004	0,0005	<0,0003	0,0006	<0,0003	<0,0003
Ni ²⁺	0,002	0,002	0,002	0,002	0,003	0,002	0,002
Pb ²⁺	0,0061	0,0286	0,0204	0,0113	0,0031	0,0024	0,0023
Hg ²⁺	<0,0001	0,0003	0,0002	<0,0001	0,0003	0,0002	0,0003
Al ³⁺	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
H ₂ SiO ₃	48,49	48,66	49,09	49,08	48,54	49,32	49,30
B	1,38	1,38	1,42	1,41	1,39	1,38	1,38
pH	5,89	7,31	5,63	5,30	6,23	6,05	6,16
PEW [mS/cm]	10,18	10,50	9,91	10,32	10,80	10,55	10,62
Eh [mV]	303	303	329	326	286	304	183
Typ wody***	Cl-Na	Cl-Na	Cl-Na	Cl-Na	Cl-Na	Cl-Na	Cl-PO ₄ -Na

* NA – nie analizowano; ** Mineralizacja wody; *** Według klasyfikacji Szczukariewa–Prikońskiego.

7.4. Dobór antyskalantów

W ramach technicznej optymalizacji procesu odsalania wodę termalną MM-WT oraz HM-WT poddano badaniom z wykorzystaniem systemu dead-end (wody MM-WT i HM-WT) oraz cross-flow (woda MM-WT), zgodnie z przedstawionym w rozdziale 6.6 opisem badań, w celu doboru antyskalantów (A1–A5).

7.4.1. Prognoza agresywności i tendencji do wytrącania osadów wtórnych metodą wzorów empirycznych dla wody z dodatkiem antyskalantów

W tabelach 7.10 i 7.11 przedstawiono wartości wskaźników RSI oraz LSI odpowiednio dla wód termalnych MM-WT i HM-WT z dodatkiem A1–A5.

Woda termalna MM-WT

Obliczona wartość LSI dla wody MM-WT po dodaniu A1–A5 spadła z $-0,32$ do zakresu wartości od $-1,4$ do $-2,9$. Dla każdego przypadku (z poszczególnymi antyskalantami) woda ta jest prognozowana jako nienasycona w stosunku do CaCO_3 . Wartość wskaźnika RSI wzrosła z $7,4$ do $9,7$ – 11 , co wskazuje na wzrost agresywnego charakteru wody (tab. 7.10).

Tabela 7.10

Wyniki empirycznych metod przewidywania tendencji do wytrącania się CaCO_3 w wodzie MM-WT z dodatkiem A1–A5 (wskaźniki RSI i LSI)

Table 7.10

Results of empirical methods for predicting the tendency to CaCO_3 precipitation in MM-WT water with A1–A5 addition (RSI and LSI indicators)

Parametr	MM-WT						
	z A1	z A2	z A3	z A4	z A5 (min.)	z A5 (śr.)	z A5 (maks.)
LSI	-2,5	-1,4	-2,6	-2,9	-2,2	-2,4	-2,4
pH_s	8,3	8,3	8,3	8,3	8,3	8,3	8,4
Opis na podstawie Langelier 1936	Woda jest nienasycona w stosunku do CaCO_3 , ma tendencję do usuwania istniejących powłok ochronnych w urządzeniach, woda może być korozyjna dla stali						
RSI	11,0	9,7	11,0	11,0	11,0	11,0	11,0
Wskaźnik na podstawie Ryznar 1942	Korozyjny charakter wody						

Woda termalna HM-WT

W przypadku HM-WT po dodaniu antyskalanta A2 wartość LSI wzrosła do $0,013$, co sugeruje, że woda jest nieznacznie przesycona w stosunku do CaCO_3 i pomimo neutralnego charakteru HM-WT z A2 może, w warunkach prowadzonych badań, wystąpić zjawisko skalingu membran. Po dodaniu antyskalantów A1, A3, A4, A5 do wody HM-WT obliczone wartości LSI spadły z $-0,90$ do wartości od $-1,1$ do $-2,5$, wody te prognozowane są jako nienasycone względem CaCO_3 . Na podstawie wartości RSI można wskazać, że jedynie dla HM-WT z A2 prognozuje się skaling na niewielką skalę (tab. 7.11).

Wyniki obliczeń wskaźników LSI i RSI wykazały, że dodanie do wody MM-WT antyskalantów A1–A5, a także do wody HM-WT antyskalantów A1, A3 i A4 spowodowało wzrost

agresywności wód. Prognozuje się, że wody te będą nienasycone w stosunku do CaCO_3 , co nie powinno determinować skalingu podczas ich odsalania za pomocą procesów membranowych. Ponadto obliczone wartości RSI i LSI wskazują na tendencję do wytrącania się osadów wtórnych z wody HM-WT z A2 oraz w niewielkim stopniu z LM-WT i MM-WT.

Tabela 7.11

Wyniki empirycznych metod przewidywania tendencji do wytrącania się CaCO_3 w wodzie HM-WT z dodatkiem A1–A5 (wskaźniki RSI i LSI)

Table 7.11

Results of empirical methods for predicting the tendency to CaCO_3 precipitation in HM-WT water with A1–A5 addition (RSI and LSI indicators)

Parametr	HM-WT						
	z A1	z A2	z A3	z A4	z A5 (min.)	z A5 (śr.)	z A5 maks.)
LSI	-1,6	0,013	-1,8	-2,5	-1,1	-1,2	-1,1
pH_s	7,5	7,3	7,5	7,8	7,4	7,3	7,2
Opis na podstawie Langelier 1936	Woda jest nienasycona w stosunku do CaCO_3	Woda jest uważana za neutralną	Woda jest nienasycona w stosunku do CaCO_3 , ma tendencję do usuwania istniejących powłok ochronnych w urządzeniach, woda może być korozyjna dla stali				
RSI	9,1	7,3	9,3	10,0	8,5	8,5	8,3
Wskaźnik na podstawie Ryznar 1942	Korozyjny charakter wody	Tendencja do skalingu w niewielkich ilościach	Korozyjny charakter wody				

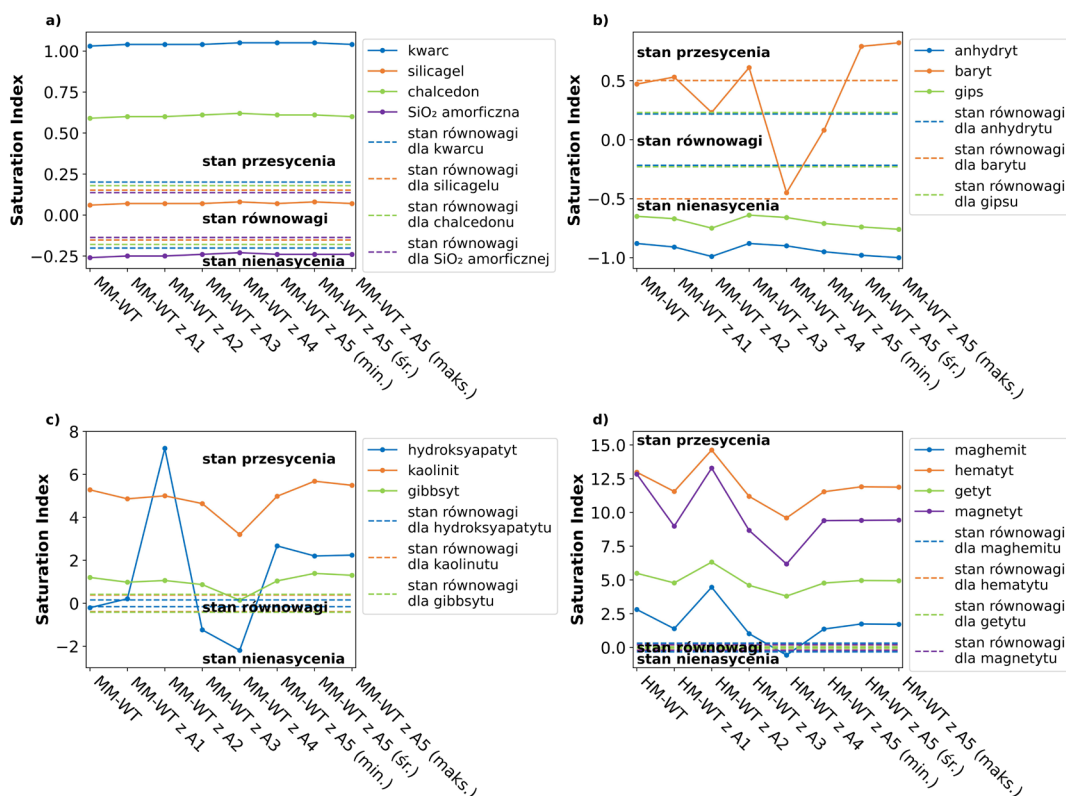
7.4.2. Wyniki modelowania geochemicznego dla wody z dodatkiem antyskalantów

Woda termalna MM-WT

Zmienność wskaźnika nasycenia SI względem wybranych faz mineralnych: a) krzemionów (kwarc, silicagel, chalcedon, SiO_2 amorficzna), b) siarczanów (anhydryt, baryt i gips), c) hydroksyapatytu, kaolinitu oraz gibbsytu, d) maghemitu, hematytu, getytu oraz magnetytu w funkcji temperatury dla wody termalnej MM-WT z A1–A5 zaprezentowano na rysunku 7.12. Procentowy udział form specjacyjnych (na podstawie stężeń molalnych) wybranych składników wody: a) Ca, b) S(6), c) P oraz d) Si przedstawiono na rysunku 7.13. Ze wstępnych prognoz można wywnioskować, że woda MM-WT z A1–A5 jest w stanie skrajnego nienasycenia względem minerałów węglanowych. Na podstawie wyników badań modelowych stwierdzono, że woda termalna z dodatkiem poszczególnych antyskalantów jest przesycona względem:

- kwarcu oraz chalcedonu (z A1–A5) (rys. 7.12a),
- barytu (BaSO_4) (z A1, A3 oraz A5 (śr.) i A5 (maks.)) (rys. 7.12b),
- hydroksyapatytu (z A1, A2 oraz A5), kaolinitu ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) (z A1–A5) i gibbsytu ($\text{Al}(\text{OH})_3$) (z A1, A2, A3 i A5) (rys. 7.12c),
- hematytu (Fe_2O_3), getytu (FeOOH), magnetytu (Fe_3O_4) (z A1–A5) oraz maghemitu (Fe_2O_3) (z A1, A2, A3 oraz A5) (rys. 7.12d).

Dodanie antyskalantów A1–A5 nie zmieniło w sposób istotny stanu nasycenia wody względem minerałów krzemianowych (rys. 7.12a), anhydrytu oraz gipsu (rys. 7.12b), a także kaolinitu, gibbsytu, hematytu, getytu, magnetytu i maghemitu, chociaż w przypadku ostatnich pięciu minerałów takiej tendencji nie obserwuje się dla wody z dodatkiem A4 (rys. 7.12c, d).

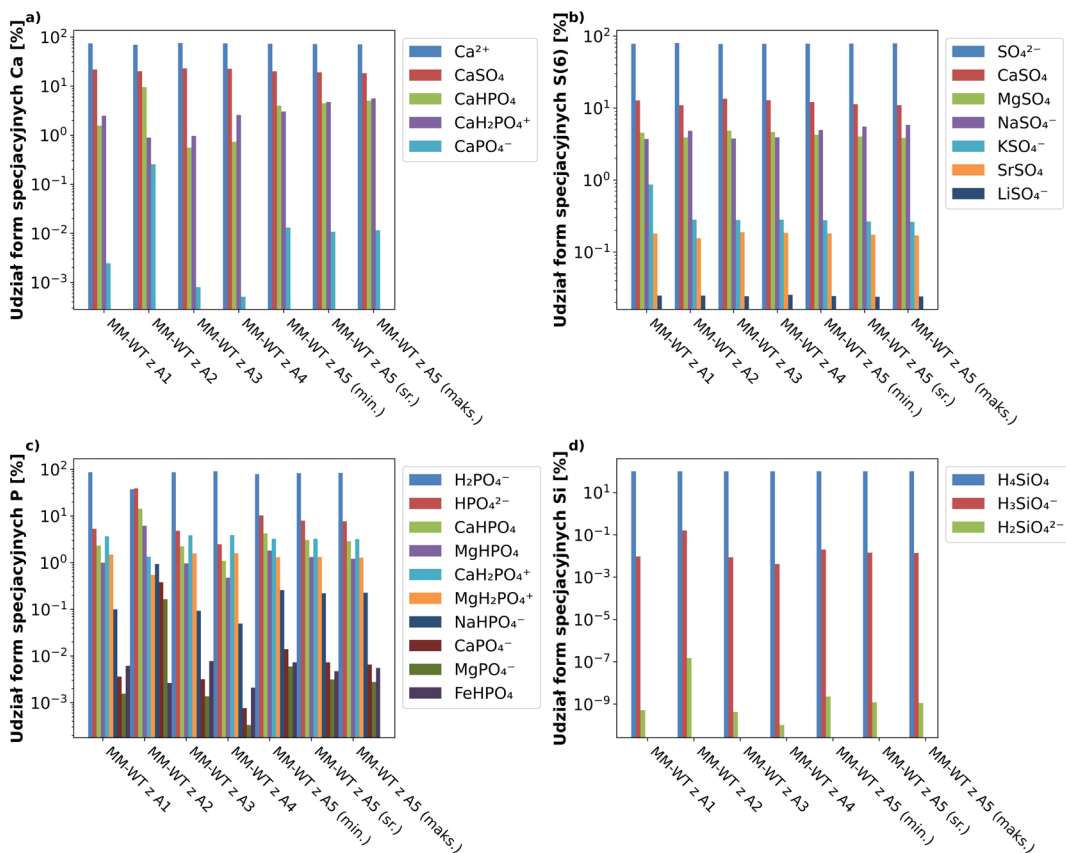


Rys. 7.12. Zmienność wskaźnika nasycenia SI względem wybranych faz mineralnych a) krzemianów (kwarc, silicagel, chalcedon, SiO_2 amorficzna), b) siarczanów (anhydryt, baryt i gips), c) hydroksyapatytu, kaolinitu oraz gibbsytu, d) maghemitu, hematytu, getytu oraz magnetytu w funkcji temperatury dla wody termalnej MM-WT z A1–A5

Fig. 7.12. Variation of the SI saturation index in relation to selected mineral phases a) silicates (quartz, silicagel, chalcedony, amorphous SiO_2), b) sulfates (anhydrite, barite and gypsum), c) hydroxyapatite, kaolinite and gibbsite, d) maghemite, hematite, goethite and magnetite as a function of temperature for thermal water MM-WT with A1–A5

Istotną zmianę w stosunku do wyników badań modelowych wody bez dodatku antyskalantów zaobserwowano dla roztworów wody MM-WT z A1, A2 i A5. Prognozuje się bowiem wytrącanie osadów hydroksyapatytu i barytu. Po dodaniu do wody MM-WT antyskalanta A4 przewiduje się zmianę jej stanu termodynamicznego względem gibbsytu oraz maghemitu na odpowiednio stan równowagi oraz nienasylenia.

Równocześnie efekt aplikacji antyskalantów najbardziej widoczny jest w różnicach w formach specjacyjnych P. Ze względu na fakt, że antyskalanty A1–A4 to preparaty oparte na mieszaninie fosfonianów i dyspergatorów, a A5 bazuje na polimerowych kwasach karboksylowych i fosfonowych (tab. 6.2), obserwuje się, że po dodaniu tych związków dominować będą formy: H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , CaHPO_4 oraz MgHPO_4 (rys. 7.13). W wodach z dodatkiem antyskalantów A1, A3, A4 i A5, tak jak dla wody MM-WT, dominującą rolę odgrywa H_2PO_4^- . Dla MM-WT z A2 HPO_4^{2-} to główna forma specjacyjna fosforu.



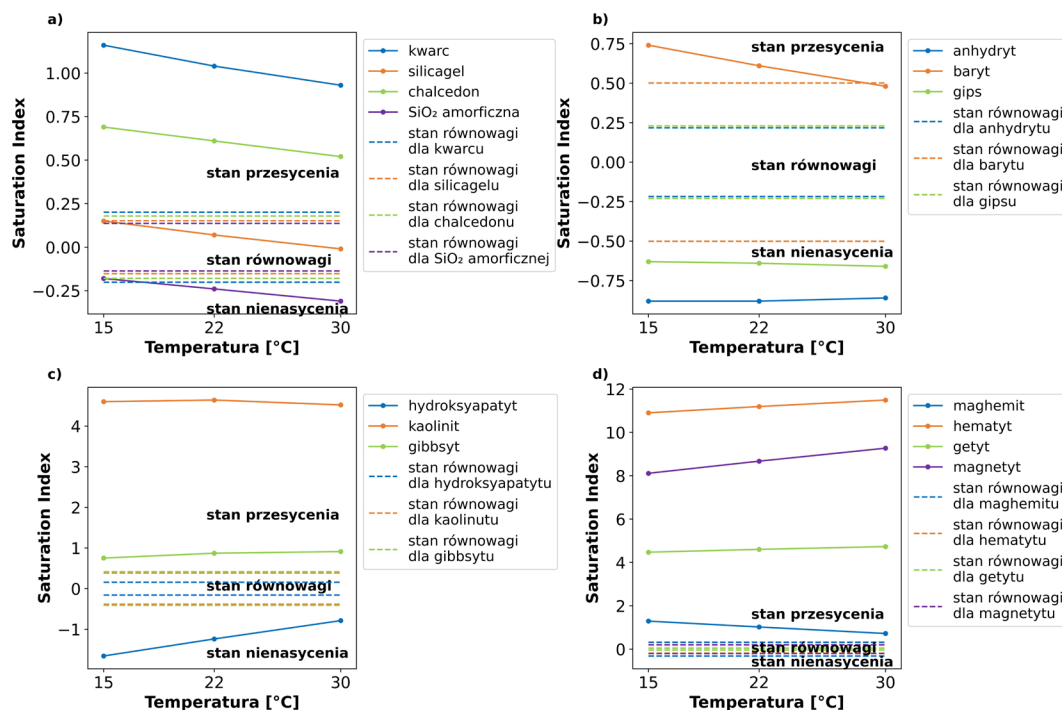
Rys. 7.13. Procentowy udział form specjacyjnych (na podstawie stężeń molalnych) wybranych składników wody a) Ca, b) S(6), c) P oraz d) Si, woda termalna MM-WT z A1–A5

Fig. 7.13. Percentage distribution of speciation forms (based on molal concentrations) of selected water components a) Ca, b) S(6), c) P, and d) Si in MM-WT thermal water with A1–A5

Woda termalna MM-WT z A3 w temperaturze 15°C, 22°C i 30°C

Zmienność wskaźnika nasycenia SI względem wybranych faz mineralnych: a) krzemianów (kwarc, silicagel, chalcedon, SiO_2 amorficzna), b) siarczanów (anhydryt, baryt i gips), c) hydroksyapatytu, kaolinitu oraz gibbsytu, d) maghemitu, hematytu, getytu oraz magnetytu w funkcji temperatury (15°C, 22°C oraz 30°C) dla wody termalnej MM-WT z A3 zaprezentowano na rysunku 7.14. Procentowy udział form specjacyjnych (na podstawie stężeń molalnych) wybranych składników wody: a) Ca, b) S(6), c) P oraz d) Si w temperaturze 15°C, 22°C oraz 30°C przedstawiono na rysunku 7.15.

Na podstawie przeprowadzonych prognoz można wywnioskować, że w analizowanym zakresie temperatur woda MM-WT z A3 wykazuje tendencję do wytrącania kwarcu i chalcedonu (rys. 7.14a) oraz kaolinitu i gibbsytu (rys. 7.14c), a także hematytu (Fe_2O_3), getytu

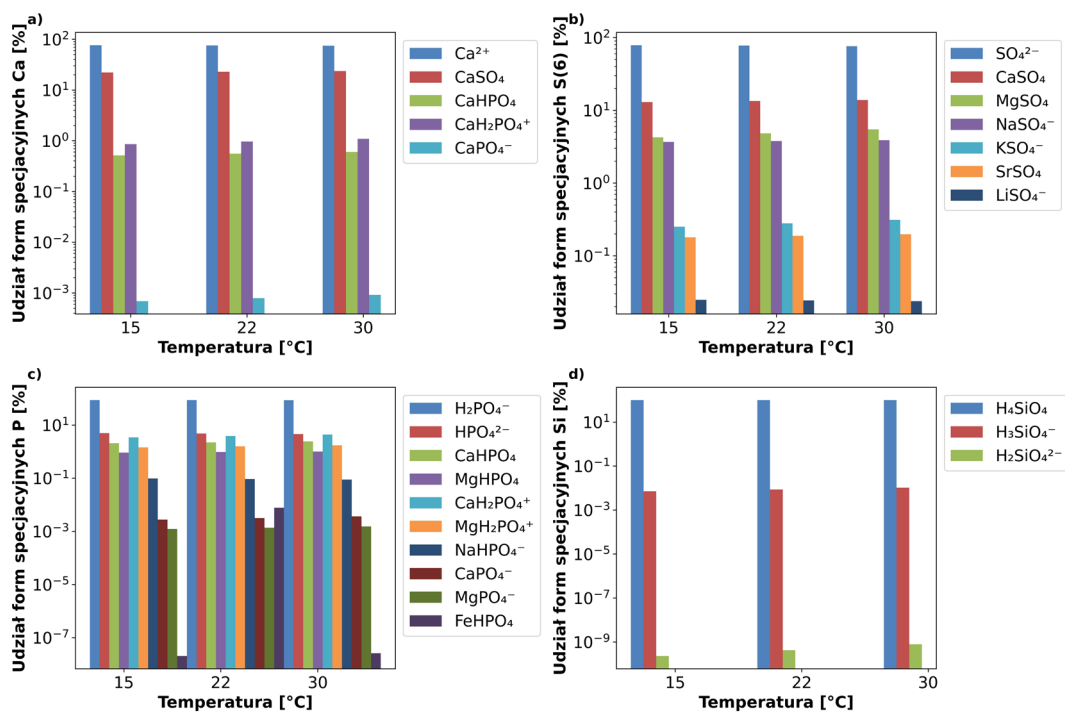


Rys. 7.14. Zmienność wskaźnika nasycenia SI względem wybranych faz mineralnych: a) krzemianów (kwarc, silicagel, chalcedon, SiO_2 amorficzna), b) siarczanów (anhydryt, baryt i gips), c) hydroksyapatytu, kaolinitu oraz gibbsytu, d) maghemitu, hematytu, getytu oraz magnetytu w funkcji temperatury dla wody termalnej MM-WT z A3

Fig. 7.14. Variation of the SI saturation index in relation to selected mineral phases: a) silicates (quartz, silicagel, chalcedony, amorphous SiO_2), b) sulfates (anhydrite, barite and gypsum), c) hydroxyapatite, kaolinite and gibbsite, d) maghemite, hematite, goethite and magnetite as a function of temperature for thermal water MM-WT with A3

(FeOOH), magnetytu (Fe_3O_4) oraz maghemitu (Fe_2O_3) (rys. 7.14d). Woda MM-WT z A3 jest w stanie skrajnego nienasycenia względem minerałów węglanowych. Dodanie do wody MM-WT antyskalanta A3 nie zmieniło prognozy wytrącania się kwarcu, chalcedonu, kaolinitu ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), gibbsytu ($\text{Al}(\text{OH})_3$), hematytu (Fe_2O_3), getytu (FeOOH), magnetytu (Fe_3O_4) oraz maghemitu (Fe_2O_3). Prognozuje się natomiast dodatkowo tendencję do wytrącania silicagelu w temperaturze 15°C (rys. 7.14a) oraz barytu w temperaturze 15°C i 22°C (rys. 7.14b). Dla wody MM-WT z A3, w porównaniu z MM-WT bez A3, prognozowany jest znaczący spadek wartości wskaźnika nasycenia SI względem hydroksyapatytu, nie przewiduje się tendencji do jego wytrącania.

Niezależnie od wartości temperatury wody zasilającej z dodatkiem A3 (15°C , 22°C czy 30°C) prognozuje się, że dominować w niej będą te same formy specyacyjne wybranych składników wody jak w wodzie bez dodatku A3 (rys. 15). Zmiany temperatury wpływają przede wszystkim na niewielkie zmiany prognozowanych procentowych udziałów podrzędnych form specyacyjnych P, Ca i Si.



Rys. 7.15. Procentowy udział form specyacyjnych (na podstawie stężeń molalnych) wybranych składników wody: a) Ca, b) C(4), c) S(6), d) P oraz e) Si, woda termalna MM-WT z A3 w temperaturze 15°C , 22°C oraz 30°C

Fig. 7.15. Percentage distribution of speciation forms (based on molal concentrations) of selected water components: a) Ca, b) C(4), c) S(6), d) P, and e) Si in MM-WT thermal water with A3 at 15°C , 22°C , and 30°C

Na podstawie uzyskanych wyników modelowania wydaje się, że aplikacja antyskalanta A3, przeznaczonego przede wszystkim do ograniczenia tworzenia się osadów krzemianowych, siarczanowych i węglanowych na powierzchni membrany podczas procesów NF i RO (tab. 6.2), nie spowoduje pożądanych efektów. Prognozy wskazują, że wytrącać się będą z wody kwarc, chalcedon, kaolinit, gibbsyt, hematyt, getyt, magnetyt oraz maghemit. Ponadto dodanie antyskalanta A3 może dodatkowo powodować wytrącanie się silicagelu oraz barytu z wody.

Woda termalna HM-WT

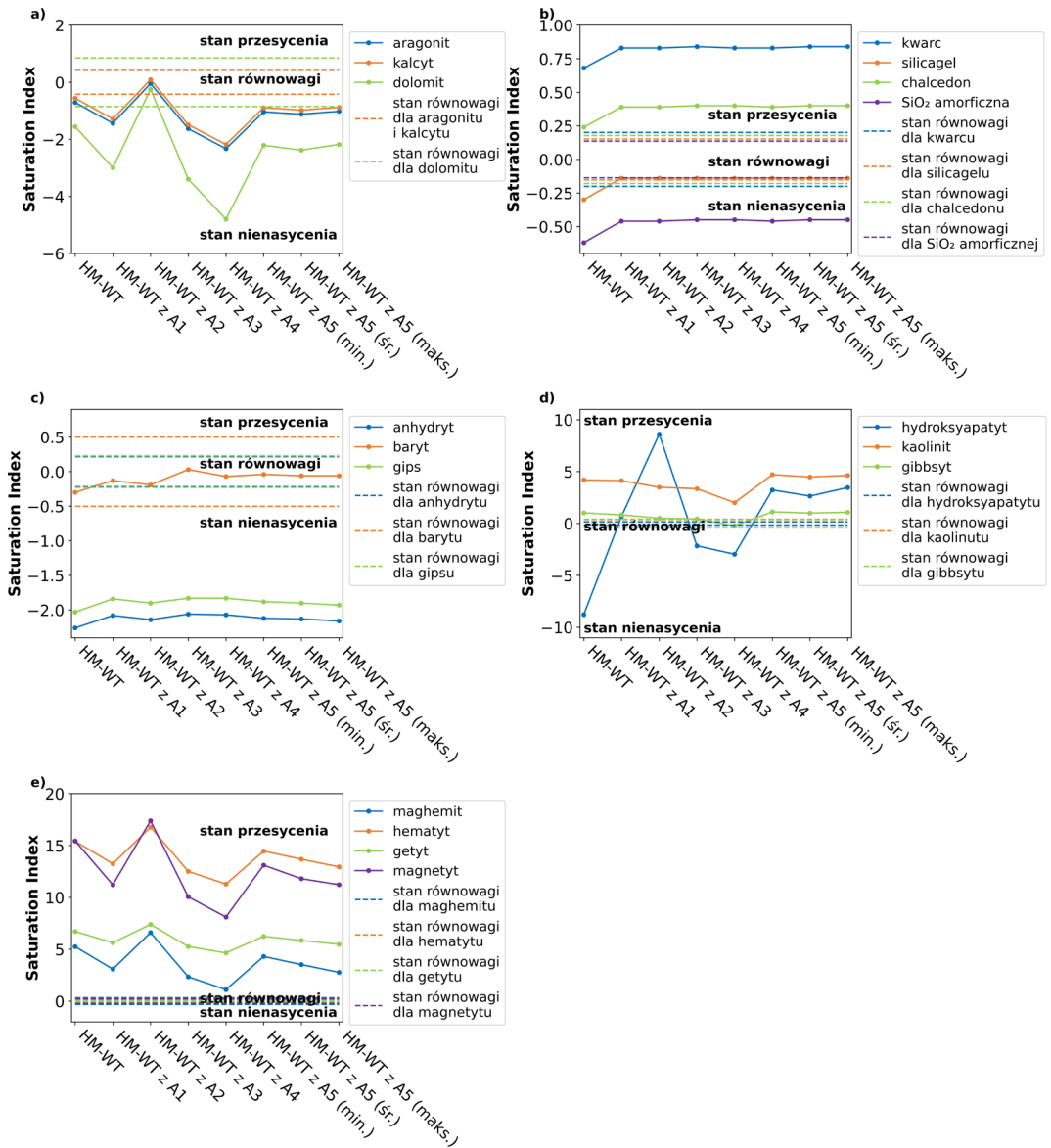
Zmienność wskaźnika nasycenia SI względem wybranych faz mineralnych: a) krzemianów (kwarc, silicagel, chalcedon, SiO_2 amorficzna), b) siarczanów (anhydryt, baryt i gips), c) hydroksyapatytu, kaolinitu oraz gibbsytu, d) maghemitu, hematytu, getytu oraz magnetytu w funkcji temperatury dla wody termalnej MM-WT z A1–A5 zaprezentowano na rysunku 7.16. Procentowy udział form specjacyjnych (na podstawie stężeń molalnych) wybranych składników wody: a) Ca, b) C(4), c) S(6), d) P oraz e) Si, przedstawiono na rysunku 7.17.

Na podstawie zrealizowanych badań można wywnioskować, że woda termalna z dodatkiem poszczególnych antyskalantów jest przesycona względem:

- kwarcu oraz chalcedonu (z A1–A5) (rys. 7.16b),
- hydroksyapatytu (z A1, A2 oraz A5), kaolinitu ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) (z A1–A5) oraz gibbsytu ($\text{Al}(\text{OH})_3$) (z A1, A2, A3 oraz A5) (rys. 7.16d),
- hematytu (Fe_2O_3), getytu (FeOOH), magnetytu (Fe_3O_4) oraz maghemitu (Fe_2O_3) (z A1–A5) (rys. 7.16e).

Główną formą specjacyjną C(4), po dodaniu do wody HM-WT A1, A3, A4 i A5 (śr. i maks.), będzie CO_2 . Natomiast po aplikacji do wody HM-WT A2 oraz A5 (min.) dominującą formą specjacyjną C(4) jest HCO_3^- . Podobnie jak dla wody MM-WT z A1–A5 efekt dodania antyskalantów do HM-WT najbardziej widoczny jest w różnicach form specjacyjnych P, Ca, C(6) i S(6). Dominującą formą specjacyjną P nadal jest H_2PO_4^- , jednak procentowy udział pozostałych form specjacyjnych jest zmienny w zależności od zaaplikowanego antyskalanta (rys. 7.17). Jedynie dla HM-WT z A2 dominującą formą specjacyjną P jest HPO_4^{2-} .

Po dodaniu do wód MM-WT i HM-WT poszczególnych antyskalantów A1–A5 spada wartość wskaźnika nasycenia tych wód względem CaCO_3 . Dla wody MM-WT do skrajnie nienasyconego, co prowadzi do zmian procentowego udziału podrzędnych form specjacyjnych Ca, P i Si. W wyniku zastosowania antyskalantów A1–A4, zwłaszcza A2, prognozuje się zmianę nasycenia wody względem niektórych minerałów, które w kontekście skalingu są istotne.

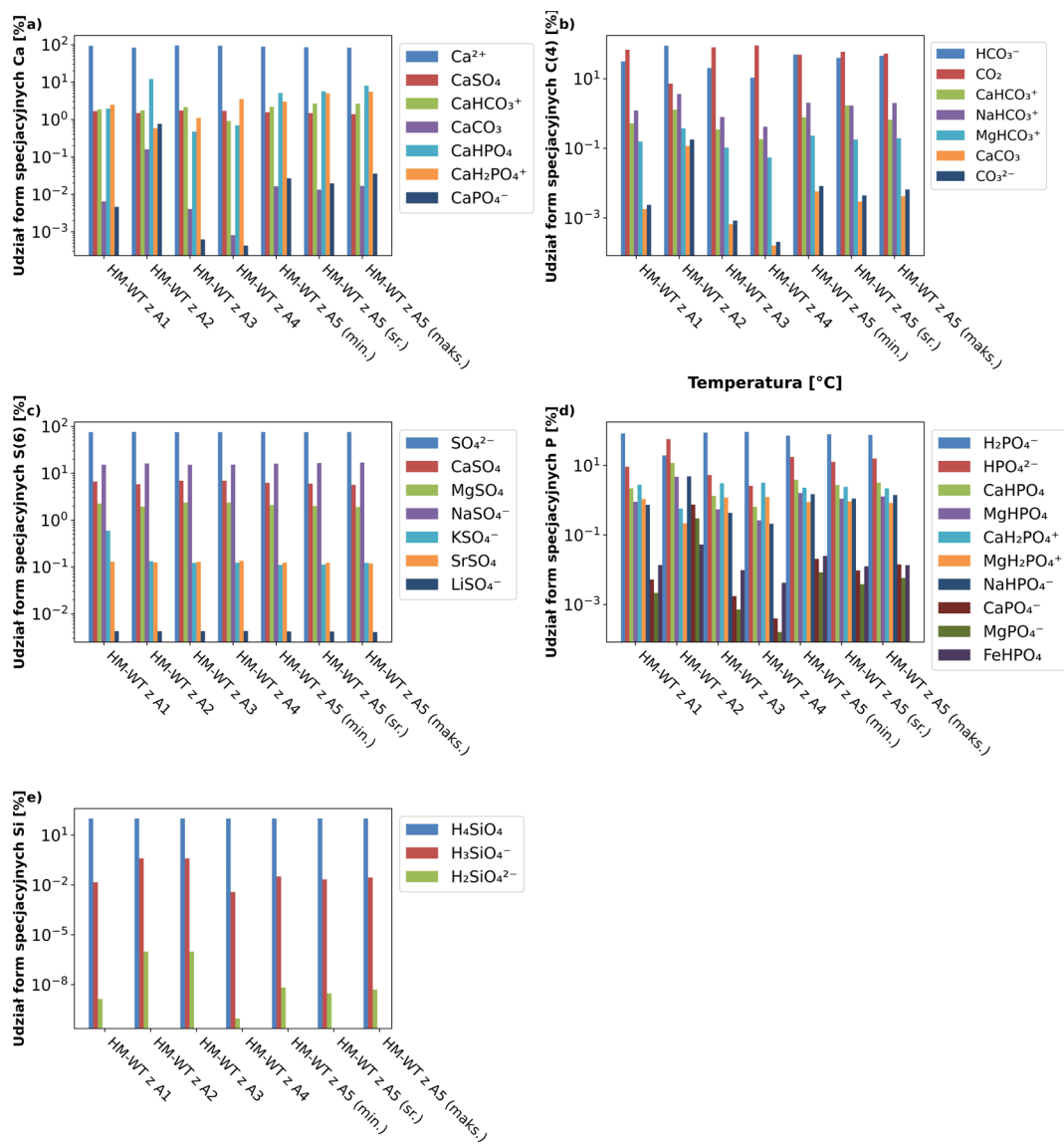


Rys. 7.16. Zmienność wskaźnika nasycenia SI względem wybranych faz mineralnych:

- a) węglanów (aragonit, kalcyt i dolomit), b) krzemianów (kwarc, silicagel, chalcedon, SiO₂ amorficzna),
 c) siarczanów (anhydryt, baryt i gips), d) hydroksyapatytu, kaolinitu oraz gibbsytu, e) maghemitu, hematytu, getytu
 oraz magnetytu w funkcji temperatury dla wody termalnej HM-WT z A1–A5

Fig. 7.16. Variation of the SI saturation index in relation to selected mineral phases:

- a) carbonates (aragonite, calcite and dolomite), b) silicates (quartz, silicagel, chalcedony, amorphous SiO₂),
 c) sulfates (anhydrite, barite and gypsum), d) hydroxyapatite, kaolinite and gibbsite, e) maghemite, hematite,
 goethite and magnetite as a function of temperature for HM-WT thermal water with A1–A5



Rys. 7.17. Procentowy udział form specjacyjnych (na podstawie stężeń molalnych) wybranych składników wody: a) Ca, b) C(4), c) S(6), d) P oraz e) Si, woda termalna HM-WT z A1–A5

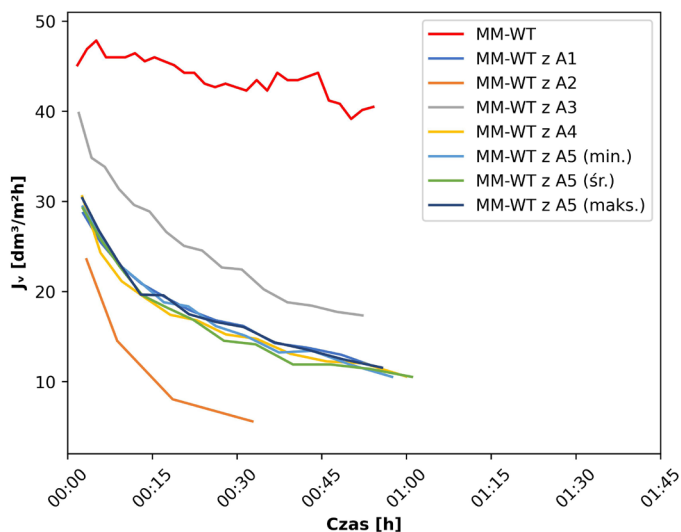
Fig. 7.17. Percentage distribution of speciation forms (based on molal concentrations) of selected water components: a) Ca, b) C(4), c) S(6), d) P, and e) Si in HM-WT thermal water with A1–A5

7.4.3. Wyniki badań laboratoryjnych dla wody z dodatkiem antyskalantów

Woda termalna MM-WT

Testy zrealizowano w systemie dead-end z wykorzystaniem dobranej membrany BW30FR, przy poziomie odzysku permeatu 50% (tab. 6.3; rozdz. 6.6). Po dodaniu do nadawy A1, A2 i A3 wyniki wykazały niewielki wzrost (o około 1–10%) wartości współczynników retencji większości analizowanych składników wody, w tym SO_4^{2-} , Na^+ , Cl^- oraz H_2SiO_3 w stosunku do procesu odsalania bez dodatku antyskalantów. Natomiast niższy poziom retencji otrzymano między innymi dla Ca^{2+} oraz Fe^{2+} (tab. 7.3 oraz tab. 7.12). Aplikacja do nadawy antyskalantów A1–A5 doprowadziła do wzrostu retencji B z około 62% do: 70% z A1, 82% z A2, 66% z A3, 68% z A4, 66% z A5 (min.), 71% z A5 (śr.) oraz 69% z A5 (maks.), przy pH nadawy odpowiednio 5,75, 6,98, 5,71, 5,40, 6,07, 5,93, 5,91 (tab. 7.12 oraz tab. 7.13).

Zmiany wartości bezwzględnego strumienia permeatu w czasie dla badań z wodą termalną MM-WT przy zastosowaniu antyskalantów A1–A5 przedstawiono na rysunku 7.18. W tabeli 7.12 oraz tabeli 7.13 przedstawiono charakterystykę fizykochemiczną oraz współczynniki retencji R dla poszczególnych składników uzyskanych permeatów MM-WT w badaniach z wykorzystaniem antyskalantów A1–A5.



Rys. 7.18. Zmiany wartości bezwzględnego strumienia permeatu w czasie dla badań z wodą MM-WT z dodatkiem A1–A5 (membrana BW30FR, system dead-end, 50% odzysk permeatu) (Tomaszewska i in. 2017b; Tyszer, Tomaszewska 2021)

Fig. 7.18. Changes in the absolute permeate flux over time for tests with MM-WT water with A1–A5 addition (BW30FR membrane, dead-end system, 50% permeate recovery)

Tabela 7.12

Charakterystyka fizykochemiczna wody MM-WT z A1–A4 oraz uzyskanych permeatów (współczynnik retencji R dla poszczególnych składników) (membrana BW30FR, system dead-end, 50-procentowy odzysk permeatu) (Tomaszewska i in. 2017b; Tomaszewska red. 2018)

Table 7.12

Physicochemical characteristics of MM-WT water with A1–A4 and obtained permeates (retention coefficient R for individual components) (BW30FR membrane, dead-end system, 50% permeate recovery)

Składnik	MM-WT z A1			MM-WT z A2			MM-WT z A3			MM-WT z A4		
	MM-WT z A1 [mg/dm ³]	Permeat [mg/dm ³]	R [%]	MM-WT z A2 [mg/dm ³]	Permeat [mg/dm ³]	R [%]	MM-WT z A3 [mg/dm ³]	Permeat [mg/dm ³]	R [%]	MM-WT z A4 [mg/dm ³]	Permeat [mg/dm ³]	R [%]
M**	2653,0	59,9	97,74	2607,7	50,0	98,08	2355,2	64,6	97,26	2593,5	67,9	97,38
Na ⁺	470,60	7,42	98,42	602,09	4,18	99,31	474,91	10,37	97,82	494,56	12,23	97,53
K ⁺	139,58	2,20	98,42	44,63	0,29	99,35	44,73	1,07	97,61	45,11	1,47	96,74
Li ⁺	1,050	0,007	99,31	1,033	0,005	99,52	1,024	0,011	98,97	1,073	0,012	98,89
Ca ²⁺	193,44	<10,00	94,83	175,48	<10,00	94,30	196,46	<10,00	94,91	193,53	<10,00	94,83
Mg ²⁺	38,22	<0,10	99,74	35,63	<0,10	99,72	38,75	<0,10	99,74	38,66	<0,10	99,74
Ba ²⁺	0,0517	<0,0005	99,03	0,0262	<0,0005	98,09	0,0606	<0,0005	99,17	0,0053	<0,0005	90,55
Sr ²⁺	5,865	<0,200	96,59	4,971	<0,200	95,98	6,039	<0,200	96,69	5,972	<0,200	96,65
Fe ²⁺	0,147	<0,010	93,21	0,016	<0,010	35,78	0,149	<0,010	93,27	0,103	<0,010	90,28
Ag ⁺	0,001	<0,001	13,19	0,002	<0,001	43,28	0,001	<0,001	0,00	0,001	<0,001	0,00
Cu ²⁺	0,122	<0,001	98,83	0,106	<0,001	99,06	0,061	<0,001	98,36	0,049	<0,001	97,95
Se ²⁺	<0,010	<0,010	0,00	<0,010	<0,010	0,00	<0,010	<0,010	0,00	<0,010	<0,010	0,00
Sb ³⁺	<0,0002	<0,0002	0,00	<0,0002	*NA	–	0,0004	<0,0002	43,34	0,0005	<0,0002	57,89
As ³⁺	<0,001	<0,001	0,00	<0,001	<0,001	0,00	<0,001	<0,001	0,00	0,015	<0,001	93,13
I ⁻	0,565	<0,01	98,23	0,448	<0,01	97,77	0,463	<0,01	97,84	0,487	<0,01	97,95
Cl ⁻	516,1	<1,0	99,81	508,9	<1,0	99,80	489,0	<1,0	99,80	512,8	<1,0	99,80
SO ₄ ²⁻	796,65	1,67	99,79	775,28	2,18	99,72	803,14	2,84	99,65	810,25	4,43	99,45
HCO ₃ ⁻	<24,4	<24,4	0,00	<24,4	<24,4	0,00	<24,4	<24,4	0,00	<24,4	<24,4	0,00
Cr ³⁺	0,031	<0,005	84,01	0,037	<0,005	86,39	0,036	<0,005	86,09	0,037	<0,005	86,33
Cd ²⁺	<0,0003	<0,0003	0,00	<0,0003	<0,0003	0,00	<0,0003	<0,0003	0,00	<0,0003	<0,0003	0,00
Ni ²⁺	0,005	*NA	–	0,004	*NA	–	0,005	*NA	–	0,005	*NA	–
Pb ²⁺	0,0056	<0,0001	98,20	0,0002	<0,0001	57,98	0,0007	<0,0001	86,34	<0,0001	<0,0001	0,00
Hg ²⁺	<0,0001	<0,0001	0,00	<0,0001	<0,0001	0,00	<0,0001	<0,0001	0,00	<0,0001	<0,0001	0,00
Al ³⁺	0,012	<0,005	59,34	0,008	<0,005	38,65	0,011	<0,005	56,29	0,010	<0,005	50,20
H ₂ SiO ₃	81,73	1,06	98,70	81,42	0,49	99,40	82,30	1,37	98,34	83,97	1,46	98,26
B	9,06	2,71	70,09	9,15	1,57	82,84	9,25	3,07	66,81	9,32	2,92	68,67
pH	5,75	5,71	–	6,98	6,12	–	5,71	5,28	–	5,40	5,19	–
PEW [mS/cm]	3,08	0,05	–	3,43	0,03	–	2,82	0,06	–	2,9	0,073	–
Typ wody***	SO ₄ -Cl-Na-Ca	–	–	SO ₄ -PO ₄ -Cl-Na-Ca	–	–	SO ₄ -Cl-Na-Ca	–	–	SO ₄ -Cl-Na-Ca	–	–

* NA – nie analizowano; ** Mineralizacja wody; *** Według klasyfikacji Szczukariewa–Prikońskiego.

Tabela 7.13

Charakterystyka fizykochemiczna wody MM-WT z A5 (min., śr., i maks.) oraz uzyskanych permeatów (współczynnik retencji R dla poszczególnych składników) (membrana BW30FR, system dead-end, 50-procentowy odzysk permeatu) (Tomaszewska i in. 2017b; Tomaszewska red. 2018)

Table 7.13

Physicochemical characteristics of MM-WT water with A5 (min., av., and max.) and obtained permeates (retention coefficient R for individual components) (BW30FR membrane, dead-end system, 50% permeate recovery)

Składnik	MM-WT z A5 (min.)			MM-WT z A5 (śr.)			MM-WT z A5 (maks.)		
	MM-WT z A5 (min.) [mg/dm ³]	Permeat [mg/dm ³]	R [%]	MM-WT z A5 (śr.) [mg/dm ³]	Permeat [mg/dm ³]	R [%]	MM-WT z A5 (maks.) [mg/dm ³]	Permeat [mg/dm ³]	R [%]
M**	2784,3	54,5	98,04	3168,5	49,8	98,43	3357,6	47,0	98,60
Na ⁺	637,90	11,26	98,23	719,77	9,06	98,74	766,00	6,91	99,10
K ⁺	45,37	0,74	98,37	44,21	0,62	98,60	44,02	0,42	99,05
Li ⁺	1,053	0,010	99,02	1,042	0,007	99,28	1,056	0,005	99,53
Ca ²⁺	192,67	0,07	99,96	189,84	0,07	99,96	188,94	0,07	99,96
Mg ²⁺	38,01	<0,10	99,74	37,85	<0,10	99,74	37,36	<0,10	99,73
Ba ²⁺	0,0192	<0,0005	97,40	0,0996	<0,0005	99,50	0,1086	<0,0005	99,50
Sr ²⁺	5,991	<0,200	96,66	5,889	<0,200	96,60	5,835	<0,200	96,57
Fe ²⁺	0,111	<0,010	90,95	0,119	<0,010	91,60	0,162	<0,010	93,84
Ag ⁺	<0,001	<0,001	0,00	<0,001	<0,001	0,00	<0,001	<0,001	0,00
Cu ²⁺	0,010	0,002	82,35	0,083	0,001	98,49	0,071	0,001	98,60
Se ²⁺	<0,010	<0,010	0,00	<0,010	<0,010	0,00	<0,010	<0,010	0,00
Sb ³⁺	<0,0002	<0,0002	0,00	0,0013	<0,0002	85,03	0,0018	<0,0002	88,80
As ³⁺	<0,001	<0,001	0,00	0,002	<0,001	56,60	0,007	<0,001	85,32
I ⁻	0,051	<0,01	80,20	0,452	<0,01	97,79	0,389	<0,01	97,43
Cl ⁻	548,2	<1,0	99,82	579,5	<1,0	99,83	604,8	<1,0	99,83
SO ₄ ²⁻	767,22	2,38	99,69	765,67	1,81	99,76	758,84	1,10	99,85
HCO ₃ ⁻	<24,4	<24,4	0,00	<24,4	<24,4	0,00	<24,4	<24,4	0,00
Cr ³⁺	0,007	<0,005	29,06	0,040	<0,005	87,52	0,039	<0,005	87,24
Cd ²⁺	<0,0003	<0,0003	0,00	<0,0003	<0,0003	0,00	<0,0003	<0,0003	0,00
Ni ²⁺	0,002	*NA	–	0,006	*NA	–	0,006	*NA	–
Pb ²⁺	<0,0001	<0,0001	0,00	<0,0001	<0,0001	0,00	0,0020	<0,0001	95,12
Hg ²⁺	<0,0001	<0,0001	0,00	<0,0001	<0,0001	0,00	<0,0001	<0,0001	0,00
Al ³⁺	<0,005	<0,005	0,00	0,016	0,007	55,46	0,014	<0,005	59,55
H ₂ SiO ₃	82,79	1,04	98,74	82,95	0,94	98,87	81,75	0,66	99,19
B	9,22	3,05	66,92	9,18	2,64	71,24	9,08	2,81	69,05
pH	6,07	5,39	–	5,93	5,68	–	5,91	5,58	–
PEW [mS/cm]	3,37	0,06	–	3,51	0,05	–	3,52	0,044	–
Typ wody***	SO ₄ -Cl-Na-Ca	–	–	PO ₄ -Cl-SO ₄ -Na-Ca	–	–	PO ₄ -Cl-SO ₄ -Na	–	–

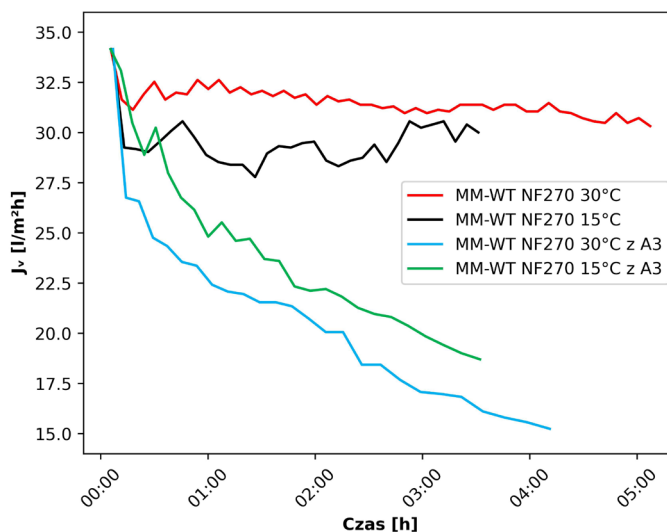
* NA – nie analizowano; ** Mineralizacja wody; *** Według klasyfikacji Szczukariewa–Prikońskiego.

Dla procesów odsalania z zastosowaniem A5 (min., śr. i maks.) wyższe wartości R uzyskano dla SO_4^{2-} , Cl^- , Na^+ , Mg^{2+} oraz H_2SiO_3 (do ponad 98–99%) (tab. 7.13). Można wskazać, że aplikacja antyskalanta A5 w maksymalnej dawce (A5 maks.) do wody MM-WT pozwala na uzyskanie nieznacznie wyższych wartości współczynników retencji dominujących składników wody niż dla pozostałych dwóch dawek (A5 min. i A5 śr.).

Jak wykazały testy, odsalanie wody MM-WT z A1, A2, A3, A4, A5 (min., śr. i maks.) przebiegało ze znacznym spadkiem strumienia permeatu w czasie (rys. 7.18). W wyniku intensywnego obniżenia wartości J_v w trakcie badań z zastosowaniem A1 i A2 zaniechano kontynuowania testów przed uzyskaniem 50-procentowego odzysku permeatu.

Dodanie antyskalantów A1–A5 do wody MM-WT spowodowało istotny spadek wydajności jednostkowej układu (wartości J_v w czasie) przy nieznacznym wzroście efektywności retencji niektórych składników w odsalanej wodzie. Średnia wartość bezwzględnego strumienia permeatu wynosiła: 18 l/m²h z A1, 13 l/m²h z A2, 26 l/m²h z A3, 17 l/m²h z A4, 17 l/m²h z A5 (min.), 18 l/m²h z A5 (śr.) i 17 l/m²h z A5 (maks.), przy wartości 44 l/m²h dla procesu z wodą MM-WT bez dodatku antyskalantów (rys. 7.18).

Bazując na wynikach badań odsalania wody z dodatkiem antyskalanta A3 oraz biorąc pod uwagę szerokie spektrum jego zastosowania (tab. 6.2), w kolejnym etapie przeprowadzono również dla wody MM-WT testy w systemie cross-flow z wykorzystaniem membrany NF270, z 50-procentowym odzyskiem permeatu, przy ciśnieniu roboczym 10 bar i temperaturze wody zasilającej 15°C i 30°C (tab. 6.4; rozdział 6.6). Zmiany wartości



Rys. 7.19. Zmiany wartości bezwzględnego strumienia permeatu w czasie dla badań z wodą MM-WT z dodatkiem A3 (membrana NF270, system cross-flow, 50-procentowy odzysk permeatu)

Fig. 7.19. Changes in the absolute permeate flux over time for tests with MM-WT water with A3 addition (NF270 membrane, cross-flow system, 50% permeate recovery)

Tabela 7.14

Charakterystyka fizykochemiczna wody MM-WT i MM-WT z A3 oraz uzyskanych permeatów (współczynnik retencji R dla poszczególnych składników) z wykorzystaniem membrany NF270 (system cross-flow, temperatura 15°C i 30°C, ciśnienie operacyjne 10 bar, 50-procentowy odzysk permeatu) (na podstawie Tomaszewska i in. 2017c)

Table 7.14

Physicochemical characteristics of MM-WT and MM-WT water with A3 and the obtained permeates (retention coefficient R for individual components) using the NF270 membrane (cross-flow system, temperature 15°C and 30°C, operating pressure 10 bar, 50% permeate recovery)

Składnik	MM-WT 30°C [mg/dm ³]	Permeat 30°C [mg/dm ³]	R [%]	MM-WT 15°C [mg/dm ³]	Permeat 15°C [mg/dm ³]	R [%]	MM-WT z A3 30°C [mg/dm ³]	Permeat z A3 30°C [mg/dm ³]	R [%]	MM-WT z A3 15°C [mg/dm ³]	Permeat z A3 15°C [mg/dm ³]	R [%]
M**	2530,1	1078,4	57,38	2375,0	964,2	59,40	2276,3	878,0	61,43	2236,3	876,0	60,83
Na ⁺	504,39	277,96	44,89	467,15	251,00	46,27	448,98	231,90	48,35	434,36	229,69	47,12
K ⁺	49,09	25,75	47,55	45,21	24,50	45,81	40,98	21,19	48,29	40,08	20,83	48,03
Li ⁺	1,090	0,537	50,74	0,940	0,482	48,72	0,934	0,440	52,89	0,900	0,442	50,89
Ca ²⁺	206,61	37,85	81,68	190,36	29,77	84,36	172,52	20,38	88,19	171,34	22,98	86,59
Mg ²⁺	42,63	7,07	83,42	39,15	5,54	85,85	36,30	4,72	87,00	35,70	4,93	86,19
Ba ²⁺	0,0478	0,0035	92,68	0,0499	0,0015	96,99	0,0182	0,0011	93,96	0,0188	0,0020	89,36
Sr ²⁺	6,309	1,120	82,25	5,950	0,870	85,38	5,520	0,660	88,04	5,460	0,740	86,45
Fe ²⁺	0,148	<0,010	93,26	0,160	<0,010	93,75	0,380	<0,010	97,37	0,060	<0,010	83,33
Ag ⁺	0,002	<0,001	34,60	<0,001	<0,001	0,00	<0,001	<0,001	0,00	<0,001	<0,001	0,00
Cu ²⁺	0,051	0,015	70,61	0,032	0,004	87,50	0,312	0,004	98,72	0,028	0,003	89,29
Se ²⁺	<0,010	<0,010	0,00	<0,010	<0,010	0,00	<0,010	<0,010	0,00	<0,010	<0,010	0,00
Sb ³⁺	0,0017	0,0005	70,17	0,0021	<0,0002	90,48	0,0012	<0,0002	83,33	0,0004	<0,0002	50,00
As ³⁺	<0,001	<0,001	0,00	0,005	<0,001	80,00	0,011	0,009	18,18	0,003	<0,001	66,67
I ⁻	0,217	*NA	–	0,260	0,190	26,92	0,140	*NA	–	0,140	*NA	–
Cl ⁻	469,6	449,2	4,34	435,2	403,3	7,33	472,2	417,3	11,63	435,2	410,5	5,68
SO ₄ ²⁻	844,63	<3,00	99,64	784,00	5,32	99,32	733,36	4,59	99,37	706,03	29,76	95,78
HCO ₃ ⁻	284,4	167,6	41,07	294,3	145,5	50,56	181,5	81,7	54,99	305,7	63,8	79,13
Cr ³⁺	0,013	0,010	23,28	0,029	0,008	72,41	0,013	0,012	7,69	0,013	0,012	7,69
Cd ²⁺	<0,0003	<0,0003	0,00	<0,0003	<0,0003	0,00	<0,0003	<0,0003	0,00	<0,0003	<0,0003	0,00
Ni ²⁺	0,006	<0,001	82,98	0,002	<0,001	50,00	0,003	<0,001	66,67	<0,001	<0,001	0,00
Pb ²⁺	<0,0001	<0,0001	0,00	<0,0001	<0,0001	0,00	<0,0001	<0,0001	0,00	<0,0001	<0,0001	0,00
Hg ²⁺	<0,0001	<0,0001	0,00	<0,0001	<0,0001	0,00	<0,0001	<0,0001	0,00	<0,0001	<0,0001	0,00
Al ³⁺	<0,005	<0,005	0,00	0,038	0,005	86,84	0,033	<0,005	84,85	0,014	<0,005	64,29
H ₂ SiO ₃	80,31	69,4	13,58	74,06	61,67	16,73	70,05	61,78	11,81	67,87	60,26	11,21
B	9,56	9	5,86	8,86	8,53	3,72	8,00	7,78	2,75	7,71	7,41	3,89
pH	6,56	7,08	–	6,41	6,78	–	6,79	6,74	–	6,76	5,96	–
PEW [mS/cm]	3,21	1,59	–	2,46	1,29	–	3,15	1,50	–	2,95	1,33	–
Typ wody***	SO ₄ -Cl- -Na-Ca	Cl-Na	–	SO ₄ -Cl- -Na-Ca	Cl-Na	–	SO ₄ -Cl- -Na-Ca	Cl-Na	–	SO ₄ -Cl- -Na-Ca	Cl-Na	–

* NA – nie analizowano; ** Mineralizacja wody; *** Według klasyfikacji Szczukariewa–Prikońskiego.

bezwzględnego strumienia permeatu w czasie dla badań z wodą termalną MM-WT bez i z dodatkiem A3 w temperaturze 15°C i 30°C przedstawiono na rysunku 7.19. W tabeli 7.14 przedstawiono charakterystykę fizykochemiczną oraz współczynniki retencji R dla poszczególnych składników uzyskanych permeatów MM-WT w badaniach bez i z dodatkiem A3.

Dla wody MM-WT bez A3 większą skuteczność retencji większości analizowanych składników uzyskano dla temperatury nadawy 15°C. Największą wartość R otrzymano dla SO_4^{2-} , co jest zgodne z charakterystyką membrany (tab. 6.1). Odwrotną tendencję zaobserwowano dla procesu odsalania wody z dodatkiem A3. Wówczas wyższe wartości współczynnika R głównych składników wody uzyskano dla temperatury wody zasilającej 30°C (tab. 7.14). Zastosowanie A3 skutkowało zwiększeniem R dla Ca^{2+} i Na^+ zarówno w temperaturze 15°C, jak i 30°C, przy równoczesnym niewielkim spadku retencji SO_4^{2-} oraz H_2SiO_3 (tab. 7.14). Badanie MM-WT z A3 w temperaturze 30°C przebiegało z najniższymi wartościami J_v , wynoszącymi pod koniec badania niewiele powyżej 15 l/m²h (rys. 7.19). Aplikacja do wody MM-WT A3 w procesie NF przy temperaturze nadawy 30°C skutkowała wzrostem R głównych składników wody przy znaczącym spadku wydajności jednostkowej układu (tab. 7.14, rys. 7.19). Procesy z dodatkiem antyskalanta A3 przebiegały ze znacznym spadkiem wydajności jednostkowej układu, uniemożliwiając przeprowadzenie badania w zaplanowanym przedziale czasowym (przerwano badanie).

Woda termalna HM-WT

Badania w systemie dead-end dla wody HM-WT również przeprowadzono z wykorzystaniem dobranej membrany BW30FR, przy poziomie odzysku permeatu 50% (tab. 6.3; rozdz. 6.6). Efektywność retencji makroelementów oraz H_2SiO_3 występujących w wodzie HM-WT dla badań z zastosowaniem A1, A2 i A3 była około kilka procent wyższa niż dla procesu z wodą termalną bez dodatku antyskalantów (tab. 7.5 oraz tab. 7.15). Dodanie do wody HM-WT A1–A5 przyczyniło się do spadku retencji B z 72% do: 51% z A1, 48% z A2, 63% z A3, 42% z A4, 55% z A5 (min.), 60% z A5 (śr.) oraz 64% z A5 (maks.), przy pH nadawy odpowiednio 5,89, 7,31, 5,63, 5,30, 6,23, 6,05, 6,16 (tab. 7.5, tab. 7.15 oraz tab. 7.16).

Zmiany wartości bezwzględnego strumienia permeatu w czasie dla badań z wodą termalną HM-WT przy zastosowaniu antyskalantów A1–A5 przedstawiono na rysunku 7.20. W tabeli 7.15 oraz tabeli 7.16 przedstawiono charakterystykę fizykochemiczną oraz współczynniki retencji R dla poszczególnych składników uzyskanych permeatów HM-WT w badaniach z wykorzystaniem antyskalantów A1–A5.

Wyniki badania wody HM-WT z A4 wskazują, że dodanie tego antyskalanta, podobnie jak dla wody MM-WT, spowodowało nieznaczny wzrost wartości współczynnika retencji dla SO_4^{2-} , Mg^{2+} , Ca^{2+} oraz H_2SiO_3 (do ponad 98%). Natomiast niższą retencję uzyskano między innymi dla Na^+ , K^+ i Cl^- (tab. 7.15).

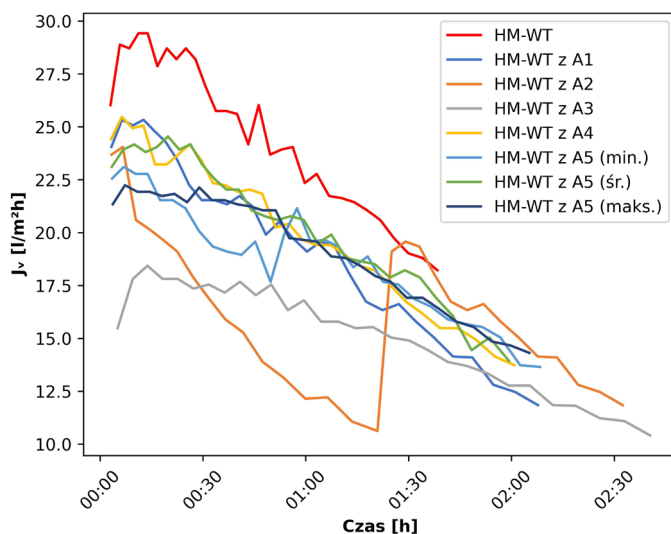
Efektywność retencji większości analizowanych składników w wodzie termalnej HM-WT dla badań z zastosowaniem antyskalanta A5 (min., śr. i maks.) nieznacznie wzrosła (średnio

do 2%) w stosunku do badania wody HM-WT bez antyskalantów. Wyższe wartości współczynnika retencji otrzymano dla SO_4^{2-} , Cl^- , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} oraz H_2SiO_3 (do 96–99%), natomiast niższą wartość współczynnika R między innymi dla K^+ (tab. 7.16). Zastosowanie najwyższej dawki antyskalanta A5 (A5 maks.) pozwala na uzyskanie nieznacznie wyższych wartości współczynnika retencji dla dominujących składników wody HM-WT.

Badania zorientowane na dobór antyskalanta dla wody HM-WT (A1–A5), przebiegały z widocznym, stosunkowo stałym spadkiem wartości bezwzględnego strumienia permeatu w czasie (rys. 7.20). Średnie wartości J_v wynosiły odpowiednio: 19 l/m²h z A1, 16 l/m²h z A2, 15 l/m²h z A3, 20 l/m²h z A4, 19 l/m²h z A5 (min.), 20 l/m²h z A5 (śr.) i 19 l/m²h z A5 (maks.) i były niższe niż dla HM-WT bez dodatku antyskalantów (25 l/m²h).

W początkowej fazie proces odsalania wody HM-WT z A2 przebiegał z bardzo niskimi wartościami bezwzględnego strumienia permeatu czasie (rys. 7.20). Po około 80 minutach wydajność procesu znacząco wzrosła do poziomu wartości uzyskiwanych w procesie odsalania HM-WT bez dodatku A1–A5. Było to najprawdopodobniej związane z oderwaniem się osadów wtórnych z powierzchni membrany. Dla badań z A1, A4 i A5 (min., śr. i maks.) proces przebiegał z podobną wydajnością przy zbliżonych wartościach J_v . Ogólnie można wskazać, że aplikacja antyskalantów (A1–A5) do wody HM-WT, tak jak w przypadku MM-WT, wpłynęła negatywnie na wydajność jednostkową układu.

Na podstawie wyników przedstawionych w tabelach 7.12–7.13 oraz tabelach 7.15–7.16 można wskazać, że dla wszystkich przeprowadzonych badań w systemie dead-end z dodatkiem antyskalantów (A1–A5) otrzymano wysoki stopień retencji dominujących składników.



Rys. 7.20. Zmiany wartości bezwzględnego strumienia permeatu w czasie dla badań z wodą HM-WT z dodatkiem A1–A5 (membrana BW30FR, system dead-end, 50-procentowy odzysk permeatu) (Tyszer, Tomaszewska 2021)

Fig. 7.20. Changes in the absolute permeate flux over time for tests with HM-WT water with A1–A5 addition (BW30FR membrane, dead-end system, 50% permeate recovery)

Tabela 7.15

Charakterystyka fizykochemiczna wody HM-WT wraz z dodatkiem A1–A4 oraz uzyskanych permeatów (współczynnik retencji R dla poszczególnych składników) (membrana BW30FR, system dead-end, 50-procentowy odzysk permeatu)

Table 7.15

Physicochemical characteristics of HM-WT water with A1–A4 addition and obtained permeates (retention coefficient R for individual components) (BW30FR membrane, dead-end system, 50% permeate recovery)

Składnik	HM-WT z A1			HM-WT z A2			HM-WT z A3			HM-WT z A4		
	HM-WT z A1 [mg/dm ³]	Permeat [mg/dm ³]	R [%]	HM-WT z A2 [mg/dm ³]	Permeat [mg/dm ³]	R [%]	HM-WT z A3 [mg/dm ³]	Permeat [mg/dm ³]	R [%]	HM-WT z A4 [mg/dm ³]	Permeat [mg/dm ³]	R [%]
M**	7881,7	149,4	98,10	8234,5	160,7	98,05	7719,0	172,6	97,76	7645,6	265,1	96,53
Na ⁺	2779,47	46,78	98,32	2975,31	37,03	98,76	2791,59	58,00	97,92	2785,00	90,97	96,73
K ⁺	140,78	5,05	96,42	31,51	3,43	89,11	28,75	1,53	94,68	28,94	15,88	45,14
Li ⁺	0,258	0,005	98,07	0,258	0,005	98,06	0,259	0,005	98,07	0,259	0,005	98,05
Ca ²⁺	166,61	0,11	99,93	163,23	0,04	99,98	168,53	1,26	99,25	169,10	0,73	99,57
Mg ²⁺	29,67	0,02	99,94	29,52	0,10	99,66	29,85	0,11	99,62	30,06	0,23	99,23
Ba ²⁺	0,1122	0,0034	96,99	0,0993	0,0017	98,31	0,1604	0,0038	97,61	0,1265	0,0006	99,52
Sr ²⁺	6,883	<0,200	97,09	6,769	<0,200	97,05	6,930	<0,200	97,11	7,000	<0,200	97,14
Fe ²⁺	0,343	<0,010	97,09	0,327	0,034	89,46	0,328	0,041	87,61	0,369	0,025	93,14
Ag ⁺	0,015	<0,001	93,34	0,004	<0,001	77,55	0,006	0,003	50,82	0,004	0,003	29,96
Cu ²⁺	0,044	0,002	95,78	0,060	0,004	93,04	0,059	0,006	90,50	0,060	0,010	83,09
Se ²⁺	<0,010	<0,010	0,00	<0,010	<0,010	0,00	<0,010	<0,010	0,00	<0,010	<0,010	0,0
Sb ³⁺	0,0013	<0,0002	84,91	0,0011	<0,0002	81,93	0,0009	0,0003	73,31	0,0015	0,0015	0,00
As ³⁺	0,024	<0,001	95,84	0,023	<0,001	95,59	0,026	<0,001	96,09	0,037	0,002	94,41
I ⁻	0,177	<0,01	94,35	0,059	<0,01	83,14	0,063	0,027	57,24	0,062	<0,01	83,97
Cl ⁻	3918,0	75,8	98,07	3951,0	88,1	97,77	4048,0	91,7	97,73	3875,0	137,3	96,46
SO ₄ ²⁻	100,25	<3,00	97,01	99,75	<3,00	96,99	100,24	<3,00	97,01	99,32	0,61	99,39
HCO ₃ ⁻	329,4	14,6	95,57	521,2	<24,4	–	340,0	<24,4	–	153,7	<24,4	–
Cr ³⁺	0,080	<0,005	93,27	0,073	<0,005	93,19	0,081	0,011	85,92	0,076	0,014	81,86
Cd ²⁺	0,0016	<0,0003	80,76	0,0004	<0,0003	20,42	0,0005	0,0005	0,00	<0,0003*	*NA	–
Ni ²⁺	0,002	*NA	–	0,002	*NA	–	0,002	*NA	–	0,002	*NA	–
Pb ²⁺	0,0061	<0,0001	98,35	0,0286	<0,0001	99,65	0,0204	<0,0001	99,51	0,0113	<0,0001	99,12
Hg ²⁺	<0,0001	<0,0001	0,00	0,0003	<0,0001	63,10	0,0002	<0,0001	37,89	<0,0001*	<0,0001	0,00
Al ³⁺	<0,005	<0,005	0,00	<0,005	<0,005	0,00	<0,005	<0,005	0,00	<0,005*	<0,005	0,00
H ₂ SiO ₃	48,49	0,52	98,93	48,66	0,32	99,34	49,09	0,70	98,57	49,08	0,76	98,45
B	1,38	0,67	51,45	1,38	0,71	48,55	1,42	0,52	63,38	1,41	0,81	42,55
pH	5,89	5,61	–	7,31	6,18	–	5,63	5,19	–	5,30	5,14	–
PEW [mS/cm]	10,18	0,255	–	10,50	0,200	–	9,91	0,306	–	12,32	0,585	–
Typ wody***	Cl-Na	Cl-Na	–	Cl-Na	Cl-Na	–	Cl-Na	Cl-Na	–	Cl-Na	Cl-Na	–

* NA – nie analizowano; * Stężenie poniżej granicy oznaczalności; ** Mineralizacja wody; *** Według klasyfikacji Szczukariewa–Prikłońskiego

Tabela 7.16

Charakterystyka fizykochemiczna wody HM-WT z A5 (min., śr. i maks.) oraz uzyskanych permeatów
(współczynnik retencji R dla poszczególnych składników)
(membrana BW30FR, system dead-end, 50-procentowy odzysk permeatu)

Table 7.16

Physicochemical characteristics of HM-WT water with A5 (min., av., and max.) and obtained permeates (retention coefficient R for individual components) (BW30FR membrane, dead-end system, 50% permeate recovery)

Składnik	HM-WT z A5 (min.)			HM-WT z A5 (śr.)			HM-WT z A5 (maks.)		
	HM-WT z A5 (min.) [mg/dm ³]	Permeat [mg/dm ³]	R [%]	HM-WT z A5 (śr.) [mg/dm ³]	Permeat [mg/dm ³]	R [%]	HM-WT z A5 (maks.) [mg/dm ³]	Permeat [mg/dm ³]	R [%]
M**	8213,8	231,2	97,19	8703,7	167,6	98,07	9013,7	168,0	98,14
Na ⁺	2958,81	81,03	97,26	3082,01	57,02	98,15	3175,16	49,62	98,44
K ⁺	26,24	8,56	67,36	27,13	0,70	97,41	29,67	10,75	63,77
Li ⁺	0,256	0,005	98,04	0,257	0,005	98,05	0,253	0,005	98,03
Ca ²⁺	164,72	0,136	99,92	167,09	0,06	99,97	165,37	0,09	99,95
Mg ²⁺	29,75	0,031	99,90	30,06	0,10	99,67	29,98	0,10	99,67
Ba ²⁺	0,1415	<0,0005	99,65	0,1402	<0,0005	99,64	0,1418	0,0008	99,43
Sr ²⁺	6,741	<0,200	97,03	6,861	0,020	99,71	6,763	<0,200	97,04
Fe ²⁺	0,422	0,020	95,28	0,369	0,018	95,11	0,362	0,021	94,14
Ag ⁺	0,006	0,005	16,70	0,004	<0,001	77,41	0,004	<0,001	71,62
Cu ²⁺	0,055	0,012	77,32	0,059	0,003	94,64	0,062	0,004	93,41
Se ²⁺	<0,010	<0,010	0,00	<0,010	<0,010	0,00	<0,010	<0,010	0,00
Sb ³⁺	0,0020	0,0013	33,18	0,0020	*NA	–	0,0019	0,0011	40,58
As ³⁺	0,025	0,002	92,88	0,026	<0,001	96,14	0,027	<0,001	96,35
I ⁻	0,065	<0,01	84,50	0,063	<0,01	84,04	0,060	<0,01	83,24
Cl ⁻	3909,0	112,9	97,11	3849,0	89,9	97,66	3856,0	76,4	98,02
SO ₄ ²⁻	98,71	0,66	99,33	98,68	<3,00	96,96	97,24	3,40	96,50
HCO ₃ ⁻	448,0	19,0	95,76	563,6	12,9	97,71	619,3	23,8	96,16
Cr ³⁺	0,071	0,010	85,80	0,066	0,006	91,66	0,068	<0,005	92,68
Cd ²⁺	0,0006	*NA	–	<0,0003	*NA	–	<0,0003	*NA	–
Ni ²⁺	0,003	*NA	–	0,002	*NA	–	0,002	*NA	–
Pb ²⁺	0,0031	0,0002	94,86	0,0024	<0,0001	95,78	0,0023	0,0002	91,92
Hg ²⁺	0,0003	0,0003	0,00	0,0002	<0,0001	57,63	0,0003	0,0003	0,00
Al ³⁺	<0,005	<0,005	0,00	<0,005	<0,005	0,00	<0,005	<0,005	0,00
H ₂ SiO ₃	48,54	0,71	98,54	49,32	0,67	98,64	49,30	0,50	98,99
B	1,39	0,62	55,40	1,38	0,55	60,14	1,38	0,49	64,49
pH	6,23	5,57	–	6,05	5,04	–	6,16	6,35	–
PEW [mS/cm]	12,80	0,461	–	10,55	0,265	–	12,39	0,326	–
Typ wody***	Cl-Na	Cl-Na	–	Cl-Na	Cl-Na	–	Cl-PO ₄ -Na	Cl-Na	–

* NA – nie analizowano; ** Mineralizacja wody; *** Według klasyfikacji Szczukariewa–Prikońskiego.

Ich zastosowanie spowodowało nieznaczny wzrost efektywności retencji w stosunku do procesów prowadzonych bez ich aplikacji. Procesy odsalania prowadzono przy stałym ciśnieniu operacyjnym 15 bar. Od pierwszych minut pracy systemu znacząco spadała wartość bezwzględnego strumienia permeatu w czasie, gwałtowniej niż dla procesów bez aplikacji antyskalantów. Jak wskazano w badaniach ukierunkowanych na dobór membrany RO, świadczy to może o intensyfikacji zjawiska skalingu membran. Uzyskany efekt miał charakter odwrotny do oczekiwanego. W wyniku reakcji pomiędzy składnikami wody termalnej a substancją aktywną, czyli antyskalantami A1–A5, stwierdzono pogorszenie warunków filtracji membranowej. W niektórych przypadkach skrajny spadek wartości strumienia permeatu uniemożliwił ukończenie badania.

Ogólnie można wskazać, że aplikacja antyskalantów A1–A5 spowodowała niewielki (od poniżej 1% do kilku procent) wzrost retencji głównych składników wód termalnych MM-WT oraz HM-WT w procesach ich odsalania (RO i NF), z wykorzystaniem zarówno systemu dead-end, jak i cross-flow. Zaznaczyć należy, że badania przebiegały z bardzo niską wydajnością układu, uniemożliwiająca w sposób optymalny pod względem technicznym pozyskanie permeatów o niskich zawartościach głównych składników wód. Biorąc powyższe pod uwagę, nie zaleca się ich stosowania (A1–A5) w procesach odsalania wód MM-WT oraz HM-WT.

7.5. Badania laboratoryjne w dwustopniowym układzie odsalania NF-RO

Woda termalna MM-WT

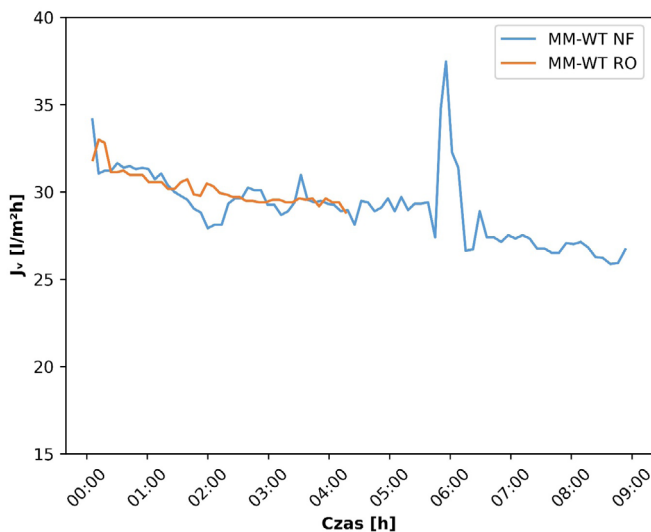
Wyniki pierwszego etapu odsalania (NF) w systemie cross-flow szczegółowo przedstawiono w rozdziale 7.2.3. Zmiany wartości bezwzględnego strumienia permeatu w czasie dla badań z wodą termalną MM-WT w dwustopniowym układzie NF-RO przedstawiono na rysunku 7.21. W tabeli 7.17 przedstawiono charakterystykę fizykochemiczną oraz współczynniki retencji R dla poszczególnych składników uzyskanych permeatów MM-WT w badaniach w dwustopniowym układzie NF-RO.

W rezultacie uzdatniania wody MM-WT z wykorzystaniem membrany NF270 otrzymano stosunkowo wysokie wartości współczynników retencji dla SO_4^{2-} , Ca^{2+} i Mg^{2+} (tab. 7.17). Niską retencję uzyskano dla B (26%) i H_2SiO_3 (30%). Jak wskazano wcześniej, proces NF przebiegał stabilnie, z nieznacznym spadkiem bezwzględnego strumienia permeatu w czasie. Jego średnia wartość wynosiła $29 \text{ l/m}^2\text{h}$ (rys. 7.21).

W wyniku odsalania permeatu NF (produktu pierwszego stopnia uzdatniania NF-RO) uzyskano wysoką retencję (ponad 95%) dominujących w nim składników, między innymi Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Cl^- , HCO_3^- i H_2SiO_3 (tab. 7.17). Proces przebiegał z niewielkim spadkiem wydajności jednostkowej układu w czasie. Wartości bezwzględnego strumienia permeatu dla obu stopni odsalania (NF i RO) wynosiły średnio $29\text{--}30 \text{ l/m}^2\text{h}$. W wyniku dwuetapowego uzdatniania wody osiągnięto wysoki stopień jej odsolenia (R dla mineralizacji ponad 98%) oraz retencji SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Cl^- i H_2SiO_3 (tab. 7.17).

Dla wody MM-WT badania przeprowadzone w systemie cross-flow, jak w przypadku zastosowanego systemu dead-end, zachodziły z niewielkim spadkiem wydajności układu w czasie, zarówno dla pierwszego, jak i drugiego stopnia odsalania (NF-RO). Procesy w systemie cross-flow przebiegały z mniejszymi wartościami J_v (o ponad $10 \text{ l/m}^2\text{h}$) niż w systemie dead-end. Ma to związek przypuszczalnie ze specyfiką przebiegu badania w danym systemie (rozdz. 6.2).

W konsekwencji zastosowania NF jako procesu wstępnego uzdatniania uzyskano permeat, który charakteryzował się znacznie niższą siłą jonową niż pierwotna woda, co miało wpływ na następujący po nim proces RO. W rezultacie obserwowany był mniejszy efekt wzrostu ciśnienia osmotycznego. Wartości bezwzględnego strumienia permeatu nieznacznie malały w czasie. Proces RO mógł być prowadzony przy stosunkowo stabilnym strumieniu permeatu w czasie oraz zadowalającym poziomie retencji dominujących składników wody i H_2SiO_3 (Rajca i in. 2017; Tomaszewska red. 2018; Tyszer, Tomaszewska 2021). Proces odsalania wody przeprowadzony w dwustopniowym układzie NF-RO (membrana NF270 i BW30FR) umożliwił uzyskanie, w sposób optymalny pod względem technicznym (wydajności jednostkowej układu), permeatu o mineralizacji 40 mg/dm^3 .



Rys.7.21. Zmiany wartości bezwzględnego strumienia permeatu w czasie dla badań z wodą MM-WT w dwustopniowym układzie NF-RO przy ciśnieniu operacyjnym 10 bar (NF, membrana NF270) i 15 bar (RO, membrana BW30FR) (50-procentowy odzysk permeatu, system cross-flow) (Tyszer, Tomaszewska 2021)

Fig. 7.21. Changes in the absolute permeate flux over time for tests with MM-WT water in a two-stage NF-RO system at operating pressure of 10 bar (NF, NF270 membrane) and 15 bar (RO, BW30FR membrane) (50% permeate recovery, cross-flow system)

Tabela 7.17

Charakterystyka fizykochemiczna wody MM-WT oraz uzyskanych permeatów po dwustopniowym (NF-RO) odsalaniu z wykorzystaniem systemu cross-flow (współczynnik retencji R dla poszczególnych składników) z wykorzystaniem membrany NF270 oraz BW30FR (ciśnienie operacyjne 10 i 15 bar)

Table 7.17

Physicochemical characteristics of MM-WT water and obtained permeates after two-stage (NF-RO) desalination using a cross-flow system (retention coefficient R for individual components) using NF270 and BW30FR membranes (operating pressure 10 and 15 bar)

Składnik	MM-WT [mg/dm ³]	Permeat po NF (nadawa na RO) [mg/dm ³]	R dla permeatu po NF [%]	Permeat po RO [mg/dm ³]	R dla permeatu po RO [%]	R dla permeatu po NF-RO do MM-WT [%]
M**	2587,7	925	64,25	40	95,68	98,45
Na ⁺	488,70	235,8	51,75	2,680	98,86	99,45
K ⁺	47,60	21,98	53,82	0,209	99,05	99,56
Li ⁺	1,138	0,473	58,44	0,005	98,94	99,56
Ca ²⁺	194,10	34,20	82,38	10,000	70,76	94,85
Mg ²⁺	41,60	6,37	84,69	0,100	98,44	99,76
Ba ²⁺	0,0436	0,002	95,41	<0,0005	75,00	98,85
Sr ²⁺	6,244	1,012	83,79	<0,200	80,24	96,80
Fe ²⁺	0,232	0,014	93,97	<0,010	28,57	95,69
Ag ⁺	<0,001	<0,001	0,00	<0,001	0,00	0,00
Cu ²⁺	0,002	*NA	–	<0,001	–	–
Se ²⁺	<0,010	<0,010	0,00	<0,010	0,00	0,00
Sb ³⁺	0,0004	<0,0002	50,00	<0,0002	0,00	50,00
As ³⁺	0,002	*NA	–	<0,001	–	–
I ⁻	0,099	*NA	–	<0,01	–	–
Cl ⁻	487,9	385,6	20,97	5,90	98,47	98,79
SO ₄ ²⁻	854,70	5,8	99,32	<3,00	48,28	99,65
HCO ₃ ⁻	343,3	148,2	56,83	6,40	95,68	98,14
Cr ³⁺	0,019	0,006	68,42	<0,005	16,67	73,68
Cd ²⁺	<0,0003	<0,0003	0,00	<0,0003	0,00	0,00
Ni ²⁺	<0,001	<0,001	0,00	<0,001	0,00	0,00
Pb ²⁺	<0,0001	<0,0001	0,00	<0,0001	0,00	0,00
Hg ²⁺	<0,0001	<0,0001	0,00	<0,0001	0,00	0,00
Al ³⁺	0,008	*NA	–	<0,005	–	–
H ₂ SiO ₃	79,43	54,89	30,90	0,31	99,44	99,61
B	9,76	7,17	26,54	2,58	64,02	73,57
pH	6,80	7,33	–	6,24	–	–
PEW [mS/cm]	3,35	1,32	–	0,016	–	–
Typ wody***	SO ₄ -Cl-Na-Ca	Cl-Na	–	Cl-Na	–	–

* NA – nie analizowano; ** Mineralizacja wody; *** Według klasyfikacji Szczukariewa–Prikońskiego.

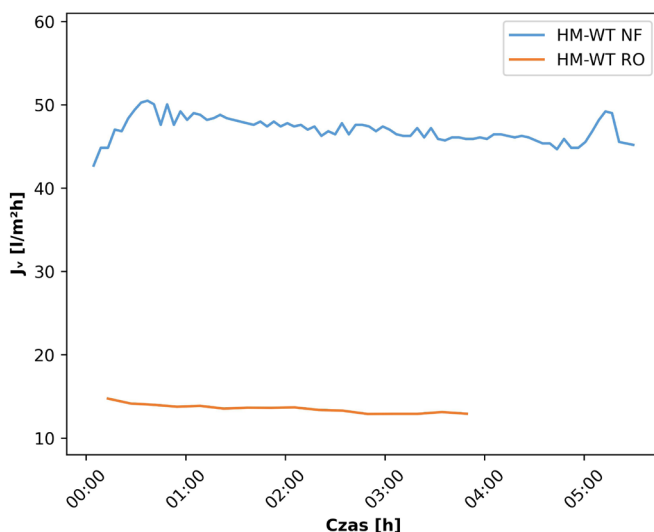
Woda termalna HM-WT

Zmiany wartości bezwzględnego strumienia permeatu w czasie dla badań z wodą termalną HM-WT w dwustopniowym układzie NF-RO przedstawiono na rysunku 7.22. W tabeli 7.18 przedstawiono charakterystykę fizykochemiczną oraz współczynniki retencji R dla poszczególnych składników uzyskanych permeatów HM-WT w badaniach w dwustopniowym układzie NF-RO.

W wyniku zastosowania wstępnego uzdatniania wody HM-WT (proces NF, membrana NF90) uzyskano bardzo wysoki stopień odsolenia wody (ponad 84%) oraz retencji większości analizowanych składników na poziomie 80–99%, w tym H_2SiO_3 (91%), SO_4^{2-} (95%) oraz HCO_3^- (99%) (tab. 7.7 oraz tab. 7.18). Równocześnie bardzo niską retencję otrzymano dla B (mniej niż 1%), przy pH nadawy 6,73. Stabilność procesu NF została potwierdzona poprzez utrzymujące się na podobnym poziomie wartości J_v w czasie. Jego średnia wartość wynosiła 47 $\text{l/m}^2\text{h}$ (rys. 7.22).

W rezultacie przeprowadzonego w ramach drugiego etapu odsalania w systemie RO (nadawę stanowił permeat po NF) uzyskano wysoką retencję dominujących składników wody: Na^+ (98%) oraz Cl^- (99%), a także Ca^{2+} (96%) i Mg^{2+} (95%) oraz B (95%) i H_2SiO_3 (98%) (tab. 7.18).

Procesy NF i RO przebiegały stabilnie. Nie zaobserwowano spadku wydajności układu w czasie, jednakże średnia wartość J_v wynosiła 14 $\text{l/m}^2\text{h}$ (rys. 7.22).



Rys. 7.22. Zmiany wartości bezwzględnego strumienia permeatu w czasie dla badań z wodą HM-WT w dwustopniowym układzie NF-RO przy ciśnieniu operacyjnym 10 bar (NF, membrana NF90) i 15 bar (RO, membrana BW30FR) (50-procentowy odzysk permeatu, system cross-flow) (Tyszer, Tomaszewska 2021)

Fig. 7.22. Changes in the absolute permeate flux over time for tests with HM-WT water in a two-stage NF-RO system at operating pressure of 10 bar (NF, NF90 membrane) and 15 bar (RO, BW30FR membrane) (50% permeate recovery, cross-flow system)

Tabela 7.18

Charakterystyka fizykochemiczna wody HM-WT oraz uzyskanych permeatów po dwustopniowym (NF-RO) odsalaniu z wykorzystaniem systemu cross-flow (współczynnik retencji R dla poszczególnych składników) z wykorzystaniem membrany NF90 oraz BW30FR (ciśnienie operacyjne 10 i 15 bar)

Table 7.18

Physicochemical characteristics of HM-WT water and obtained permeates after two-stage (NF-RO) desalination using a cross-flow system (retention coefficient R for individual components) using NF90 and BW30FR membranes (operating pressure 10 and 15 bar)

Składnik	HM-WT [mg/dm ³]	Permeat po NF (nadawa na RO) [mg/dm ³]	R dla permeatu po NF [%]	Permeat po RO [mg/dm ³]	R dla permeatu po RO [%]	R dla permeatu po NF-RO do HM-WT [%]
M**	6697,8	1016,1	84,83	22,6	97,78	99,66
Na ⁺	2417,00	378,22	84,35	4,20	98,89	99,83
K ⁺	20,45	3,84	81,22	0,93	75,79	95,45
Li ⁺	0,174	0,024	86,21	0,005	79,17	97,13
Ca ²⁺	127,80	2,85	97,77	0,11	96,14	99,91
Mg ²⁺	21,50	0,43	98,00	0,02	95,35	99,91
Ba ²⁺	0,0921	0,0007	99,25	<0,0005	27,43	99,46
Sr ²⁺	4,947	<0,200	95,96	<0,200	0,00	95,96
Fe ²⁺	0,498	<0,010	97,99	<0,010	0,00	97,99
Ag ⁺	<0,001	<0,001	0,00	<0,001	0,00	0,00
Cu ²⁺	0,025	0,001	96,00	<0,001	0,00	96,00
Se ²⁺	<0,010	<0,010	0,00	<0,010	0,00	0,00
Sb ³⁺	<0,0002	<0,0002	0,00	<0,0002	0,00	0,00
As ³⁺	0,007	<0,001	85,71	<0,001	0,00	85,71
I ⁻	0,053	<0,01	81,13	<0,01	0,00	81,13
Cl ⁻	3719,0	593,6	84,04	5,8	99,02	99,84
SO ₄ ²⁻	72,34	<3,00	95,85	<3,00	0,00	95,85
HCO ₃ ⁻	273,8	25,9	90,54	5,8	77,61	97,88
Cr ³⁺	0,043	<0,005	88,37	<0,005	0,00	88,37
Cd ²⁺	<0,0003	<0,0003	0,00	<0,0003	0,00	0,00
Ni ²⁺	<0,001	*NA	–	*NA	–	–
Pb ²⁺	<0,0001	<0,0001	0,00	<0,0001	0,00	0,00
Hg ²⁺	<0,0001	<0,0001	0,00	<0,0001	0,00	0,00
Al ³⁺	<0,005	<0,005	0,00	<0,005	0,00	0,00
H ₂ SiO ₃	34,01	2,95	91,33	0,03	98,98	99,91
B	0,95	0,94	1,05	0,0450	95,21	95,26
pH	6,73	6,81	–	6,13	–	–
PEW [mS/cm]	10,04	1,86	–	0,032	–	–
Typ wody***	Cl-Na	Cl-Na	–	Cl-Na	–	–

* NA – nie analizowano; ** Mineralizacja wody; *** Według klasyfikacji Szczukariewa–Prikońskiego.

W dwustopniowym układzie odsalania NF-RO wody HM-WT (permeat RO w stosunku do MM-WT) uzyskano wysoki stopień odsolenia wody (ponad 99%) oraz retencji Ca^{2+} (99%), Mg^{2+} (99%) i Na^+ (99%) oraz H_2SiO_3 (99%) (tab. 7.18). Niewiele niższą retencję uzyskano dla SO_4^{2-} (95%), K^+ (95%) oraz B (95%).

W wyniku zastosowania membrany NF90 (rozdz. 7.2.3) w procesie wstępnego uzdatniania wody HM-WT uzyskano permeat, którego mineralizacja nieznacznie przekracza 1 g/dm^3 . Jest to wartość zbliżona do tej, jaką uzyskano dla wody MM-WT z wykorzystaniem membrany NF270. Należy podkreślić, że woda HM-WT cechuje się ponad dwukrotnie większą mineralizacją niż MM-WT. Pomimo zastosowania wstępnego uzdatnienia wody HM-WT (zmniejszenia ładunku jonowego nadawy) proces RO przebiegał z bardzo niskimi wartościami bezwzględnego strumienia permeatu.

Dla wody HM-WT badania prowadzone z wykorzystaniem jednostopniowego układu RO w systemie dead-end przebiegały ze znacznym spadkiem wartości J_v w czasie, od ponad $30 \text{ l/m}^2\text{h}$ do ponad $16 \text{ l/m}^2\text{h}$ w końcowej fazie procesu. W systemie cross-flow średnia wartość bezwzględnego strumienia permeatu wynosiła $47 \text{ l/m}^2\text{h}$ dla procesu NF oraz $14 \text{ l/m}^2\text{h}$ dla RO. Zastosowanie dwustopniowego układu NF-RO do odsalania wody HM-WT umożliwiło otrzymanie permeatu o mineralizacji $22,6 \text{ mg/dm}^3$ w sposób optymalny pod względem wydajności jednostkowej układu.

Na podstawie uzyskanych wyników można wskazać, że proces NF może być korzystnym rozwiązaniem do wstępnego uzdatniania wody termalnej MM-WT i HM-WT przed procesem RO w systemie cross-flow.

7.6. Badania laboratoryjne w jednostopniowym układzie odsalania dla wody termalnej LM-WT

System dead-end

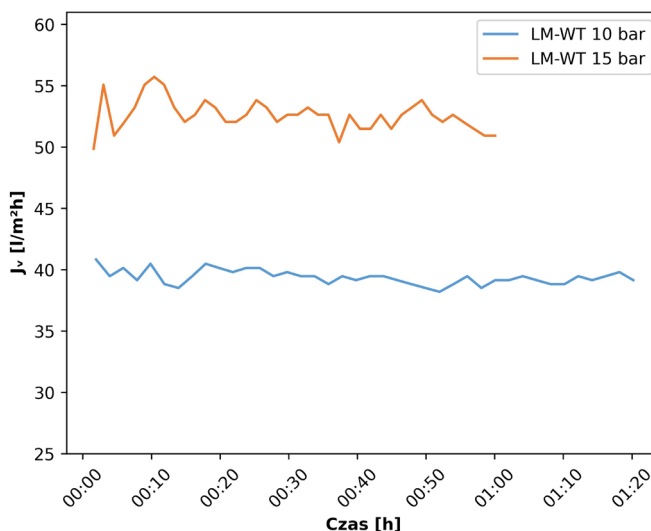
Zmiany wartości bezwzględnego strumienia permeatu w czasie dla badań z wodą termalną LM-WT w systemie dead-end przedstawiono na rysunku 7.23. W tabeli 7.19 przedstawiono charakterystykę fizykochemiczną oraz współczynniki retencji R dla poszczególnych składników uzyskanych permeatów LM-WT w badaniach w systemie dead-end.

Dla przeprowadzonych badań odsalania wody LM-WT w systemie dead-end, z wykorzystaniem membrany BW30FR (RO), przy ciśnieniu operacyjnym 10 bar i 75-procentowym odzysku permeatu, uzyskano relatywnie wysoki stopień odsolenia wody, na poziomie 91%. Dla Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , HCO_3^- , a także H_2SiO_3 otrzymano retencję w zakresie 96–99%. Natomiast niską wartość współczynnika retencji uzyskano dla B (22% przy pH nadawy wynoszącym 7,15). Z kolei zastosowanie wyższego ciśnienia operacyjnego 15 bar (przy niezmiennych pozostałych parametrach procesu) spowodowało wzrost odsolenia wody (97%) oraz retencji Na^+ (99%), HCO_3^- (99%), Cl^- (84%) oraz B (77%). Zarówno dla badania przy ciśnieniu operacyjnym 10 bar, jak i 15 bar otrzymano niskie wartości współczynnika R dla SO_4^{2-} (27%) (tab. 7.19).

Procesy odsalania wody LM-WT w systemie dead-end przebiegały stabilnie, przy niemal stałych wartościach bezwzględnego strumienia permeatu w czasie. Jednakże przy ciśnieniu operacyjnym 15 bar prędkość przepływu permeatu ulegała nieznacznym wahaniom w początkowej fazie badania, był to okres jego stabilizacji. W dalszej fazie procesów nie zaobserwowano istotnych wahań wydajności J_v .

Bardzo niska mineralizacja wody, około $0,5 \text{ g/dm}^3$, ograniczała występowanie zjawiska skalingu membran. Na podstawie wyników modelowania geochemicznego stwierdzono tendencje do wytrącania kwarcu, kaolinitu, gibbsytu, hematytu, getytu, magnetytu oraz maghemitu z wody termalnej LM-WT, ale ze względu na niskie stężenia H_2SiO_3 , Al^{3+} i Fe^{2+} zjawisko to nie miało istotnego znaczenia. Średnia wartość J_v wynosiła odpowiednio $39 \text{ l/m}^2\text{h}$ i $53 \text{ l/m}^2\text{h}$ dla ciśnienia operacyjnego odpowiednio 10 i 15 bar (rys. 7.23).

W oparciu o uzyskane wartości współczynników retencji analizowanych składników oraz zmian wartości bezwzględnego strumienia permeatu w czasie przy ciśnieniu operacyjnym 10 i 15 bar należy wskazać, że zastosowanie wyższego ciśnienia skutkuje niższą mineralizacją permeatu ($13,6 \text{ mg/dm}^3$), która będzie warunkować możliwe kierunki jego dalszego wykorzystania. Jednak niższe ciśnienie operacyjne (10 bar) to niższe zużycie energii przy zapewnieniu zadowalającej wydajności procesu. W związku z tym, bazując na wynikach badań uzyskanych w aparaturze dead-end, uważa się, że ciśnienie operacyjne wynoszące 10 bar jest wystarczające dla uzdatniania słodkiej wody termalnej w procesie RO w celu efektywnego uzyskania permeatu o mineralizacji około 40 mg/dm^3 .



Rys. 7.23. Zmiany wartości bezwzględnego strumienia permeatu w czasie dla badań z wodą LM-WT przy ciśnieniu operacyjnym 10 bar i 15 bar (75-procentowy odzysk permeatu, system dead-end) (Tyszer, Tomaszewska 2021)

Fig. 7.23. Changes in the absolute permeate flux over time for tests with LM-WT water at operating pressure of 10 bar and 15 bar (75% permeate recovery, dead-end system)

Tabela 7.19

Charakterystyka fizykochemiczna wody LM-WT oraz uzyskanych permeatów
(współczynnik retencji R dla poszczególnych składników) przy ciśnieniu operacyjnym 10 bar i 15 bar
(75-procentowy odzysk permeatu, system dead-end)

Table 7.19

Physicochemical characteristics of LM-WT water and obtained permeates (retention coefficient R for individual components) at operating pressures of 10 bar and 15 bar (75% permeate recovery, dead-end system)

Składnik	LM-WT [mg/dm ³]	Permeat LM-WT 10 bar [mg/dm ³]	R [%]	Permeat LM-WT 15 bar [mg/dm ³]	R [%]
M**	491,4	40,4	91,78	13,6	97,23
Na ⁺	34,71	1,05	96,97	0,10	99,71
K ⁺	15,20	14,50	4,61	3,46	77,24
Li ⁺	0,019	0,005	73,68	0,005	73,68
Ca ²⁺	58,69	0,04	99,93	0,09	99,85
Mg ²⁺	13,50	0,01	99,93	0,02	99,85
Ba ²⁺	0,0184	<0,0005	97,28	0,0011	94,02
Sr ²⁺	1,079	<0,200	81,46	<0,200	81,46
Fe ²⁺	0,323	<0,010	96,90	<0,010	96,90
Ag ⁺	0,002	<0,001	50,00	<0,001	50,00
Cu ²⁺	<0,001	<0,001	0,00	<0,001	0,00
Se ²⁺	<0,010	<0,010	0,00	<0,010	0,00
Sb ³⁺	<0,0002	<0,0002	0,00	<0,0002	0,00
As ³⁺	<0,001	<0,001	0,00	<0,001	80,00
I ⁻	<0,010	<0,010	0,00	<0,010	0,00
Cl ⁻	16,5	14,3	13,33	2,5	84,85
SO ₄ ²⁻	4,13	<3,00	27,36	<3,00	27,36
HCO ₃ ⁻	319,2	5,9	98,15	2,9	99,09
Cr ³⁺	<0,005	<0,005	0,00	<0,005	0,00
Cd ²⁺	<0,0003	<0,0003	0,00	*NA	-
Ni ²⁺	<0,001	*NA	-	*NA	-
Pb ²⁺	<0,0001	<0,0001	0,00	<0,0001	0,00
Hg ²⁺	<0,0001	<0,0001	0,00	<0,0001	0,00
Al ³⁺	<0,005	<0,005	0,00	<0,005	0,00
H ₂ SiO ₃	26,57	0,21	99,21	0,47	98,23
B	0,09	0,07	22,22	0,02	77,78
pH	7,15	6,33	-	6,06	-
PEW [mS/cm]	0,487	0,18	-	0,043	-
Typ wody***	HCO ₃ -Ca-Na	Cl-K	-	Cl-K	-

* NA – nie analizowano; ** Mineralizacja wody; *** Według klasyfikacji Szczukariewa–Prikońskiego.

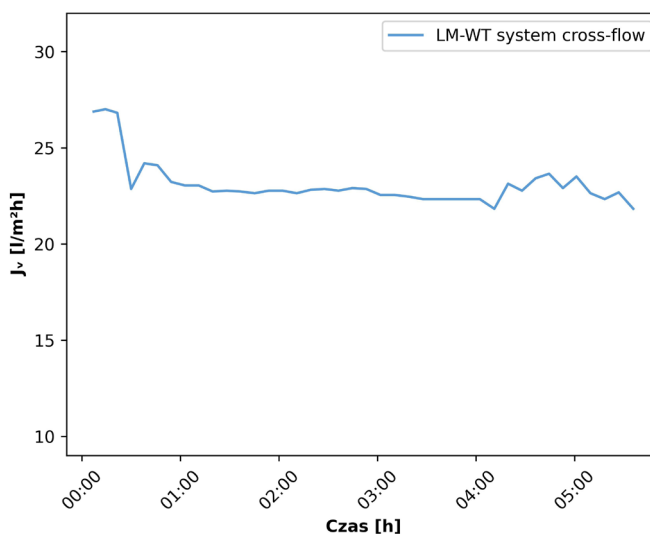
System cross-flow

Zmiany wartości bezwzględnego strumienia permeatu w czasie dla badań z wodą termalną LM-WT w systemie cross-flow przedstawiono na rysunku 7.24. W tabeli 7.20 przedstawiono charakterystykę fizykochemiczną oraz współczynniki retencji R dla poszczególnych składników uzyskanych permeatów LM-WT w badaniach w systemie cross-flow.

Testy odsalania wody LM-WT w systemie cross-flow z wykorzystaniem membrany BW30FR, przy 50-procentowym odzysku permeatu i ciśnieniu operacyjnym 15 bar, pozwoliły na pozyskanie permeatu o mineralizacji wynoszącej $61,7 \text{ mg/dm}^3$ ($R = 87\%$). Wysoką retencję (97–99%) otrzymano dla Na^+ , Mg^{2+} , Fe^{2+} , HCO_3^- oraz H_2SiO_3 (tab. 7.20).

Proces odsalania LM-WT w systemie cross-flow, tak jak w przypadku badań przeprowadzonych w systemie dead-end, przebiegał przy niemal niezmiennych wartościach bezwzględnego strumienia permeatu w czasie. Po 4 godzinach trwania procesu zanotowano niewielki wzrost prędkości przepływu permeatu. Średnia wartość J_v wynosiła $23 \text{ l/m}^2\text{h}$ (rys. 7.24).

Na podstawie uzyskanych wyników badań w systemie dead-end oraz cross-flow można wskazać, że brak jest istotnych przesłanek dla stosowania wyższego niż 10 bar ciśnienia operacyjnego w odsalaniu wody niskozmineralizowanej, o typie hydrogeochemicznym $\text{HCO}_3\text{-Ca-Na}$, celem uzyskania permeatu o mineralizacji około $40\text{--}60 \text{ mg/dm}^3$. Ta kwestia ma znaczenie energetyczne w przypadku implementacji wyników – w instalacjach przemysłowych, i została potwierdzona wykonanymi badaniami.



Rys. 7.24. Zmiany wartości bezwzględnego strumienia permeatu w czasie dla badań z wodą LM-WT z wykorzystaniem systemu cross-flow (50-procentowy odzysk permeatu, ciśnienie operacyjne 15 bar) (Tyszer, Tomaszewska 2021)

Fig. 7.24. Changes in the absolute permeate flux over time for tests with LM-WT water using a cross-flow system (50% permeate recovery, operating pressure 15 bar)

Tabela 7.20

Charakterystyka fizykochemiczna wody LM-WT oraz uzyskanego permeatu (współczynnik retencji R dla poszczególnych składników) przy ciśnieniu operacyjnym 15 bar (50-procentowy odzysk permeatu, system cross-flow, membrana BW30FR)

Table 7.20

Physicochemical characteristics of LM-WT water and the obtained permeate (retention coefficient R for individual components) at an operating pressure of 15 bar (50% permeate recovery, cross-flow system, BW30FR membrane)

Składnik	LM-WT [mg/dm ³]	Permeat LM-WT System cross-flow [mg/dm ³]	R [%]
M**	491,4	61,7	87,44
Na ⁺	34,71	0,10	99,71
K ⁺	15,20	10,1	33,55
Li ⁺	0,019	<0,005	73,68
Ca ²⁺	58,69	<10,00	82,96
Mg ²⁺	13,50	<0,10	99,26
Ba ²⁺	0,0184	<0,0005	97,28
Sr ²⁺	1,079	<0,200	81,46
Fe ²⁺	0,323	0,010	96,90
Ag ⁺	0,002	<0,001	50,00
Cu ²⁺	<0,001	<0,001	0,00
Se ²⁺	<0,010	<0,010	0,00
Sb ³⁺	<0,0002	<0,0002	0,00
As ³⁺	<0,001	<0,001	0,00
I ⁻	<0,01	<0,01	0,00
Cl ⁻	16,5	14,5	12,12
SO ₄ ²⁻	4,13	<3,00	27,36
HCO ₃ ⁻	319,2	5,9	98,15
Cr ³⁺	<0,005	<0,005	0,00
Cd ²⁺	<0,0003	<0,0003	0,00
Ni ²⁺	<0,001	<0,001	0,00
Pb ²⁺	<0,0001	<0,0001	0,00
Hg ²⁺	<0,0001	<0,0001	0,00
Al ³⁺	<0,005	<0,005	0,00
H ₂ SiO ₃	26,57	0,13	99,51
B	0,09	0,02	77,78
pH	7,15	7,35	–
PEW [mS/cm]	0,487	0,005	–
Typ wody***	HCO ₃ -Ca-Na	Cl-K	–

* NA – nie analizowano; ** Mineralizacja wody; *** Według klasyfikacji Szczukariewa–Prikłóńskiego.

7.7. Obrazy SEM-EDS powierzchni membrany po wykonanych badaniach laboratoryjnych

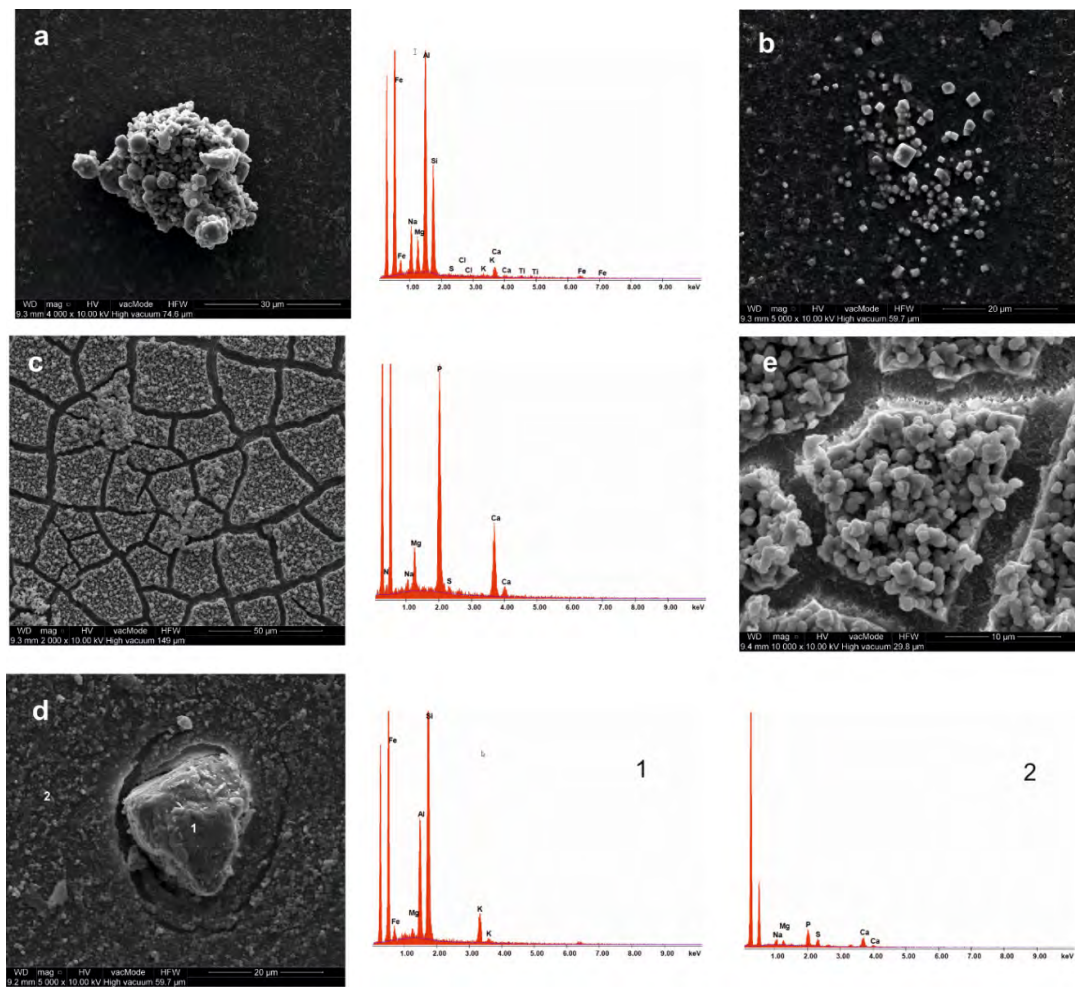
Obrazy SEM-EDS membran BW30FR po badaniach odsalania wody MM-WT z dodatkiem antyskalantów A1–A5, z wykorzystaniem systemu dead-end, z 50-procentowym odzyskiem permeatu, przy ciśnieniu operacyjnym wynoszącym 15 bar oraz temperaturze wody zasilającej 22°C, przedstawiono na rysunku 7.25 (A1–A4) oraz rysunku 7.26 (A5 min., śr. oraz maks.). Obrazy SEM-EDS dla wszystkich testów z antyskalantami A1–A4 oraz odpowiednio A5 (min., śr. i maks.) były bardzo zbliżone, zamieszczone obrazy SEM-EDS mają charakter przykładowy, ilustracyjny.

Wyniki badań przedstawione na rysunku 7.25 wykazały, że generalnie cała powierzchnia membran pokryta jest powłoką zbudowaną z osadów zawierających minerały fosforanowe (prawdopodobnie apatyt/hydroksyapatyt) (rys. 7.25c, e). Uzyskany efekt był odwrotny do oczekiwanego i wynikał z intensywnej reakcji pomiędzy Ca^{2+} i Mg^{2+} zawartymi w wodzie termalnej a substancją aktywną antyskalantów A1–A4, tj. fosfonianami i dyspergatorami (rozd. 6.5; tab. 6.2). Ponadto na powierzchni utworzonej powłoki wtórnej stwierdzono niewielkie, lokalne koncentracje depozytów/osadów reprezentowanych przez minerały krzemianowe, a także tlenki oraz wodorotlenki Fe^{2+} i Al^{3+} (rys. 7.25a). Zidentyfikowano również nieznaczne, lokalne wytrącenia minerałów węglanowych, między innymi aragonitu i dolomitu oraz rezultaty wytrącania się halitu (NaCl) z wody pozostałej po badaniach na membranie (rys. 7.25b). Niewielkie wytrącenia innych osadów mineralnych zidentyfikowano punktowo w poszczególnych mikroregionach (rys. 7.25d). Nie stwierdzono wytrącania się minerałów siarczanowych na powierzchniach membran, co potwierdza zgodność z prognozą uzyskaną w wyniku modelowania geochemicznego (Tomaszewska i in. 2017b; Tomaszewska red. 2018).

Po badaniach odsalania wody MM-WT z A5 (min., śr. oraz maks.) na powierzchniach membran zidentyfikowano powłokę złożoną z wykrystalizowanych minerałów siarczanowych i fosforanowych (prawdopodobnie apatytu i hydroksyapatytu) (rys. 7.26-1, 7.26-3). Antyskalant A5, zgodnie z danymi producenta, przeznaczony jest do ograniczania tworzenia się osadów krzemionkowych (i w mniejszym stopniu węglanowych) na powierzchni membrany (rozd. 6.5; tab. 6.2). Jednakże obrazy SEM wskazują, iż na powłoce siarczanowej nadbudowane zostały osady minerałów krzemianowych (rys. 7.26-2) oraz depozyty minerałów z grupy fosforanów (rys. 7.26-1, 7.26-3), a także tlenki i wodorotlenki Fe^{2+} oraz Al^{3+} (Tomaszewska i in. 2017b; Tomaszewska red. 2018).

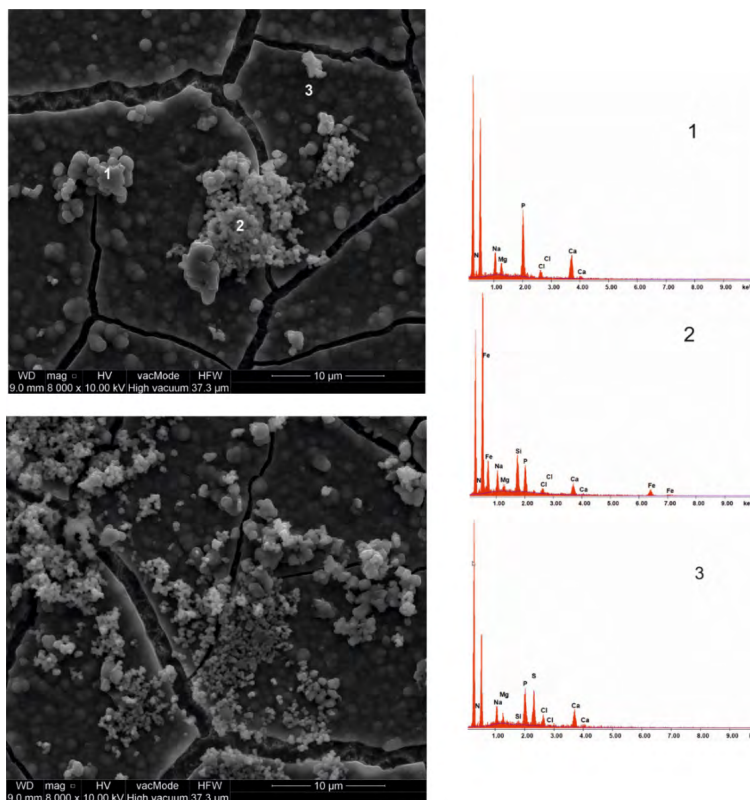
Na podstawie modelowania geochemicznego prognozowano, że podczas odsalania wody MM-WT z A1, A2 i A5 mogą pojawić się procesy związane z wytrącaniem się hydroksyapatytu z wody termalnej. Stan nasycenia wody względem tego minerału zmienił się z nienasyconego (dla wody termalnej MM-WT) na przesycony po dodaniu wymienionych powyżej antyskalantów (rozd. 7.4.2).

Ze względu na reakcję składników wody z antyskalantami A1–A5 oraz występowanie zjawiska polaryzacji stężeniowej potwierdzono wzrost intensywności zjawiska skalingu na



Rys. 7.25. Obrazy SEM-EDS powierzchni membran po badaniach wody MM-WT z dodatkiem A1–A4 w temperaturze nadawy 22°C, przy ciśnieniu operacyjnym 15 bar, z 50-procentowym odzyskiem permeatu oraz z wykorzystaniem systemu dead-end: (a) minerały krzemianowe, tlenki i wodorotlenki żelaza i aluminium; b) halit; c) minerały fosforanowe (prawdopodobnie apatyt/hydroksyapatyt); d) minerały krzemianowe, a także tlenki i wodorotlenki żelaza i glinu (1), prawdopodobnie apatyt/hydroksyapatyt (2); e) minerały fosforanowe (prawdopodobnie apatyt/hydroksyapatyt)
(Tomaszewska i in. 2017b; Tomaszewska red. 2018)

Fig. 7.25. SEM-EDS images of membrane surfaces after tests with MM-WT water with A1–A4 addition at a feed temperature of 22°C, at an operating pressure of 15 bar, with 50% permeate recovery and using a dead-end system: a) silicate minerals, iron and aluminium oxides and hydroxides; b) halite; c) phosphate minerals (probably apatite/hydroxyapatite); d) silicate minerals, as well as iron and aluminium oxides and hydroxides (1), probably apatite/hydroxyapatite (2); e) phosphate minerals (probably apatite/hydroxyapatite)



Rys. 7.26. Obrazy SEM-EDS powierzchni membran po badaniach wody MM-WT z dodatkiem A5 (min., śr. i maks. dawka) w temperaturze nadawy 22°C, przy ciśnieniu operacyjnym wynoszącym 15 bar, z 50-procentowym odzyskiem permeatu, z wykorzystaniem systemu dead-end: (1) minerały z grupy fosforanowej (prawdopodobnie apatyt/hydroksyapatyt); (2) minerały krzemianowe; (3) minerały siarczanowe i fosforanowe (Tomaszewska i in. 2017b; Tomaszewska red. 2018)

Fig. 7.26. SEM-EDS images of membrane surfaces after tests with MM-WT water with A5 addition (min., av. and max. dose) at a feed temperature of 22°C, at an operating pressure of 15 bar, with 50% permeate recovery, using a dead-end system: (1) minerals from the phosphate group (probably apatite/hydroxyapatite); (2) silicate minerals; (3) sulfate and phosphate minerals

membranach w stosunku do wyników badań modelowych (Tomaszewska i in. 2017b, 2017c; Tomaszewska i in. 2018a; Tomaszewska red. 2018). Obrazy SEM-EDS membran potwierdziły wnioski wysunięte po badaniach laboratoryjnych, że specyfika przebiegu procesu odsalania z wykorzystaniem systemu dead-end (rozdz. 6.2.1) powoduje wzrost zasolenia oraz stężenia poszczególnych składników nadawy w zbiorniku zasilającym. Wpływa to znacząco na spadek wydajności procesu w czasie w wyniku intensywnej akumulacji minerałów wtórnych na powierzchni membrany (rozdz. 7.4.3).

Jak wskazano w rozdziale 7.4.3, największy spadek wydajności strumienia permeatu dla badań odsalania MM-WT z antyskalantami uzyskano dla procesu z dodatkiem A2 (rys. 7.18).

Efekt ten prawdopodobnie wystąpił w wyniku znacznego wzrostu stężenia PO_4^{3-} w roztworze, a także ze względu na to, że antyskalant A2 jest silnie alkaliczny.

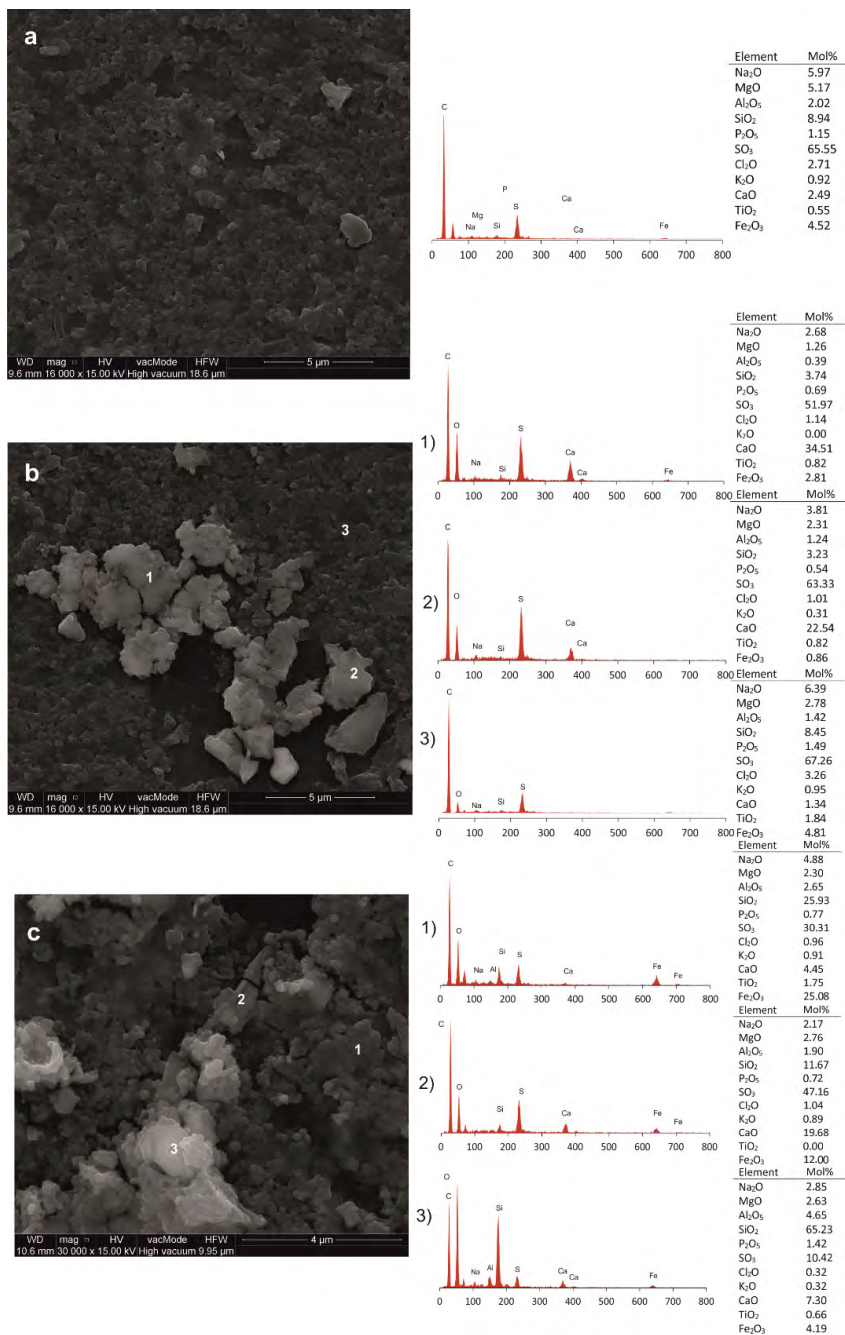
Wyniki badań SEM-EDS membran NF270 wykorzystanych w procesach odsalania wody MM-WT oraz MM-WT z dodatkiem A3 w systemie cross-flow z 50-procentowym odzyskiem permeatu, przy ciśnieniu operacyjnym wynoszącym 10 bar oraz temperaturze wody zasilającej 15°C i 30°C, przedstawiono odpowiednio na rysunkach 7.27 i 7.28 oraz rysunku 7.29.

W wyniku odsalania wody MM-WT w temperaturze nadawy 15°C na powierzchni membrany wykrystalizowane zostały osady składające się przede wszystkim z drobnoziarnistych minerałów siarczanowych, pokrywających niemal całkowicie powierzchnię membrany (rys. 7.27a). Widma chemiczne (rys. 7.27b-3) wskazują, że osady mineralne grupy siarczanowej tworzą głównie siarka (S) i tlen (O) ze śladowymi ilościami Na^+ oraz Si. Lokalnie, w kilku mikroobszarach, na membranie stwierdzone zostały znacznie większe nagromadzenia ziaren mineralnych o wyraźnie odznaczającym się od tła ilościowym składzie chemicznym. Poza zdecydowanie przeważającą w składzie siarką zidentyfikowany został również Ca w postaci minerałów gipsowo-anhydrytowych (rys. 7.27b-1, 2, c-1, 2). Rozpoznano również niewielkie nagromadzenia w śladowych ilościach, z dominującym składnikiem Si, przy niższej zawartości S oraz wyraźnie wyższej Al, co wskazuje, że przypuszczalnie są to ziarna kwarcu i skaleni (rys. 7.27c-3). Nagromadzenia te tworzą się w formie klastrow. Po badaniach w temperaturze 15°C, zgodnie z prognozami opartymi na modelowaniu geochemicznym, na powierzchni membrany nie zidentyfikowano osadów minerałów węglanowych.

W wyniku odsalania wody MM-WT w temperaturze 30°C wytrąciły się nieregularne osady minerałów siarczanowych (gips) z nieznacznym udziałem Cl^- , czyli halitu wytrąconego z wody pozostałej na membranie (rys. 7.28a-1). Poza gipsem i halitem – składnikami mineralnymi, które tworzą na membranie swoistą warstwę składającą się z bardzo drobnych ziaren – zauważalne są również tlenki Fe^{2+} (rys. 7.28a-2). Sprawia to, że trudno jest wskazać obecność pojedynczych kryształów wspomnianych osadów. Lokalnie zidentyfikowane są również fazy glinokrzemianowe nadbudowane na powierzchni osadów gipsu i halitu (rys. 7.28b). Wytrącone osady mineralne zidentyfikowane na powierzchniach membran na obrazach SEM-EDS potwierdzają wyniki prognoz modelowania geochemicznego (rozdz. 7.4.2).

Z kolei obrazy SEM-EDS membran NF270 po procesie odsalania wody MM-WT z dodatkiem antyskalanta A3 wykazały, że powierzchnia membran pokryta jest niemal tylko drobnoziarnistymi osadami fosforanu wapnia (apatytu/hydroksyapatytu) (rys. 7.29a). Wyniki modelowania geochemicznego wskazywały natomiast, że nadawa jest nienasycona względem tego minerału (rys. 7.29b, c) (Tomaszewska i in. 2017c; Tomaszewska red. 2018).

Wyniki przeprowadzonych badań mikroskopowych membran po badaniach wody MM-WT z dodatkiem A1–A5 wskazują, że zastosowanie antyskalantów przeznaczonych do zapobiegania wytrącaniu się osadów siarczanowych, krzemianowych i węglanowych (tab. 6.2) w przypadku wykorzystania zmineralizowanych wód termalnych może pogłębiać problem skalingu. Zastosowanie antyskalantów wytworzonych na bazie fosfonianów i dyspergatorów spowodowało powstawanie dodatkowych osadów, głównie w postaci fosforanu wapnia (apatyt/hydroksyapatyt) (Tomaszewska i in. 2017b, 2017c; Tomaszewska red. 2018).

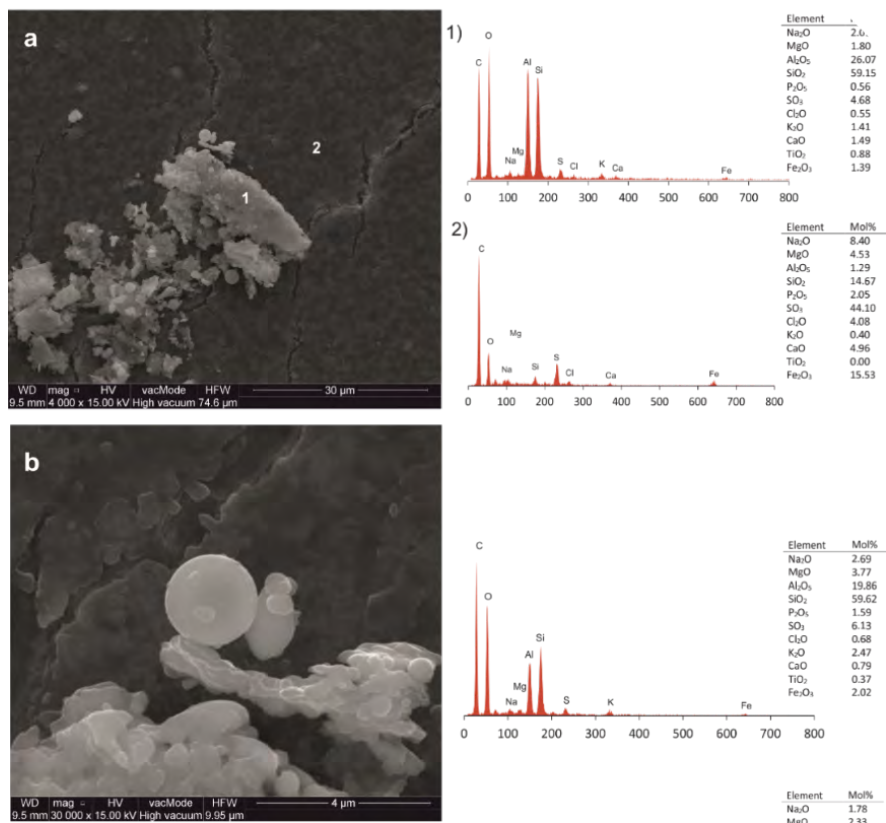


Rys. 7.27. Obrazy SEM-EDS powierzchni membrany NF270 po badaniu wody MM-WT w temperaturze 15°C (system cross-flow, 50-procentowy odzysk permeatu) (Tomaszewska i in. 2017c; Tomaszewska red. 2018)

Fig. 7.27. SEM-EDS images of the NF270 membrane surface after test with MM-WT water at 15°C (cross-flow system, 50% permeate recovery)

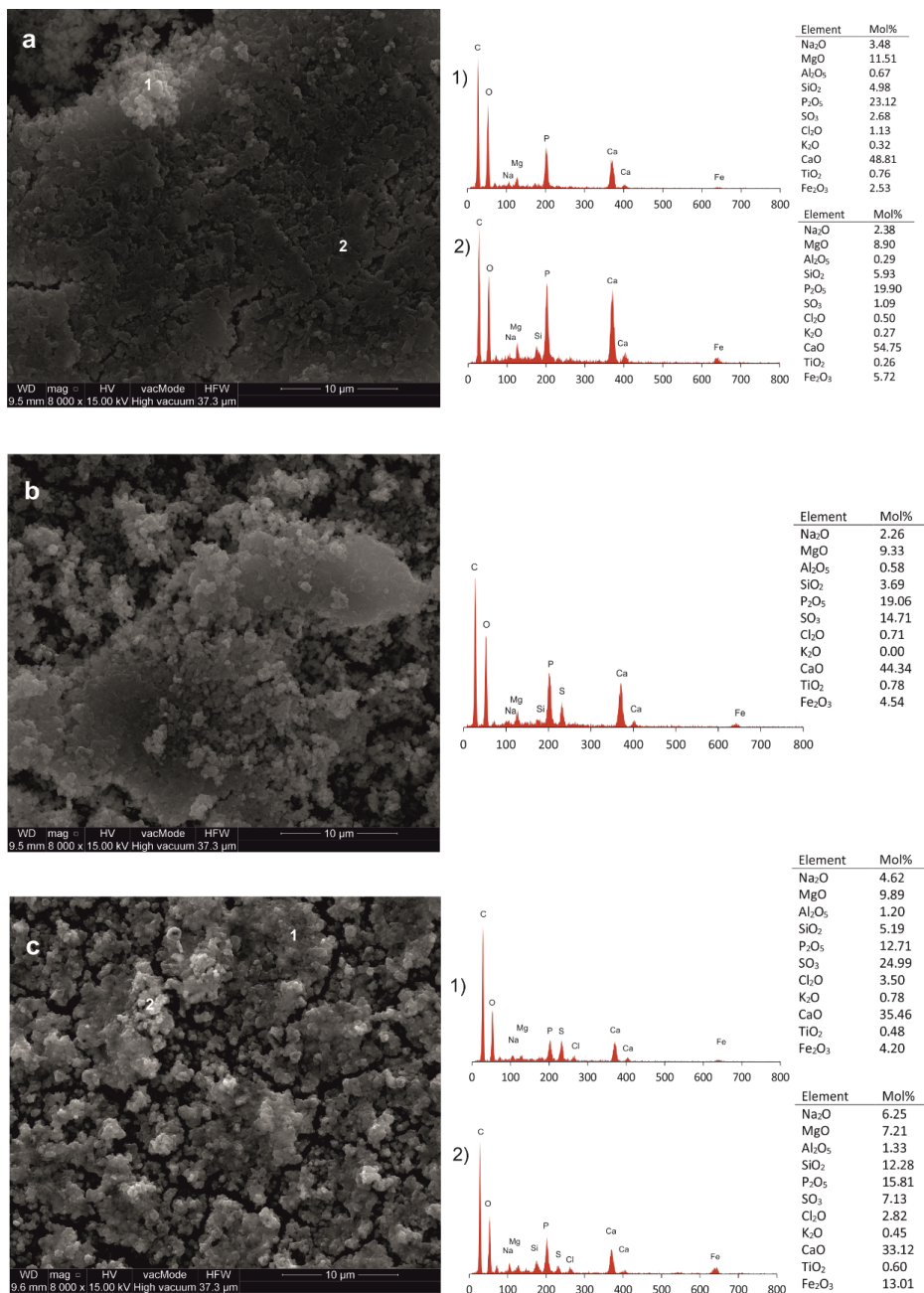
Podczas procesu odsalania wody termalnej hydroksyapatyt powstawał prawdopodobnie w wyniku reakcji pomiędzy antyskalantem i Ca, na co wskazują formy specyjalne tego pierwiastka. Dominującą formą Ca w wodzie MM-WT i w wodzie z poszczególnymi A1–A5 jest Ca^{2+} (rozdz. 7.2.2 oraz 7.4.2). Jon Ca^{2+} w reakcji ze składnikami antyskalantów utworzył nowe struktury wytrącone z wody w postaci osadów apatytu/hydroksyapatytu ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$).

Prognoza tendencji do wytrącania się osadów wtórnych z wód termalnych podczas ich odsalania technikami membranowymi, sporządzona metodami modelowania geochemicznego, ma duże znaczenie badawcze i prognostyczne, pozwala wstępnie dostosować parametry procesu odsalania tak, aby uzyskać jak największą efektywność procesu. Jednak ze względu na złożoność procesów zachodzących na powierzchni membran trudno jest jednoznacznie



Rys. 7.28. Obrazy SEM-EDS powierzchni membrany NF270 po badaniu wody MM-WT w temperaturze 30°C (system cross-flow, 50-procentowy odzysk permeatu) (Tomaszewska i in. 2017c; Tomaszewska red. 2018)

Fig. 7.28. SEM-EDS images of the NF270 membrane surface after test with MM-WT water at 30°C (cross-flow system, 50% permeate recovery)



Rys. 7.29. Obrazy SEM-EDS powierzchni membrany NF270 po badaniu wody MM-WT z dodatkiem A3 w temperaturze 15°C (system cross-flow, 50-procentowy odzysk permeatu) (Tomaszewska i in. 2017c; Tomaszewska red. 2018)

Fig. 7.29. SEM-EDS images of the NF270 membrane surface after test with MM-WT water with A3 addition at 15°C (cross-flow system, 50% permeate recovery)

przewidzieć intensywność i skład wytrącających się osadów, co potwierdzają przeprowadzone badania laboratoryjne wód termalnych z dodatkiem antyskalantów A1–A5 (teoretycznie mających zapobiegać/ograniczać występowanie zjawiska skalingu) (Tomaszewska i in. 2017b, 2017c).

7.8. Zoptymalizowane parametry odsalania wód termalnych

Przyjęty złożony program badawczy (rozdz. 6.6), obejmujący techniczną optymalizację procesu odsalania/zatężania wód termalnych LM-WT, MM-WT oraz HM-WT, pozwolił na analizę kluczowych parametrów procesowych pod kątem wydajności układów, tj. wydajności strumienia permeatu i retencji wybranych składników.

Na podstawie uzyskanych wyników badań w tabelach 7.21 i 7.22 wskazano zalecane wartości parametrów procesowych dla odsalania wód termalnych LM-WT, MM-WT oraz HM-WT.

Proces odsalania wody słodkiej LM-WT z wykorzystaniem RO, przy zastosowaniu wyższej wartości ciśnienia operacyjnego 15 bar (cross-flow), nie skutkuje istotnym wzrostem wydajności procesu i nie jest proponowany jako rozwiązanie uzasadnione ekonomicznie i technicznie. Przy ciśnieniu 10 bar możliwe jest pozyskanie wody odsolonej o mineralizacji około 50 mg/dm^3 , co potwierdziły testy w systemie dead-end.

Dla wód słonawych MM-WT oraz HM-WT zaleca się stosowanie dwustopniowego układu odsalania NF-RO, co ogranicza skaling membran RO oraz zwiększa wydajność strumienia permeatu. Dla wskazanego układu rekomenduje się równocześnie membrany NF270 (NF) i BW30FR (RO) dla wody MM-WT oraz NF90 (NF) i BW30FR (RO) dla wody HM-WT z 50-procentowym odzyskiem permeatu. Zastosowanie jednostopniowego procesu NF lub RO, z membraną NF270 (NF) dla MM-WT oraz NF90 (NF) dla HM-WT lub BW30FR (RO) dla MM-WT i HM-WT, również jest możliwe, przy oczekiwanej niższej retencji składników wody, zwłaszcza dla procesu NF. Stężenia dwu- i wielowartościowych jonów dodatkowych, a także częściowo NaCl, redukowane są w procesie NF w pierwszym stopniu odsalania. Uzyskany permeat, będący nadawą do procesu RO, charakteryzuje się mniejszym stężeniem poszczególnych jonów i mniejszą siłą jonową. Powyższe ma przełożenie na zastosowanie ciśnienia operacyjnego o mniejszej wartości, co skutkuje mniejszym zużyciem energii i uzyskaniem wyższej, stosunkowo stabilnej wartości strumienia permeatu (Tomaszewska red. 2018; Tyszer, Tomaszewska 2021).

Aplikacja antyskalantów do wód MM-WT i HM-WT wymaga dużej rozważli. W wyniku przeprowadzonych badań odnotowano znaczne obniżenie wydajności procesów odsalania oraz skaling membran. W związku z tym nie rekomenduje się zastosowania antyskalantów opartych na fosfonianach i dyspergatorach do odsalania zmineralizowanych wód termalnych za pomocą procesów membranowych.

Wartości bezwzględnego strumienia permeatu wyraźnie zależą od wartości poszczególnych parametrów procesowych i składu chemicznego odsalanej wody. Dla wód o wyższej

mineralizacji i zawartości Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- oraz SO_4^{2-} większa wartość odzysku permeatu (75%) i zastosowanie stałej wartości ciśnienia operacyjnego (15 bar) skutkowały znacznym spadkiem strumienia permeatu w czasie, zwłaszcza w końcowej fazie procesu z wykorzystaniem systemu dead-end. Wyniki potwierdziły, że konstrukcja i parametry systemu istotnie wpływają na wydajność procesów odsalania, na co również wskazują Lin, Elimelech (2017) oraz Voutchkov (2018).

Przeprowadzone badania potwierdzają, że odsalanie odpadowych, schłodzonych wód termalnych jest możliwe z wykorzystaniem procesów membranowych, takich jak NF i RO. Uzyskano permeaty o znacząco obniżonej mineralizacji.

Wskazane w tabeli 7.21 zalecane parametry procesowe w systemie dead-end dobrze pod kątem optymalnej i stabilnej pracy systemu z możliwością otrzymania permeatów o mineralizacji poniżej $0,04 \text{ g/dm}^3$ dla LM-WT, $0,09 \text{ g/dm}^3$ dla MM-WT oraz $0,19 \text{ g/dm}^3$ dla HM-WT.

Tabela 7.21

Zalecane parametry procesowe oraz prognozowane wartości bezwzględnego strumienia permeatu dla poszczególnych wód – na podstawie wyników badań w systemie dead-end (skala laboratoryjna)
(na podstawie: Tyszer, Tomaszewska 2021 z uzupełnieniami)

Table 7.21

Recommended process parameters and predicted absolute permeate flux values for individual waters – based on the results of tests in the dead-end system (laboratory scale)

Parametry procesu	Woda LM-WT	Woda MM-WT	Woda HM-WT
Typ procesu membranowego	RO		
Wartość odzysku permeatu [%]	75	50	50
Wartość ciśnienia operacyjnego [bar]	10	15	15
Typ membrany	BW30FR		
Antyskalant	Bez antyskalanta		
Temperatura wody zasilającej [°C]	22°C		
Zakres oczekiwanych wartości bezwzględnego strumienia permeatu dla proponowanych parametrów procesu [$\text{l/m}^2\text{h}$]	39–41	38–48	18–29
Oczekiwane wartości średniego strumienia permeatu dla proponowanych parametrów procesu [$\text{l/m}^2\text{h}$]	39	44	25

Wskazane w tabeli 7.22 zalecane parametry procesowe, oparte na wynikach testów w systemie cross-flow, wykazały możliwość pozyskania permeatów o mineralizacji około $0,06 \text{ g/dm}^3$ dla wody LM-WT (RO) oraz około $0,04 \text{ g/dm}^3$ oraz $0,02 \text{ g/dm}^3$ odpowiednio dla wód MM-WT (NF-RO) i HM-WT (NF-RO). Zbliżone parametry mineralizacji permeatu po

dwustopniowym procesie odsalania wód MM-WT i HM-WT – pomimo niemal trzykrotnie wyższej mineralizacji wody HM-WT – wynikają z właściwości fizykochemicznych wody oraz dobranej membrany NF (NF270 oraz NF90). Dla HM-WT dobrano membranę o mniejszej wielkości porów w celu efektywniejszej retencji składników dwuwartościowych. Wysoka zawartość B w wodzie MM-WT, a także w otrzymanych permeatach będzie w pewnym stopniu ograniczała możliwość ich dalszego wykorzystania. W celu bardziej efektywnego usuwania B należałoby odpowiednio dostosować pH nadawy (Faigon, Hefer 2008; Güler i in. 2011; Kabay i in. 2013; Tomaszewska, Bodzek 2013a, 2013b; Dydo i in. 2014; Dydo, Turek 2014; Bodzek 2015; Tomaszewska i in. 2016c, 2017a; Goren i in. 2023) lub wprowadzić dodatkowy proces usuwania tego składnika z permeatu. Rozwiązania w tym zakresie wskazują Kabay i in. (2008) oraz Kabay i in. (2010). Wśród metod wymieniają: filtrację membranowo-adsorpcyjną (Kabay i in. 2008), a także elektrokoagulację, elektrodializę, RO z korektą pH oraz wykorzystanie węgla aktywnego i żywicy jonowymiennej (Kabay i in. 2010). Zastosowanie dalszych metod odsalania (m.in. RO, RED, MD i innych), separacji (np. adsorpcji) lub wykorzystanie węgla aktywnego wydaje się właściwym rozwiązaniem do usuwania niepożądanych składników, takich jak Cr^{3+} (El Nemr i in. 2015; Dognani i in. 2019; Dokmaji i in. 2020) i B (Tomaszewska, Bodzek 2013a, 2013b; Kabay i in. 2013; Jarma i in. 2021)

Tabela 7.22

Zalecane parametry procesowe oraz prognozowane wartości bezwzględnego strumienia permeatu dla poszczególnych wód – na podstawie wyników badań w systemie cross-flow (skala laboratoryjna)
(na podstawie: Tyszer, Tomaszewska 2021 z uzupełnieniami)

Table 7.22

Recommended process parameters and predicted absolute permeate flux values for individual waters – based on the results of cross-flow tests (laboratory scale)

Parametry procesu	Woda LM-WT	Woda MM-WT	Woda HM-WT
Typ procesu membranowego	RO	NF-RO	NF-RO
Wartość odzysku permeatu [%]	50	50	50
Wartość ciśnienia operacyjnego [bar]	10	10 dla NF, 15 dla RO	10 dla NF, 15 dla RO
Typ membrany	BW30FR	NF270, BW30FR	NF90, BW30FR
Antyskalant	Bez antyskalanta		
Temperatura wody zasilającej [°C]	22°C		
Oczekiwany zakres bezwzględnego strumienia permeatu dla proponowanych parametrów procesu [$\text{l/m}^2\text{h}$]	22–25	26–32	13–50
Oczekiwany zakres średniego strumienia permeatu dla proponowanych parametrów procesu [$\text{l/m}^2\text{h}$]	23–24	29–30	14–47

z permeatów i koncentratów wód termalnych (Ibanez i in. 2018; Tyszer i in. 2021). Niskie zawartości B w permeatach są wartościami pozytywnymi w rozważaniach nad wykorzystaniem koncentratów. B jest zatrzymywany przez membranę i ulega retencji w koncentracji, jego stężenia są wówczas nieznacznie wyższe niż w wodach termalnych. Szczegółowa charakterystyka fizykochemiczna koncentratów wód termalnych LM-WT, MM-WT i HM-WT uzyskanych z ich odsalania przy zastosowaniu zalecanych parametrów procesów omówiona została w rozdziale 7.9. Różnice w wartościach bezwzględnych strumieni permeatów pomiędzy badaniami z wykorzystaniem systemu cross-flow i dead-end wynikają ze zróżnicowanych trybów filtracji (przepływu) odsalanej wody. W przypadku filtracji w systemie dead-end kierunek przepływu wody jest taki sam jak kierunek filtrowania, w przeciwieństwie do filtracji z przepływem cross-flow, dla której kierunek przepływu wody jest równoległy do powierzchni membrany.

Wartości J_v wyraźniej maleją w czasie dla badań z zastosowaniem systemu dead-end. Jest to związane z opisywanym w poprzednich rozdziałach przebiegiem procesu. Wówczas wraz ze wzrostem stężenia zateżanego roztworu wzrasta ciśnienie osmotyczne, a różnica ciśnień (operacyjnego i osmotycznego), czyli siła napędowa procesu membranowego, maleje. Ponadto w systemie cross-flow obszar aktywny membrany jest ponad 3-krotnie większy niż dla systemu dead-end.

Aparatura w trybie dead-end oferuje pewne korzyści w przypadku operacji na małą skalę (np. laboratoryjną), pozwala na uzyskanie wyższych strumieni permeatu podczas odsalania wód. Z czasem wartości te jednak intensywnie spadają ze względu na „zarastanie” membran osadami wtórnymi, które tworzą na ich powierzchniach warstwę w formie „placka”, powodując wyższy opór dla wody przepływającej przez membranę. Następuje to przypuszczalnie w efekcie polaryzacji stężeniowej w bezpośrednim sąsiedztwie membrany, ze względu na dodatkową rezystancję nagromadzonych związków. Specyfika przebiegu procesu RO z wykorzystaniem systemu dead-end (rozd. 6.2.1) powoduje wzrost zasolenia w zbiorniku zasilającym w czasie, gdyż koncentrat jest w nim akumulowany w trakcie procesu. Z kolei system w trybie cross-flow jest lepszy w szerszej gamie zastosowań przemysłowych ze względu na zwiększoną żywotność membran wynikającą z mniej intensywnego występowania zjawiska tworzenia się osadów filtracyjnych na ich powierzchniach. Osady te są wymywane z powierzchni membran ze względu na charakter przebiegu procesu (rozd. 6.2.2).

7.9. Właściwości fizykochemiczne koncentratów

Charakterystyka fizykochemiczna koncentratów uzyskanych w wyniku badań odsalania wód termalnych LM-WT, MM-WT oraz HM-WT, przeprowadzonych dla zalecanych, zoptymalizowanych parametrów procesowych (tab. 7.21 oraz tab. 7.22) z wykorzystaniem systemów dead-end i cross flow przedstawiona została odpowiednio w tabelach 7.23, 7.24 oraz 7.25 dla koncentratów LM-WT, MM-WT i HM-WT. W wyniku przeprowadzonych badań wód MM-WT oraz HM-WT z wykorzystaniem systemu cross-flow, po procesach dwustopniowych, uzyskano mieszaniny koncentratów NF i RO.

Tabela 7.23

Charakterystyka fizykochemiczna koncentratów LM-WT uzyskanych w badaniach z wykorzystaniem systemów dead-end i cross-flow

Table 7.23

Physicochemical characteristics of LM-WT concentrates obtained in tests using dead-end and cross-flow systems

Składnik	LM-WT [mg/dm ³]	Koncentrat LM-WT system dead-end [mg/dm ³]	Koncentrat LM-WT system cross-flow [mg/dm ³]
M**	491,4	1081,1	914,3
Na ⁺	34,71	81,198	56,23
K ⁺	15,20	32,52	90,00
Li ⁺	0,019	0,041	0,034
Ca ²⁺	58,69	118,43	88,30
Mg ²⁺	13,50	25,18	20,77
Ba ²⁺	0,0184	0,1138	0,0623
Sr ²⁺	1,079	2,095	1,744
Fe ²⁺	0,323	0,073	0,280
Ag ⁺	0,002	0,007	<0,001
Cu ²⁺	<0,001	0,004	*NA
Se ²⁺	<0,010	<0,010	*NA
Sb ³⁺	<0,0002	<0,0002	<0,0002
As ³⁺	<0,001	<0,001	<0,001
I ⁻	<0,01	<0,01	<0,01
Cl ⁻	16,5	67,0	46,6
SO ₄ ²⁻	4,13	8,18	7,56
HCO ₃ ⁻	319,2	691,0	559,3
Cr ³⁺	<0,005	<0,005	<0,005
Cd ²⁺	<0,0003	<0,0003	<0,0003
Ni ²⁺	<0,001	0,005	*NA
Pb ²⁺	<0,0001	<0,0001	0,0026
Hg ²⁺	<0,0001	<0,0001	<0,0001
Al ³⁺	<0,005	<0,005	<0,005
H ₂ SiO ₃	26,57	51,42	41,01
B	0,09	0,12	0,15
pH	7,15	7,65	8,05
PEW [mS/cm]	0,487	1,681	1,738
Typ wody***	HCO ₃ -Ca-Na	HCO ₃ -Ca-Na	HCO ₃ -Ca-Na-K

* NA – nie analizowano; ** Mineralizacja wody; *** Według klasyfikacji Szczukariewa–Prikońskiego.

Woda termalna LM-WT

Badania radiologiczne przeprowadzone przez Tomaszewską i in. (2016b, 2018) wykazały, iż woda termalna LM-WT charakteryzuje się niską aktywnością radiologiczną oraz spełnia wymagania dla wody przeznaczonej do spożycia. Całkowita aktywność alfa wynosi 128,2 mBq/dm³ (wartość odniesienia według WHO 2011: 500 mBq/dm³), natomiast całkowita aktywność beta 351,1 mBq/dm³ (wartość odniesienia według WHO 2011: 1000 mBq/dm³).

Wskutek odsalania wody LM-WT w systemie dead-end pozyskano wysokiej jakości koncentrat o typie hydrogeochemicznym HCO₃-Ca-Na, tym samym, jaki posiada woda termalna LM-WT, i mineralizacji 1,08 g/dm³. W wyniku odsalania wody LM-WT w systemie cross-flow uzyskano koncentrat typu HCO₃-Ca-Na-K i mineralizacji 0,9 g/dm³. Mineralizacja retentatu otrzymanego zarówno w wyniku odsalania wody z wykorzystaniem systemu dead-end, jak i cross-flow, jest dwukrotnie wyższa od mineralizacji wody termalnej LM-WT (tab. 7.23).

Przy niskim ciśnieniu operacyjnym 10 bar i 75-procentowym poziomie odzysku permeatu (test w systemie dead-end) uzyskano wysokiej jakości koncentrat, który cechował się podwyższoną zawartością H₂SiO₃ (51 mg/dm³), HCO₃⁻ (691 mg/dm³), Ca²⁺ (118 mg/dm³), Na⁺ (81 mg/dm³), Mg²⁺ (25 mg/dm³) oraz K⁺ (32 mg/dm³).

Z kolei w wyniku odsalania wody w systemie cross-flow, przy wyższym ciśnieniu operacyjnym 15 bar i niższym poziomie odzysku permeatu 50% stwierdzono podwyższoną zawartość następujących składników mineralnych: H₂SiO₃ (41 mg/dm³), HCO₃⁻ (559 mg/dm³), Ca²⁺ (88 mg/dm³), Na⁺ (56 mg/dm³), Mg²⁺ (20 mg/dm³) oraz K⁺ (90 mg/dm³). W koncentraty stwierdzono niską zawartość metali ciężkich.

Procesy odsalania wody termalnej LM-WT dla zalecanych, zoptymalizowanych parametrów procesowych z wykorzystaniem systemów dead-end i cross-flow przebiegły pomyślnie, zarówno w zakresie wydajności jednostkowej układu, jak i stabilności procesu jednostkowego RO oraz wartości bezwzględnego strumienia permeatu w czasie.

Woda termalna MM-WT

Odsalanie wody MM-WT w jednostopniowym procesie RO z wykorzystaniem systemu dead-end, przy ciśnieniu operacyjnym 15 bar i z odzyskiem permeatu 50%, umożliwiło pozyskanie koncentratu o typie hydrogeochemicznym SO₄-Cl-Na-Ca i mineralizacji ponad 4,2 g/dm³. W wyniku odsalania wody MM-WT w systemie cross-flow w dwustopniowym układzie NF-RO, przy ciśnieniu operacyjnym 10 (NF) i 15 bar (RO), z 50-procentowym odzyskiem permeatu, uzyskano mieszaninę koncentratów (NF i RO) typu Cl-SO₄-Na-Ca i mineralizacji ponad 4,7 g/dm³. Stwierdzono podwyższoną zawartość składników mineralnych, takich jak: H₂SiO₃ (168 mg/dm³), SO₄²⁻ (1292 mg/dm³), Cl⁻ (1120 mg/dm³), Na⁺ (947 mg/dm³), Ca²⁺ (364 mg/dm³) oraz Mg²⁺ (75 mg/dm³). Stężenie H₂SiO₃ wzrosło do 168 mg/dm³ z ponad 79 mg/dm³ w wodzie termalnej MM-WT. W koncentraty odnotowano podwyższoną zawartość Cr³⁺ (0,012–0,013 mg/dm³) oraz B (12,93–17,56 mg/dm³) (tab. 7.24).

Tabela 7.24

Charakterystyka fizykochemiczna koncentratów MM-WT uzyskanych w badaniach z wykorzystaniem systemów dead-end i cross-flow, z parametrami procesów przedstawionymi w tabelach 7.21 oraz 7.22

Table 7.24

Physicochemical characteristics of MM-WT concentrates obtained in tests using dead-end and cross-flow systems, with process parameters presented in Tables 7.21 and 7.22

Składnik	MM-WT [mg/dm ³]	Koncentrat MM-WT system dead-end [mg/dm ³]	Koncentrat MM-WT system cross-flow [mg/dm ³]
M**	2587,7	4286,0	4762,6
Na ⁺	488,70	844,10	947,70
K ⁺	47,60	83,51	93,50
Li ⁺	1,138	1,980	2,058
Ca ²⁺	194,10	330,79	364,20
Mg ²⁺	41,60	69,54	75,86
Ba ²⁺	0,0436	0,0580	0,0445
Sr ²⁺	6,244	10,479	10,933
Fe ²⁺	0,232	0,165	0,188
Ag ⁺	<0,001	0,002	<0,001
Cu ²⁺	0,002	0,003	0,038
Se ²⁺	<0,010	<0,010	<0,010
Sb ³⁺	0,0004	0,0006	0,0026
As ³⁺	0,002	0,005	0,010
I ⁻	0,099	0,114	0,281
Cl ⁻	487,9	845,0	1120,1
SO ₄ ²⁻	854,70	1389,66	1292,89
HCO ₃ ⁻	343,3	526,4	605,6
Cr ³⁺	0,019	0,013	0,012
Cd ²⁺	<0,0003	<0,0003	<0,0003
Ni ²⁺	<0,001	0,003	0,015
Pb ²⁺	<0,0001	<0,0001	<0,0001
Hg ²⁺	<0,0001	<0,0001	<0,0001
Al ³⁺	0,008	0,010	*NA
H ₂ SiO ₃	79,43	129,25	168,56
B	9,76	12,93	17,56
pH	6,80	6,95	7,57
PEW [mS/cm]	3,35	5,25	6,34
Typ wody***	SO ₄ -Cl-Na-Ca	SO ₄ -Cl-Na-Ca	Cl-SO ₄ -Na-Ca

* NA – nie analizowano; ** Mineralizacja wody; *** Według klasyfikacji Szczukariewa–Prikońskiego.

Woda termalna HM-WT

Koncentrat wody HM-WT pozyskany w jednostopniowym procesie RO, z wykorzystaniem systemu dead-end, przy ciśnieniu operacyjnym 15 bar i z odzyskiem permeatu 50%, wykazuje typ hydrogeochemiczny Cl-Na i posiada mineralizację równą 10,4 g/dm³. W retentacie stwierdzono podwyższoną zawartość Cl⁻ (5785 mg/dm³), Na⁺ (3537 mg/dm³), Ca²⁺ (205 mg/dm³) oraz Mg²⁺ (38 mg/dm³) i H₂SiO₃ (62,5 mg/dm³). W systemie dwustopniowym uzyskany koncentrat NF+RO to woda typu Cl-Na o mineralizacji 12,3 g/dm³. Wzrost zawartości jonów głównych Cl⁻ (6928 mg/dm³), Na⁺ (4333 mg/dm³), Ca²⁺ (222 mg/dm³) oraz Mg²⁺ (39 mg/dm³), a także H₂SiO₃ (64 mg/dm³) w retentacie jest istotny oraz pożądaný w kontekście rozważań nad możliwością jego zagospodarowania. Równocześnie w koncentraty z systemu dead-end, jak i cross-flow odnotowano podwyższoną zawartość chromu (0,013 mg/dm³ i 0,047 mg/dm³). Zawartość substancji rozpuszczonych w retentacie uzyskanym zarówno w wyniku odsalania wody z wykorzystaniem systemu dead-end, jak i cross-flow jest od 1,5- do 2-krotnie większa niż w wodzie termalnej MM-WT (tab. 7.25). Uzyskane koncentraty HM-WT to wody słone, średniozmineralizowane, które charakteryzują się zbliżonymi właściwościami fizykochemicznymi do naturalnych, słonych wód leczniczych, np. ujmowanych w Rabce-Zdrój lub Iwoniczu-Zdroju (Tomaszewska red. 2018).

Porównując koncentraty MM-WT, jak i HM-WT uzyskane z dwustopniowego układu odsalania NF-RO i jednostopniowego układu odsalania RO (tab. 7.24 oraz 7.25), można zauważyć znaczący wzrost zawartości większości analizowanych składników, w przypadku układu NF-RO (system cross-flow).

Tabela 7.25

Charakterystyka fizykochemiczna koncentratów HM-WT uzyskanych w badaniach z wykorzystaniem systemów dead-end i cross-flow, z parametrami procesów przedstawionymi w tabelach 7.21 oraz 7.22

Table 7.25

Physicochemical characteristics of HM-WT concentrates obtained in tests using dead-end and cross-flow systems, with process parameters presented in Tables 7.21 and 7.22

Składnik	HM-WT [mg/dm ³]	Koncentrat HM-WT system dead-end [mg/dm ³]	HM-WT [mg/dm ³]	Koncentrat HM-WT system cross-flow [mg/dm ³]
M**	6251,2	10383,70	6697,8	12329,3
Na ⁺	2132,30	3537,98	2417,00	4333,10
K ⁺	19,88	33,71	20,45	41,60
Li ⁺	0,178	0,291	0,174	0,318
Ca ²⁺	125,61	205,31	127,80	222,90
Mg ²⁺	22,60	38,33	21,50	39,28
Ba ²⁺	0,0990	0,1406	0,0921	0,0269

Tabela 7.25 cd.
Table 7.25 cont.

Składnik	HM-WT [mg/dm ³]	Koncentrat HM-WT system dead-end [mg/dm ³]	HM-WT [mg/dm ³]	Koncentrat HM-WT system cross-flow [mg/dm ³]
Sr ²⁺	5,045	8,416	4,947	8,677
Fe ²⁺	1,644	2,221	0,498	0,072
Ag ⁺	0,007	0,002	<0,001	<0,001
Cu ²⁺	0,029	0,102	0,025	0,032
Se ²⁺	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
Sb ³⁺	<0,0002	<0,0002	<0,0002	0,0003
As ³⁺	0,014	0,019	0,007	0,011
I ⁻	0,083	0,127	0,053	0,034
Cl ⁻	3485,0	5785,0	3719,0	6928,4
SO ₄ ²⁻	83,13	139,72	72,34	136,92
HCO ₃ ⁻	330,4	559,6	273,8	541,3
Cr ³⁺	0,039	0,047	0,043	0,013
Cd ²⁺	<0,0003	<0,0003	<0,0003	0,0006
Ni ²⁺	0,002	0,005	<0,001	*NA
Pb ²⁺	0,0016	0,0023	<0,0001	0,0010
Hg ²⁺	0,0004	<0,0001	<0,0001	0,0007
Al ³⁺	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
H ₂ SiO ₃	37,49	62,50	34,01	63,88
B	0,95	0,27	0,95	2,12
pH	6,97	7,36	6,73	7,80
PEW [mS/cm]	10,74	21,3	10,04	20,04
Typ wody***	Cl-Na	Cl-Na	Cl-Na	Cl-Na

* NA – nie analizowano; ** Mineralizacja wody; *** Według klasyfikacji Szczukariewa–Prikońskiego.

8. Kierunki wykorzystania koncentratów wód termalnych

8.1. Wprowadzenie

Analizę możliwości wykorzystania koncentratów wód termalnych LM-WT, MM-WT oraz HM-WT uzyskanych z badań przeprowadzonych przy zoptymalizowanych parametrach procesowych odsalania wód (tab. 7.27) w systemach dead-end i cross-flow ukierunkowano na ocenę możliwości ich zagospodarowania do celów balneoterapeutycznych oraz jako surowców do wyrobów kosmetycznych. W tym kontekście ocenę jakości badanych roztworów zweryfikowano w odniesieniu do wymogów formalno-prawnych określonych w:

- Rozporządzeniu 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 (określające najwyższe dopuszczalne stężenia składników niepożądanych i toksycznych w wodach leczniczych stosowanych do picia, inhalacji i kuracji zewnętrznych) (Dz.U. 2018 poz. 605),
- Ustawie z dnia 9 czerwca 2011 r. – Prawo geologiczne i górnicze (Dz.U. 2023 poz. 633) (balneologiczna klasyfikacja wód mineralnych w Polsce),
- Rozporządzeniu Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1223/2009 z dnia 30 listopada 2009 r. dotyczącym produktów kosmetycznych (UE 2009),
- Ustawie z dnia 4 października 2018 r. o produktach kosmetycznych (Dz.U. 2018 poz. 2227).

Część wymienionych powyżej aktów prawnych nie znajduje bezpośredniego odniesienia do kwalifikacji koncentratów z procesów odsalania wód. Brak jest bowiem stosownych regulacji w tym zakresie. Zatem ustawy i rozporządzenia te stanowią jedyną i właściwą przesłankę do dalszych interpretacji, ukierunkowanych na przyszłą implementację nowych produktów.

Pozytywny wpływ wód o określonych parametrach fizykochemicznych na aspekty zdrowotne i samopoczucie zaobserwowano już przed wiekami (Kielczawa 2018; Tomaszewska 2018; Tyszer i in. 2021). O terapeutycznych i leczniczych walorach wód termalnych decydują ich temperatura, różnorodność rozpuszczonych jonów, gazów i pierwiastków śladowych. W Prawie geologicznym i górniczym (Dz.U. 2023 poz. 633) przedstawiono klasyfikację fizykochemiczną wód podziemnych, które mogą być uznane za lecznicze (Dowgiałło 2012; Tomaszewska, Dendys 2018; Tyszer i in. 2021). Zgodnie z tą regulacją za wodę leczniczą uznaje się wodę

podziemną, która nie jest zanieczyszczona pod względem chemicznym i mikrobiologicznym, cechuje się naturalną zmiennością cech fizykochemicznych i zawiera co najmniej jeden określony składnik (czynnik) farmakodynamiczny (swoisty) (Dowgiałło, Kleczkowski red. i in. 2002; Kurek i in. 2019). Woda, której zawartość rozpuszczonych składników mineralnych stałych wynosi $>1 \text{ g/dm}^3$, może być wodą leczniczą lub surowcem leczniczym niezależnie od tego, czy zawiera określone składniki swoiste. Woda o mineralizacji większej lub równej 1 g/dm^3 jest klasyfikowana jako woda mineralna. Natomiast jeśli mineralizacja wody wynosi $<1 \text{ g/dm}^3$, jest ona klasyfikowana jako woda słabozmineralizowana. Wody podziemne o temperaturze na wypływie powyżej 20°C są wodami termalnymi. Szczegółowe czynniki klasyfikacji fizykochemicznej wód podziemnych, które mogą być uznane za lecznicze w Polsce na podstawie ustawy Prawo geologiczne i górnicze (Dz.U. 2023 poz. 633), przedstawiono w tabeli 8.1.

Tabela 8.1

Klasyfikacja fizykochemiczna wód podziemnych, które mogą być uznane za lecznicze (Dz.U. 2023 poz. 633) – minimalna zawartość składnika farmakodynamicznego

Table 8.1

Physicochemical classification of groundwater that can be considered therapeutic (Journal of Laws 2023, item 633) – minimum content of pharmacodynamic component

Składnik (czynnik) farmakodynamiczny (swoisty)	Chemiczny typ wody
$2 \text{ mg/dm}^3 \text{ F}^-$	Woda fluorkowa
$1 \text{ mg/dm}^3 \text{ I}^-$	Woda jodkowa
$1 \text{ mg/dm}^3 \text{ S}^{2-}$	Woda siarczkowa
$70 \text{ mg/dm}^3 \text{ H}_2\text{SiO}_3$	Woda krzemowa
$10 \text{ mg/dm}^3 \text{ Fe(II)}$	Woda żelazista
74 Bq/dm^3	Woda radonowa
250 mg/dm^3 niezwiązanego CO_2	Woda kwasowęglowa
$1,000 \text{ mg/dm}^3$ niezwiązanego CO_2	Szczawa

Parametry fizykochemiczne wody termalnej decydują o właściwościach koncentratu. Procesy odsalania nie zmieniają znacząco proporcji pomiędzy poszczególnymi składnikami wód, często zachowując naturalny typ wody (Tomaszewska, Tyszer i in. 2021). Rozważając możliwość zastosowania koncentratów wód termalnych jako wód leczniczych, należy wskazać, że poza oznaczeniem w powyższej tabeli wymagają one każdorazowo dodatkowych badań pod względem mikrobiologicznym (Varga 2010; Kiełczawa 2018; Tyszer i in. 2018).

W balneologii jednym z najważniejszych czynników terapeutycznych jest temperatura wody. Dlatego też najczęściej stosowanym podziałem wód wykorzystywanych do zabiegów

balneoterapeutycznych ze względu na ich temperaturę jest ten związany z temperaturą ciała człowieka, dzielący wody na: zimne ($<20^{\circ}\text{C}$); hipotermiczne ($20\text{--}30^{\circ}\text{C}$); termalne ($30\text{--}40^{\circ}\text{C}$); hipertermiczne ($>40^{\circ}\text{C}$). Kąpiele w wodach mineralnych i termalnych są częścią zabiegu balneologicznego zwanego balneoterapią. Zalecane są nie tylko w przypadku chorób przewlekłych, lecz także w profilaktyce problemów zdrowotnych (Altman 2000; Varga 2010; Kiełczawa 2018; Tyszer i in. 2021). Kąpiele w wodach termalnych przynoszą liczne korzyści dla organizmu i zdrowia człowieka, w zależności od składu wody: zwiększenie ukrwienia, dotlenienie komórek, poprawę metabolizmu organizmu, poprawę funkcji gruczołów dokrewnych i układu nerwowego, stymulację układu odpornościowego, odprężenie fizyczne i psychiczne oraz produkcję endorfin. Głównymi wskazaniami do balneoterapii są: dolegliwości przewlekłe (np. choroby skóry, cukrzyca, otyłość, zaburzenia krążenia obwodowego i oddechowego, choroby ginekologiczne, reumatyzm, artretyzm, urazy), rehabilitacja (np. urazy kręgosłupa, przewlekłe dolegliwości reumatyczne, stany po operacjach) oraz wspomniana wcześniej profilaktyka (Altman 2000; Nasermoaddeli, Kagamimori 2005; Kiełczawa 2018; Galvez i in. 2018; Tyszer i in. 2021). Efekty balneoterapii można wiązać z czynnikami nieswoistymi, takimi jak ciepło, a także z określonymi składnikami biochemicznymi (Galvez i in. 2018). W oparciu o klasyfikację przedstawioną przez Matz i in. (2003) i Kiełczawę (2018) można stwierdzić, że wody termalne są szczególnie pożądane w kontekście leczniczym, ponieważ naturalnie mają podwyższoną temperaturę, nie wymagając dodatkowego ogrzewania.

Skład rozpuszczonych w wodzie składników wywołuje różne efekty lecznicze kąpiele termalnych. Dowgiało i in. (1969), Kochański (2002) oraz Satora i in. (2010) przedstawili klasyfikację wód leczniczych na podstawie ich składu anionowego i kationowego, determinowanego warunkami geologicznymi i hydrogeologicznymi (tab. 8.2).

W oparciu o zawartość składników swoistych można wyróżnić następujące typy chemiczne wód leczniczych: wody żelaziste, wody fluorkowe, wody jodkowe, wody siarczkowe, wody krzemowe, wody radonowe, wody kwasowęglowe, szczawy (tab. 8.1; Dz.U. 2023 poz. 633). Z kolei Altman (2000) i Kiełczawa (2018) wskazali podstawowe zalecenia i korzyści terapeutyczne w leczeniu termicznym różnych chorób w zależności od rodzaju wody (tab. 8.3). Cacciapuoti i in. (2020) przedstawili potencjalny wpływ na skórę pierwiastków chemicznych obecnych w wodach termalnych (tab. 8.4). Zabiegi balneoterapeutyczne to nie tylko cieszące się największą popularnością kąpiele (w basenach, wannach), lecz także inhalacje (aeroterapia), kuracje pitne wodami leczniczymi (krenoterapia) oraz okłady z borowiny leczniczej. Istotnym elementem kąpiele jest chwilowy efekt podrażnienia naskórka objawiający się zaczerwienieniem skóry. Jest to korzystny efekt terapii pozwalający na zwiększone wchłanianie składników mineralnych do organizmu przez skórę (Ciężkowski i in. 2010; Dowgiało 2012; Tomaszewska, Dendys 2018; Tyszer i in. 2021). Potencjalnie koncentraty wód termalnych, bogate w Cl^- i Na^+ , mogą być źródłem cennych soli. Kąpiele solankowe pozwalają na uzupełnienie niedoborów sodu, chloru i wapnia w organizmie. W tęźniach solankowych stosuje się solanki o wysokiej zawartości jodu. Natomiast zabiegi w wodach siarczkowych i siarkowodorowych często przeprowadza się w szczelnie zakrytych basenach. Są to głównie kąpiele przegrzewające (Kiełczawa 2018). Wody siarczanowe (Costantino i in. 2020) oraz

Tabela 8.2

Klasyfikacja wód leczniczych ze względu na ich skład anionowy i kationowy
(Dowgiałło i in. 1969; Kochański 2002 oraz Satora i in. 2010)

Table 8.2

Classification of medicinal waters according to their anionic and cationic composition

Aniony	Nazwa wód	Kationy	Nazwy wód
HCO_3^-	Wodorowęglanowe	Na^+	Wodorowęglanowo-sodowe
		K^+	Wodorowęglanowo-potasowe (alkaliczna)
		Ca^{2+}	Wodorowęglanowo-wapienna (ziemia alkaliczna)
		Mg^{2+}	Wodorowęglanowo-magnezowa (ziemia alkaliczna)
Cl^-	Chlorkowe (słona woda, solanka)	Na^+	Chlorkowo-sodowe
		Ca^{2+}	Chlorkowo-wapniowe
		Mg^{2+}	Chlorkowo-magnezowe
SO_4^{2-}	Siarczanowe	Na^+	Siarczanowo-sodowe
		Ca^{2+}	Siarczanowo-wapniowe
		Mg^{2+}	Siarczanowo-magnezowe
		Fe^{2+}	Siarczanowo-żelaziste

Tabela 8.3

Zalecenia dotyczące leczenia różnych schorzeń w zależności od rodzaju wody
(Altman 2000; Kielczawa 2018)

Table 8.3

Recommendations for the treatment of various diseases depending on the type of water

Typ wód termalnych	Zalecenia i korzyści terapeutyczne
Wodorowęglanowe	Choroby układu krążenia, wyczerpanie nerwowe, zaburzenia autonomicznego układu nerwowego, ciężkie choroby serca i układu krążenia, dna moczaniowa, niewydolność wątroby; otwiera obwodowe naczynia krwionośne, poprawiając krążenie
Siarczanowe i siarkowe	Przewlekłe choroby skóry, zatrucia metaboliczne, dolegliwości ginekologiczne, reumatyzm, dolegliwości wątrobowe i żołądkowo-jelitowe, osteoporoza, zaburzenia układu nerwowego
Chlorkowe (solanki)	Artretyzm, reumatyzm, choroby układu nerwowego (ośrodkowego i obwodowego), dysfunkcje ortopedyczne, pooperacyjne, ginekologiczne, skórne, stawowe, astma i problemy z oddychaniem

Tabela 8.4

Potencjalny wpływ na skórę pierwiastków chemicznych obecnych w wodach termalnych na podstawie (Cacciapuoti i in. 2020)

Table 8.4

Potential effects of chemical elements present in thermal waters on the skin based on

Wody termalne w balneoterapii		
typ wody	główne pierwiastki chemiczne	korzystny efekt
Wody siarczanowe Wody siarkowe Wody wodorowęglanowe	Magnez, siarka	Regeneracja skóry, działanie przeciwzapalne i bakteriobójcze
Wody jodo-bromo-solankowe Wody słone Wody węglanowe	Wapń	Ochrona skóry poprzez poprawę naturalnych mechanizmów obronnych
	Mangan, jod, brom	Działanie przeciwutleniające
	Potas	Nawilżenie skóry i wzmocnienie tkanek elastycznych
Wody arsenowo-żelaziste	Żelazo i cynk	Uzupełnienie tlenu w komórkach skóry

inne typy wód leczniczych mogą być z powodzeniem wykorzystywane jako terapia wspomagająca w leczeniu różnych schorzeń, między innymi chronicznego bólu w dolnych partiach kręgosłupa (Karagülle, Karagülle 2015) oraz choroby zwyrodnieniowej stawu kolanowego (Tenti i in. 2015). Naturalną wodę o właściwościach leczniczych można zatężyć za pomocą procesów membranowych w celu otrzymania leczniczych roztworów lub soli krystalicznych stosowanych do kąpieli leczniczych lub inhalacji (Gryta 2013).

Wody termalne ze względu na swój skład chemiczny, czyli podwyższoną zawartość SiO_2 , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ i innych pierwiastków niezbędnych człowiekowi do życia, mogą być rozważane jako surowiec do tworzenia produktów kosmetycznych. Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1223/2009 z dnia 30 listopada 2009 r. dotyczące produktów kosmetycznych to dokument określający kluczowe ramy regulacyjne dla „produktów gotowych” w UE, zapewniający bezpieczeństwo konsumentów i zabezpieczający rynek wewnętrzny kosmetyków. Rozporządzenie zastępuje dyrektywę 76/768/WE z 1976 r. Główne zmiany to:

- 1) zaostrzenie wymogów bezpieczeństwa;
- 2) wprowadzenie pojęcia „osoby odpowiedzialnej” oraz zgłaszania niepożądanych skutków;
- 3) scentralizowana notyfikacja wszystkich produktów kosmetycznych wprowadzanych do obrotu w UE;
- 4) wprowadzenie nowych zasad stosowania nanomateriałów w produktach kosmetycznych (UE 2009).

W rozporządzeniu (UE 2009) zdefiniowano również pojęcia „produkt kosmetyczny”, które oznacza każdą substancję lub mieszaninę przeznaczoną do kontaktu z zewnętrznymi częściami ciała ludzkiego (naskórką, owłosieniem, paznokciami, wargami oraz zewnętrznymi narządami płciowymi) lub z zębami oraz błonami śluzowymi jamy ustnej, którego wyłącznym lub głównym celem jest utrzymywanie ich w czystości, perfumowanie, zmiana ich wyglądu, ochrona, utrzymywanie w dobrej kondycji lub korygowanie zapachu ciała, oraz „substancja”, które oznacza pierwiastek chemiczny i jego związki w stanie, w jakim występują w przyrodzie lub zostają uzyskane za pomocą procesu produkcyjnego, z wszelkimi dodatkami wymaganymi do zachowania ich trwałości oraz wszelkimi zanieczyszczeniami powstałymi w wyniku zastosowanego procesu, wyłączając rozpuszczalniki, które można oddzielić bez wpływu na stabilność lub zmiany jej składu. Artykuł 17 rozporządzenia UE w sprawie kosmetyków (UE 2009) określa dopuszczalną, niezamierzoną obecność niewielkich ilości zabronionych substancji (Cr^{3+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Al^{3+} itp.), pochodzących z zanieczyszczeń składników naturalnych lub syntetycznych, procesu wytwarzania, przechowywania, migracji z opakowania, która przy zastosowaniu zasad dobrej praktyki produkcji jest ze względów technologicznych nie do uniknięcia, pod warunkiem że obecność ta jest zgodna z art. 3 (Artykuł 3: *Produkt kosmetyczny udostępniany na rynku jest bezpieczny dla zdrowia ludzkiego, gdy jest stosowany w normalnych lub racjonalnie przewidywalnych warunkach stosowania oraz pozostaje zgodny z innymi wymogami określonymi w niniejszym rozporządzeniu*). Wskazane rozporządzenie UE zostało wdrożone w Polsce poprzez ustanowienie polskiej ustawy o produktach kosmetycznych (Dz.U. 2018 poz. 2227). Obecnie przepisy dotyczące produktów kosmetycznych regulują zawartość niepożądanych substancji w surowych roztworach do produkcji kosmetyków. Nie zaleca się ilościowego określania danych składników, a jedynie ich zwiększonej obecności. Prawo europejskie nakłada bardzo surowe wymagania dotyczące bezpieczeństwa kosmetyków. Przed wprowadzeniem na rynek każdy kosmetyk/surowiec do produkcji kosmetyku przechodzi rygorystyczną ocenę bezpieczeństwa przeprowadzaną przez Safety Assessor. Każdy producent jest zobowiązany do udzielenia na żądanie informacji o:

- 1) zawartości substancji niebezpiecznych w kosmetyku (tj. sklasyfikowanych jako niebezpieczne zgodnie z przepisami prawa chemicznego) i ich ilości (zakres stężeń);
- 2) niepożądanych przypadkach wynikających ze stosowania danego kosmetyku;
- 3) nazwie i numerze kodowym substancji zapachowych i aromatów użytych w wyrobie wraz z oznaczeniem dostawcy.

Producent przed wprowadzeniem kosmetyku do obrotu zobowiązany jest zgłosić dany produkt do bazy CPNP (Cosmetic Products Notification Portal) prowadzonej przez Komisję Europejską. Niniejsza informacja przeznaczona jest dla właściwych organów (w Polsce organów Państwowej Inspekcji Sanitarnej i Inspekcji Handlowej) w celu poinformowania o pojawieniu się nowego kosmetyku na rynku UE (UE 2009; Dz.U. 2018 poz. 2227; Tyszer i in. 2021).

Szeroko rozumiane produkty kosmetyczne, począwszy od produktów codziennego użytku, takich jak mydło, szampon, dezodorant i pasta do zębów, po luksusowe produkty upiększające, takie jak perfumy, kremy i produkty do pielęgnacji ciała, wytwarzane są z surowców o wła-

ściwościach leczniczych lub korzystnych dla zdrowia człowieka i w przypadku chorób skóry. Wody termalne w wielu przypadkach w naturalny sposób mają właściwości fizykochemiczne korzystne dla zdrowia człowieka, jego skóry, włosów, paznokci (Tomaszewska 2018; Tyszer, Tomaszewska 2019; Tyszer i in. 2021). Wysoka zawartość niektórych rozpuszczonych pierwiastków i związków chemicznych w wodach termalnych pozytywnie wpływa na kondycję skóry i łagodzi objawy chorób dermatologicznych (Bacle i in. 1999; Matz i in. 2003; Tyszer, Tomaszewska 2019; Tyszer i in. 2021). Producenci kosmetyków tworzonych na bazie naturalnych wód dbają o to, aby produkty te działały na skórę kojąco, zmiękczająco i uspokajająco, wzmacniały naturalne funkcje ochronne narządu i pomagały walczyć z oznakami starzenia się. Jako przykład można wymienić sole z Morza Martwego, które są źródłem wielu produktów zdrowotnych. W szczególności sole magnezu z Morza Martwego i błota zawierające siarkę są stosowane w leczeniu różnych chorób skóry (dla poprawy bariery skórnej, nawilżenia skóry), a także artretyzmu i chorób układu oddechowego. Sole magnezu, o których wiadomo, że mają działanie przeciwzapalne, są dominującymi minerałami w wodzie z Morza Martwego (Harari 2012; Tyszer, Tomaszewska 2019; Cacciapuoti i in. 2020; Tyszer i in. 2021).

Niektóre pierwiastki występujące w wodach termalnych wykazują dobroczynny wpływ na organizm człowieka (Cacciapuoti i in. 2020; Tyszer i in. 2021):

- wapń i lit działają przeciwzapalnie;
- związki miedzi i żelaza przyczyniają się do wzmocnienia odporności organizmu;
- żelazo wspomaga regenerację, dotlenia komórki skóry;
- mangan to przeciwutleniacz;
- potas i kwas metakrzemowy wzmacniają płaszcz hydrolipidowy, poprawiają nawilżenie skóry, jej elastyczność i jędrność, spowalniają proces starzenia się skóry, wzmacniają naczynka, stymulują regenerację;
- magnez działa naprawczo na skórę, pobudza regenerację, łagodzi objawy łuszczycy, obniża ciśnienie krwi;
- wodorowęglany oczyszczają skórę, wzmacniają właściwości ochronne skóry;
- fluor to przeciwutleniacz, poprawia higienę jamy ustnej;
- sód reguluje nawilżenie.

Solanka, będąca odpadem z elektrowni geotermalnej Svartnsengi (Islandia), została wykorzystana do produkcji kosmetyków wprowadzonych na rynek jako linia Blue Lagoon. Są to produkty do pielęgnacji skóry dla osób z łuszczycą i skórą wrażliwą, a także preparat do pielęgnacji skóry typu spa & wellness. Ponadto po dodatkowych badaniach termalna solanka Blue Lagoon oraz krzemionka Blue Lagoon w postaci białego błota zostały wprowadzone jako linie kosmetyczne o działaniu wzmacniającym barierę skórą, leczniczym i przeciwstarzeniowym (Matz i in. 2003; Gudmundsottir i in. 2010; Tyszer i in. 2021). Podwyższone stężenia składników mineralnych w wodach i kosmetykach są łatwo przyswajalne i wchłaniane przez skórę, poprawiając jej funkcje fizjologiczne (Cacciapuoti i in. 2020; Tyszer i in. 2021). Najpopularniejszymi produktami kosmetycznymi na bazie wód termalnych są: kremy do twarzy, żele do mycia twarzy, płyny micelarne, mgiełki do twarzy i ciała oraz żele pod prysznic – do ciała i włosów (Guerrero, Garrigue 2017; Huang i in. 2018; Tomaszewska 2018; Tyszer i in. 2021).

8.2. Wykorzystanie koncentratów wód termalnych LM-WT, MM-WT, HM-WT w balneoterapii oraz jako surowca do wyrobów kosmetycznych

Kierunki wykorzystania koncentratów LM-WT, MM-WT oraz HM-WT zostaną wskazane na podstawie ustawy Prawo geologiczne i górnicze (Dz.U. 2023 poz. 633), Rozporządzenia Ministra Zdrowia (Dz.U. 2018 poz. 605) oraz na podstawie zaleceń i klasyfikacji wód leczniczych przedstawionych przez Dowgiałło i in. (1969), Altman (2000), Kochański (2002), Satora i in. (2010) i Kielczawa (2018), a także Cacciapuoti i in. (2020) (tab. 8.1–8.4).

Koncentraty wody termalnej LM-WT

Charakterystykę fizykochemiczną koncentratów LM-WT na tle najwyższych dopuszczalnych stężeń składników niepożądanych w nadmiernych stężeniach oraz toksycznych na podstawie Rozporządzenia Ministra Zdrowia (Dz.U. 2018 poz. 605) przedstawiono w tabeli 8.5. Koncentraty LM-WT mogą być wykorzystywane jako wodorowęglanowe wody wapienne (ziemia alkaliczna) zalecane do spożycia, inhalacji i zewnętrznego leczenia chorób układu krążenia i układu nerwowego. Ich wykorzystanie w kąpielach (wannы, baseny), okładach będzie korzystnie wpływać na krążenie krwi i stan skóry, zmniejszać bóle mięśni i stawów oraz łagodzić dolegliwości ortopedyczne, reumatologiczne i alergiczne. Zawartość wapnia (88–118 mg/dm³) i magnezu (20–25 mg/dm³) będzie przyczyniać się do łagodzenia podrażnień, przyspieszać gojenie stanów zapalnych oraz wzmacniać kruche naczynka krwionośne, działać antyalergiczne. Odnosząc się do rozporządzenia Ministra Zdrowia (Dz.U. 2018 poz. 605), w koncentraty LM-WT nie stwierdzono przekroczenia najwyższych dopuszczalnych stężeń składników niepożądanych w nadmiernych stężeniach oraz toksycznych (tab. 8.5). Ich gospodarcze wykorzystanie może zatem być rozważane w kierunku napojów terapeutycznych w kuracji pitnej, surowca do inhalacji oraz do zewnętrznego użytku terapeutycznego. Zabiegi prowadzone z wykorzystaniem tych wód mogą korzystnie wpływać na choroby reumatoidalne i neurologiczne oraz poprawiać samopoczucie i wprowadzać w stan odprężenia (Tyszer i in. 2021).

Koncentraty te mogą być stosowane jako surowiec, z którego można wytwarzać kosmetyki poprawiające kondycję skóry, regenerujące i oczyszczające skórę oraz łagodzące podrażnienia. W koncentraty LM-WT substancje niepożądane (Dz.U. 2018 poz. 605) znajdują się na granicy oznaczalności i można je uznać za „technicznie nieuniknione” (UE 2009; Dz.U. 2018 poz. 2227).

Ze względu na znaczącą zawartość H₂SiO₃, jak również ze względu na odczyn koncentratów LM-WT (pH 7,65–8,05), zgodnie z opinią PZH (2017) możliwe jest ich wykorzystanie jako surowców do produkcji kosmetyków (płynów oczyszczających i nawilżających skórę) (PZH 2017; Tomaszewska red. 2018).

Koncentraty LM-WT zakwalifikowano jako roztwory o stężeniu:

- 0,11% typu HCO₃-Ca-Na o odczynie pH 7,65, zawierający 51 mg/dm³ H₂SiO₃, 0,073 mg/dm³ Fe²⁺, a także 0,12 mg/dm³ B;
- 0,09% typu HCO₃-Ca-Na-K o odczynie pH 8,05, zawierający 41 mg/dm³ H₂SiO₃, 0,280 mg/dm³ Fe²⁺, a także 0,15 mg/dm³ B.

Tabela 8.5

Charakterystyka fizykochemiczna koncentratów LM-WT oraz najwyższe dopuszczalne stężenia składników niepożądaných w nadmiernych stężeniach oraz toksycznych na podstawie Rozporządzenia Ministra Zdrowia (Dz.U. 2018 poz. 605)

Table 8.5

Physicochemical characteristics of LM-WT concentrates and the highest permissible concentrations of undesirable and toxic ingredients in excessive concentrations based on the Regulation of the Minister of Health

Składnik	Najwyższe dopuszczalne stężenie w wodzie przeznaczonej do			Koncentrat LM-WT system dead-end [mg/dm ³]	Koncentrat LM-WT system cross-flow [mg/dm ³]
	kuracji pitnej (stosowanej w okresie powyżej 1 miesiąca) [mg/dm ³]	inhalacji [mg/dm ³]	użytku zewnętrznego [mg/dm ³]		
M**	–	–	–	1081,1	914,3
Na ⁺	–	–	–	81,198	56,23
K ⁺	–	–	–	32,52	90,00
Li ⁺	–	–	–	0,041	0,034
Ca ²⁺	–	–	–	118,43	88,30
Mg ²⁺	–	–	–	25,18	20,77
Ba ²⁺	1,0	10,0	–	0,1138	0,0623
Sr ²⁺	–	–	–	2,095	1,744
Fe ²⁺	–	–	–	0,073	0,280
Ag ⁺	–	–	–	0,007	<0,001
Cu ²⁺	–	–	–	0,004	*NA
Se ²⁺	–	–	–	<0,010	*NA
Sb ³⁺	0,01	0,01	–	<0,0002	<0,0002
As ³⁺	0,05	0,1	–	<0,001	<0,001
I ⁻	–	–	–	<0,01	<0,01
Cl ⁻	–	–	–	67,0	46,6
SO ₄ ²⁻	–	–	–	8,18	7,56
HCO ₃ ⁻	–	–	–	691,0	559,3
Cr ³⁺	0,01	0,01	–	<0,005	<0,005
Cd ²⁺	0,003	0,003	–	<0,0003	<0,0003
Ni ²⁺	0,03	0,03	–	0,005	*NA
Pb ²⁺	0,01	0,01	–	<0,0001	0,0026
Hg ²⁺	0,001	0,001	–	<0,0001	<0,0001
Al ³⁺	0,1	0,1	–	<0,005	<0,005
H ₂ SiO ₃	–	–	–	51,42	41,01
B	5,0	30,0	–	0,12	0,15
pH	–	–	–	7,65	8,05
Typ wody	–	–	–	HCO ₃ -Ca-Na	HCO ₃ -Ca-Na-K

* NA – nie analizowano; ** Mineralizacja wody; *** Według klasyfikacji Szczukariewa–Prikońskiego.

Koncentraty wody termalnej MM-WT

Charakterystykę fizykochemiczną koncentratów MM-WT na tle najwyższych dopuszczalnych stężeń składników niepożądanych w nadmiernych stężeniach oraz toksycznych na podstawie Rozporządzenia Ministra Zdrowia (Dz.U. 2018 poz. 605) przedstawiono w tabeli 8.6. W zależności od zastosowanego układu technologicznego oraz parametrów operacyjnych na bazie wody termalnej MM-WT istnieje możliwość pozyskania koncentratu o typie hydrogeochemicznym SO₄-Cl-Na-Ca lub Cl-SO₄-Na-Ca, który może być zalecany wyłącznie do stosowania w balneoterapii do użytku zewnętrznego, ponieważ stężenie Cr³⁺ (0,012–0,013 mg/dm³) i B (12,93–17,56 mg/dm³) w koncentracie przekracza najwyższe dopuszczalne stężenia w wodzie przeznaczonej do kuracji pitnych i inhalacji, które wynoszą odpowiednio 0,01 mg/dm³ dla Cr³⁺ oraz 5,0 mg/dm³ i 30 mg/dm³ dla B (tab. 8.6). Ze względu na właściwości fizykochemiczne koncentraty mogą przynieść korzyści terapeutyczne przy leczeniu artretyzmu, osteoporozy, reumatyzmu, chorób układu nerwowego, chorób ginekologicznych, dermatologicznych czy zabiegów rehabilitacyjnych. Wody termalne MM-WT, posiadają kwalifikację wody leczniczej, termalnej, a składnikiem swoistym tej wody jest H₂SiO₃ występujący w stężeniu 79,43 mg/dm³, czyli powyżej 70 mg/dm³ (woda krzemowa). Zateżnienie wody z wykorzystaniem procesu RO i NF-RO pozwoliło na uzyskanie stężenia H₂SiO₃ 129,25 mg/dm³ i 168,56 mg/dm³. Koncentraty MM-WT to produkty o właściwościach zbliżonych do wód leczniczych.

Tabela 8.6

Charakterystyka fizykochemiczna koncentratów MM-WT oraz najwyższe dopuszczalne stężenia składników niepożądanych w nadmiernych stężeniach oraz toksycznych na podstawie Rozporządzenia Ministra Zdrowia (Dz.U. 2018 poz. 605)

Table 8.6

Physicochemical characteristics of MM-WT concentrates and the highest permissible concentrations of undesirable and toxic ingredients in excessive concentrations based on the Regulation of the Minister of Health

Składnik	Najwyższe dopuszczalne stężenie w wodzie przeznaczonej do			Koncentrat MM-WT system dead-end [mg/dm ³]	Koncentrat MM-WT system cross-flow [mg/dm ³]
	kuracji pitnej (stosowanej w okresie powyżej 1 miesiąca) [mg/dm ³]	inhalacji [mg/dm ³]	użytku zewnętrznego [mg/dm ³]		
M**	–	–	–	4286,0	4762,6
Na ⁺	–	–	–	844,10	947,70
K ⁺	–	–	–	83,51	93,50
Li ⁺	–	–	–	1,980	2,058
Ca ²⁺	–	–	–	330,79	364,20
Mg ²⁺	–	–	–	69,54	75,86
Ba ²⁺	1,0	10,0	–	0,0580	0,0445
Sr ²⁺	–	–	–	10,479	10,933
Fe ²⁺	–	–	–	0,165	0,188

Tabela 8.6 cd.
Table 8.6 cont.

Składnik	Najwyższe dopuszczalne stężenie w wodzie przeznaczonej do			Koncentrat MM-WT system dead-end [mg/dm ³]	Koncentrat MM-WT system cross-flow [mg/dm ³]
	kuracji pitnej (stosowanej w okresie powyżej 1 miesiąca) [mg/dm ³]	inhalacji [mg/dm ³]	użytku zewnętrznego [mg/dm ³]		
Ag ⁺	–	–	–	0,002	<0,001
Cu ²⁺	–	–	–	0,003	0,038
Se ²⁺	–	–	–	<0,010	<0,010
Sb ³⁺	0,01	0,01	–	0,0006	0,0026
As ³⁺	0,05	0,1	–	0,005	0,010
I ⁻	–	–	–	0,114	0,281
Cl ⁻	–	–	–	845,0	1120,1
SO ₄ ²⁻	–	–	–	1389,66	1292,89
HCO ₃ ⁻	–	–	–	526,4	605,6
Cr ³⁺	0,01	0,01	–	0,013	0,012
Cd ²⁺	0,003	0,003	–	<0,0003	<0,0003
Ni ²⁺	0,03	0,03	–	0,003	0,015
Pb ²⁺	0,01	0,01	–	<0,0001	<0,0001
Hg ²⁺	0,001	0,001	–	<0,0001	<0,0001
Al ³⁺	0,1	0,1	–	0,010	*NA
H ₂ SiO ₃	–	–	–	129,25	168,56
B	5,0	30,0	–	12,93	17,56
pH	–	–	–	6,95	7,57
Typ wody	–	–	–	SO ₄ -Cl-Na-Ca	Cl-SO ₄ -Na-Ca

* NA – nie analizowano; ** Mineralizacja wody; *** Według klasyfikacji Szczukariewa–Prikońskiego.

Produkty kosmetyczne, potencjalnie wytwarzane na bazie tego koncentratu, mogą poprawiać kondycję skóry, a także działać przeciwzapalnie i bakteriobójczo. Jod zawarty w obu koncentraty MM-WT będzie działał antyoksydacyjnie, a zawarty w nich H₂SiO₃ pozytywnie wpłynie na skórę, poprawiając jej nawilżenie, co wpływa na elastyczność i jędrność, oraz spowolni proces starzenia się skóry. Ze względu na wysokie stężenie B i nieznacznie podwyższoną zawartość Cr³⁺ w koncentraty może być wymagane ich dalsze uzdatnienie przed zastosowaniem jako substancji bazowych do produktu kosmetycznego (Tyszer i in. 2021).

Koncentraty MM-WT zakwalifikowano jako roztwory o stężeniu:

- 0,43% typu SO₄-Cl-Na-Ca o odczynie pH 6,95, zawierający 129 mg/dm³ H₂SiO₃, 0,165 mg/dm³ Fe²⁺, a także 12,93 mg/dm³ B i 0,013 mg/dm³ Cr³⁺;
- 0,47% typu Cl-SO₄-Na-Ca o odczynie pH 7,57, zawierający 168 mg/dm³ H₂SiO₃, 0,188 mg/dm³ Fe²⁺, a także 17,56 mg/dm³ B i 0,012 mg/dm³ Cr³⁺.

Koncentraty wody termalnej HM-WT

Charakterystykę fizykochemiczną koncentratów HM-WT na tle najwyższych dopuszczalnych stężeń składników niepożądanych w nadmiernych stężeniach oraz toksycznych na podstawie Rozporządzenia Ministra Zdrowia (Dz.U. 2018 poz. 605) przedstawiono w tabeli 8.7. Koncentraty HM-WT mogą być zalecane wyłącznie do stosowania w balneoterapii do użytku zewnętrznego ze względu na stężenie Cr^{3+} ($0,013\text{--}0,047\text{ mg/dm}^3$) (tab. 8.7). Ze względu na właściwości fizykochemiczne koncentraty mogą przynieść korzyści terapeutyczne przy artretyzmie, reumatyzmie, chorobach układu nerwowego, pooperacyjnych dysfunkcjach ortopedycznych, ginekologicznych i skórnych oraz schorzeniach stawów.

Koncentraty te mogą znaleźć zastosowanie jako surowce do wytwarzania produktów kosmetycznych o działaniu odprężającym skórę. Produkty kosmetyczne, potencjalnie wytwarzane na bazie tych koncentratów, mogą zmniejszać reakcje alergiczne, wspomagać gojenie zmian skórnych, a dodatkowo poprawiać ukrwienie. Zawarty w nich H_2SiO_3 może pozytywnie wpływać na skórę. Może poprawić jej nawilżenie, elastyczność i jędrność (spowalnia procesy starzenia się skóry). Podobnie jak dla koncentratów wody MM-WT może być wymagane ich dalsze uzdatnienie przed zastosowaniem jako substancji bazowych do produktu kosmetycznego (Tyszer i in. 2021).

Koncentraty HM-WT zakwalifikowano jako roztwory o stężeniu:

- 1,03% typu Cl-Na o odczynie pH 7,36, zawierający $62\text{ mg/dm}^3\text{ H}_2\text{SiO}_3$, $2,221\text{ mg/dm}^3\text{ Fe}^{2+}$, a także $0,27\text{ mg/dm}^3\text{ B}$ i $0,047\text{ mg/dm}^3\text{ Cr}^{3+}$;
- 1,23% typu Cl-Na o odczynie pH 7,80, zawierający $63\text{ mg/dm}^3\text{ H}_2\text{SiO}_3$, $0,072\text{ mg/dm}^3\text{ Fe}^{2+}$, a także $2,12\text{ mg/dm}^3\text{ B}$ i $0,013\text{ mg/dm}^3\text{ Cr}^{3+}$.

W Polsce Świadcstwo Jakości Zdrowotnej Narodowego Instytutu Zdrowia Publicznego – Państwowego Zakładu Higieny może zostać wydane dla produktu kosmetycznego. Certyfikaty te świadczą o tym, że produkty nimi oznaczone są bezpieczne dla zdrowia człowieka i przyjazne dla środowiska – o ile są stosowane zgodnie z przeznaczeniem. Zgłoszenie produktu kosmetycznego do bazy CPNP nie musi oznaczać, że dany produkt spełnia wszystkie wymagania Rozporządzenia (WE) nr 1223/2009 (UE 2009). Zgodnie z ustawą o kosmetykach (Dz.U. 2018 poz. 2227) nadzór nad produkcją i obrotem produktami kosmetycznymi w Polsce sprawują Państwowa Inspekcja Sanitarna oraz Inspekcja Handlowa.

W koncentraty uzyskanych w zoptymalizowanych układach odsalania zawartość Cr^{3+} waha się w zakresie od $0,005\text{ mg/dm}^3$ do $0,047\text{ mg/dm}^3$, natomiast stężenie B zawiera się w zakresie od $0,27\text{ mg/dm}^3$ do $16,44\text{ mg/dm}^3$. Składniki te można stosunkowo łatwo usunąć z koncentratów metodami wskazanymi w rozdziale 7.8. Podwyższone stężenia tych składników nie eliminują możliwości wykorzystania koncentratów, jedynie wskazują na konieczność ich dalszego uzdatniania. Ma'or i in. (2015) zbadali, czy zawartość Ni^{2+} i Cr^{3+} w błocie z Morza Martwego powoduje jakąkolwiek toksyczność, czy błoto to jest bezpieczne dla zdrowia i życia człowieka. W wyniku przeprowadzonych badań wskazali, że zarejestrowane stężenie niklu i chromu powinno być uważane za technicznie nieuniknione zgodnie z definicją zawartą w art. 17 rozporządzenia UE w sprawie kosmetyków (UE 2009; Dz.U. 2018 poz. 2227; Tyszer i in. 2021). Przewidywany poziom miejscowego narażenia skóry na Ni^{2+}

Tabela 8.7

Charakterystyka fizykochemiczna koncentratów HM-WT oraz najwyższe dopuszczalne stężenia składników niepożądaných w nadmiernych stężeniach (oraz toksycznych na podstawie Rozporządzenia Ministra Zdrowia (Dz.U. 2018 poz. 605))

Table 8.7

Physicochemical characteristics of HM-WT concentrates and the highest permissible concentrations of undesirable and toxic ingredients in excessive concentrations based on the Regulation of the Minister of Health

Składnik	Najwyższe dopuszczalne stężenie w wodzie przeznaczonej do			Koncentrat HM-WT system dead-end [mg/dm ³]	Koncentrat HM-WT system cross-flow [mg/dm ³]
	kuracji pitnej (stosowanej w okresie powyżej 1 miesiąca) [mg/dm ³]	inhalacji [mg/dm ³]	użytku zewnętrznego [mg/dm ³]		
M**	–	–	–	10383,70	12329,3
Na ⁺	–	–	–	3537,98	4333,10
K ⁺	–	–	–	33,71	41,60
Li ⁺	–	–	–	0,291	0,318
Ca ²⁺	–	–	–	205,31	222,90
Mg ²⁺	–	–	–	38,33	39,28
Ba ²⁺	1,0	10,0	–	0,1406	0,0269
Sr ²⁺	–	–	–	8,416	8,677
Fe ²⁺	–	–	–	2,221	0,072
Ag ⁺	–	–	–	0,002	<0,001
Cu ²⁺	–	–	–	0,102	0,032
Se ²⁺	–	–	–	<0,010	<0,010
Sb ³⁺	0,01	0,01	–	<0,0002	0,0003
As ³⁺	0,05	0,1	–	0,019	0,011
I ⁻	–	–	–	0,127	0,034
Cl ⁻	–	–	–	5785,0	6928,4
SO ₄ ²⁻	–	–	–	139,72	136,92
HCO ₃ ⁻	–	–	–	559,6	541,3
Cr ³⁺	0,01	0,01	–	0,047	0,013
Cd ²⁺	0,003	0,003	–	<0,0003	0,0006
Ni ²⁺	0,03	0,03	–	0,005	*NA
Pb ²⁺	0,01	0,01	–	0,0023	0,0010
Hg ²⁺	0,001	0,001	–	<0,0001	0,0007
Al ³⁺	0,1	0,1	–	<0,005	<0,005
H ₂ SiO ₃	–	–	–	62,50	63,88
B	5,0	30,0	–	0,27	2,12
pH	–	–	–	7,36	7,80
Typ wody	–	–	–	Cl-Na	Cl-Na

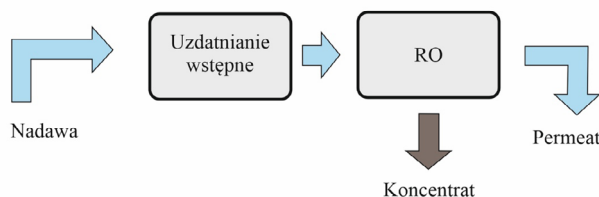
* NA – nie analizowano; ** Mineralizacja wody; *** Według klasyfikacji Szczukariewa–Prikońskiego.

i Cr^{3+} po zastosowaniu błota w najgorszym przypadku jest 7-krotnie niższy niż lokalny próg toksyczności, w związku z czym nie należy spodziewać się miejscowej toksyczności w przypadkach, w których konsumenci nie są uczuleni na Ni^{2+} i Cr^{3+} (UE 2006; Ma'or i in. 2015; Tyszer i in. 2021). Korus i in. (1999) wskazali możliwość skutecznego usuwania Zn^{2+} i Ni^{2+} (97–99%) z modelowego roztworu, przygotowanego na bazie analitycznie czystych soli cynku (II) i niklu (II), poprzez zastosowanie hybrydowego procesu kompleksowania – UF. Korus i in. (2018) badali również możliwość separacji Zn^{2+} i Cr^{3+} z modelowych mieszanin binarnych z wykorzystaniem ultrafiltracji wzmocnionej polimerami. Efektywność usuwania jonów była zależna od pH roztworu oraz obecności Cl^- i SO_4^{2-} . Współczynnik R dla Zn^{2+} wzrastał wraz ze wzrostem pH. Natomiast współczynnik R dla Cr^{3+} osiągnął maksimum wartości w zakresie pH 6–8, w roztworze bez obecności SO_4^{2-} . Adsorpcja jonów metali na magnetycznych tlenkach żelaza (głównie magnetyt Fe_3O_4 i maghemit $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) jest również rozważana jako tani, skuteczny i wygodny sposób usuwania zanieczyszczeń takich jak metale ciężkie i barwniki. Jednak obecność w roztworze innych związków, m.in. fosforanów i siarczanów, powoduje spadek wydajności procesu (Korus i in. 2020).

9. Koncepcje układów technologicznych instalacji dla analizowanych wód termalnych

9.1. Koncepcja układu technologicznego instalacji dla wody termalnej LM-WT

Na rysunku 9.1 przedstawiono ideowy schemat układu technologicznego dla wody termalnej LM-WT. Wskazana instalacja jest wyposażona w proces wstępnego uzdatniania nadawy (filtrację mechaniczną) oraz jednostopniowy system odsalania RO z membraną BW30FR. Stopień odzysku permeatu w przyjętych konfiguracjach wynosi odpowiednio 75% i 50%.



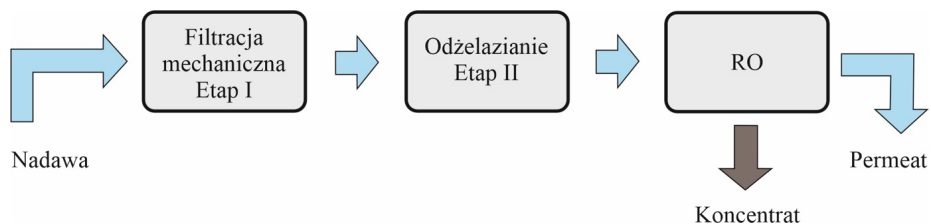
Rys. 9.1. Schemat ideowy układu technologicznego instalacji dla wody termalnej LM-WT w systemie dead-end oraz cross-flow

Fig. 9.1. Schematic diagram of the technological installation system for LM-WT thermal water in dead-end and cross-flow systems

9.2. Koncepcja układu technologicznego instalacji dla wody termalnej MM-WT oraz HM-WT

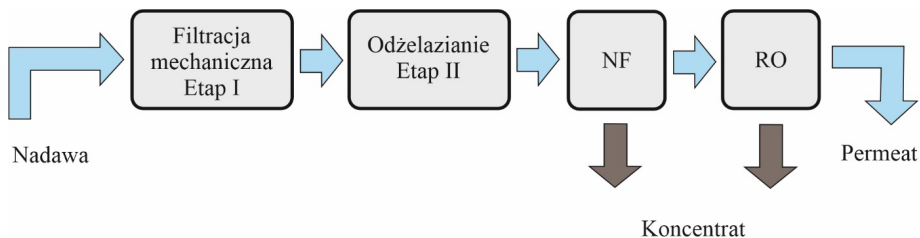
Na rysunku 9.2 oraz rysunku 9.3 przedstawiono odpowiednio ideowe schematy układów technologicznych jednostopniowego systemu odsalania RO dla wody termalnej MM-WT i HM-WT oraz dwustopniowego systemu odsalania NF-RO dla wody termalnej MM-WT i HM-WT. Wskazana instalacja w systemie RO wyposażona jest w dwa etapy wstępnego uzdatniania nadawy (filtrację mechaniczną i odżelazianie) oraz jednostopniowy system odsalania RO z membraną BW30FR. Instalacja dla systemu NF-RO jest również wyposażona w dwa etapy wstępnego uzdatniania nadawy (filtrację mechaniczną i odżelazianie), a także

w dwustopniowy system odsalania NF-RO z membranami NF270 (woda MM-WT), NF90 (woda HM-WT) oraz BW30FR (woda MM-WT oraz HM-WT). Odzysk strumienia koncentratu we wskazanych instalacjach wynosi 50%.



Rys. 9.2. Schemat ideowy jednostopniowego układu technologicznego instalacji RO dla wody termalnej MM-WT oraz HM-WT

Fig. 9.2. Schematic diagram of a single-stage technological RO installation system for MM-WT and HM-WT thermal water



Rys. 9.3. Schemat ideowy dwustopniowego układu technologicznego instalacji NF-RO dla wody termalnej MM-WT oraz HM-WT

Fig. 9.3. Schematic diagram of a two-stage technological NF-RO installation system for MM-WT and HM-WT thermal water

10. Podsumowanie i wnioski

Celem niniejszej pracy była ocena możliwości efektywnego i wielowariantowego wykorzystania koncentratów wód termalnych pozyskanych w procesach membranowych. Przedstawiona ogólna charakterystyka wód termalnych w Polsce oraz wskazane kierunki ich wykorzystania pozwoliły wytypować do badań laboratoryjnych wody termalne z trzech czynnych instalacji geotermalnych. Dobór wód obejmował kryterium ograniczenia zużycia energii podczas ich odsalania procesami membranowymi (NF i RO) w celu uzyskania nowych, użytecznych produktów. W związku z tym do badań wytypowano wody niskozmineralizowane (mineralizacja w zakresie 2,5–6,6 g/dm³) MM-WT (woda termalna z ujęcia Bańska PGP-1) i HM-WT (woda termalna z ujęcia Uniejów PIG/AGH-2), dla których wymagane są mniejsze ciśnienia operacyjne. Wody te wykorzystywane są od ponad 20 lat w dużych instalacjach geotermalnych do celów ciepłowniczych oraz rekreacyjnych i potencjalnie mogą po schłodzeniu zostać dalej zagospodarowane. Wskazano podstawowe właściwości tych wód, ich mineralizację, zawartość składników swoistych oraz obecne kierunki wykorzystania. Dodatkowo wytypowano słodką wodę termalną LM-WT (woda termalna z ujęcia Mszczonów IG-1) w celu oceny możliwości jej odsalania/zatężania i jeszcze efektywniejszego, wielokierunkowego wykorzystania jednootworowego systemu geotermalnego. Kolejno, przeprowadzono studium literaturowe w celu wytypowania membran oraz antyskalantów do badań laboratoryjnych. Duży nacisk położono na techniczną optymalizację procesu odsalania wybranych wód termalnych. Obejmowała ona dobór membran, antyskalantów, stopnia odzysku permeatu, a także innych parametrów zgodnie z przyjętym, złożonym programem badań laboratoryjnych z wykorzystaniem dwóch systemów dead-end i cross-flow.

W ramach badań wstępnych przeprowadzono ocenę tendencji do wytrącania CaCO₃ z badanych wód termalnych, stosując metodę wzorów empirycznych (Indeks Saturacji Langeliera i Indeks Stabilności Ryznara) oraz prognozę skalingu metodą modelowania geochemicznego z wykorzystaniem programu PHREEQC. Na podstawie uzyskanych wyników z empirycznych metod prognozowania wskazano, że dla wód termalnych LM-WT oraz MM-WT istnieje tendencja do wytrącania się osadów CaCO₃ w niewielkich ilościach, a woda HM-WT ma charakter korozyjny. Otrzymane wyniki modelowania geochemicznego potwierdzają wyniki empirycznych metod prognozowania i również wskazują, że badane wody termalne znajdują się w stanie równowagi lub nienasylenia względem minerałów węglanowych

i nie przewiduje się ich wytrącania. Wykazały one, że podczas procesów NF i/lub RO prowadzonych w celu odsalania wody mogą pojawić się produkty związane z wytrącaniem się:

- z wody LM-WT minerałów krzemianowych (zwłaszcza kwarcu), tlenków i wodorotlenków żelaza i glinu, a także kaolinitu i gibbsytu;
- z wody MM-WT minerałów krzemianowych (zwłaszcza kwarcu i chalcedonu), tlenków i wodorotlenków żelaza i glinu, a także barytu (minerał siarczanowy) przy temperaturze 15°C oraz hydroksyapatytu przy temperaturze 30°C;
- z wody HM-WT minerałów krzemianowych (kwarcu oraz chalcedonu przy temperaturze 15°C i 22°C), a także tlenków i wodorotlenków żelaza oraz glinu dla wody.

Spośród wszystkich przebadanych membran RO, w oparciu o uzyskane wartości współczynników retencji analizowanych składników oraz zmiany wartości bezwzględnego strumienia permeatu, do dalszych badań wód termalnych LM-WT, MM-WT oraz HM-WT wskazano membranę DOW FILMTEC™BW30FR-400 firmy Dow Water & Process Solutions (oznaczoną jako BW30FR). Dla procesu NF dla wody MM-WT dobrano membranę DOW FILMTEC™NF270 (oznaczoną jako NF270) oraz membranę DOW FILMTEC™NF90 (oznaczoną jako NF90) dla wody HM-WT.

Na podstawie przeprowadzonych prognoz dla wód termalnych MM-WT i HM-WT z dodatkiem antyskalantów A1–A5 wskazano, że ich aplikacja może dodatkowo powodować wytrącanie się barytu i hydroksyapatytu z wody MM-WT z antyskalantami A1, A2 i A5 oraz hydroksyapatytu z wody HM-WT z A1, A2 i A5. Wyniki prognoz rozkładu form specyacyjnych wybranych składników w badanych wodach wskazują, że dominująca forma specyacyjna krzemu (H_4SiO_4), wapnia (Ca^{2+}) oraz siarki (SO_4^{2-}) może mieć związek z prognozowanym dla poszczególnych wód wytrącaniem się tych form mineralnych w danych temperaturach w postaci kwarcu, chalcedonu, a także hydroksyapatytu dla wód z dodatkiem antyskalantów A1–A5.

Zastosowanie antyskalantów A1–A5 przy odsalaniu wód MM-WT i HM-WT spowodowało spadek wydajności jednostkowej układu dla wszystkich analizowanych przypadków, zarówno z wykorzystaniem systemu dead-end, jak i cross-flow. W wyniku postępującej z czasem reakcji pomiędzy składnikami wody termalnej a poszczególnymi antyskalantami A1–A5 odsalanie przebiegało ze skrajnie niską wydajnością jednostkową układu.

Badania mikroskopowe osadów powstałych na powierzchni membran potwierdziły prognozy uzyskane z modelowania geochemicznego dla wody termalnej MM-WT z dodatkiem poszczególnych antyskalantów A1–A5. Tylko w przypadku minerałów fosforanowych, pomimo prognozowanego stanu nienasyceń wody MM-WT z antyskalantami A3 i A4 względem hydroksyapatytu, osady fosforanu wapnia (apatyt/hydroksyapatyt) wytrąciły się na powierzchni membrany.

Na podstawie przeprowadzonej oceny wydajności jednostkowych układów oraz analizy obrazów SEM membran po badaniach wody MM-WT z dodatkiem antyskalantów A1–A5 wskazano, że nie jest zalecane ich stosowanie w procesach odsalania niskozmineralizowanych wód termalnych (MM-WT oraz HM-WT) ze względu na ich reakcję ze składnikami wody, gdyż mogą one pogłębiać problem skalingu membran. Wytrącone na powierzchniach

membran dodatkowe osady w postaci fosforanu wapnia, czyli wspomnianego hydroksyapatytu/apatytu, są wynikiem reakcji antyskalantów wytworzonych na bazie fosfonianów i dyspergatorów ze składnikami wód, m.in. Ca^{2+} .

Przyjęty program badawczy umożliwił dobór kluczowych parametrów procesowych pod kątem wydajności układów odsalania (wydajności strumienia permeatu i retencji wybranych składników) z wykorzystaniem systemów dead-end i cross-flow. Wśród parametrów decyzyjnych w procesie optymalizacyjnym uwzględniono rodzaj procesu membranowego (NF i RO), rodzaj aparatury (systemu), wartość odzysku permeatu, wartość ciśnienia operacyjnego, typ membrany, aplikację antyskalantów, właściwości fizykochemiczne odsalanej wody. Badania przeprowadzono w jedno- (RO) i dwustopniowych (NF-RO) układach odsalania niskozmineralizowanych wód termalnych. Wspomniane właściwości fizykochemiczne naturalnej wody termalnej oraz stosowane parametry procesu odgrywały istotną rolę w zakresie efektywności energetycznej i procesowej. Cel badań ukierunkowany był na potencjalną, przyszłą implementację. Metoda dead-end jest metodą typowo laboratoryjną i bezpośrednie przeniesienie wyników badań wprost na skalę przemysłową raczej jest trudne. Stąd równolegle prowadzono badania z wykorzystaniem obu metod, systemów cross-flow i dead-end, żeby porównać wyniki z obu eksperymentów. Ostatecznie nie uznano za zasadne dzielenia tej kwestii na wynik z procesu cross-flow i dead-end, lecz wskazano optymalne warunki dla prac realizowanych w większej skali.

W wyniku przeprowadzonego programu badawczego wskazano zoptymalizowane parametry procesowe odsalania wybranych wód termalnych z wykorzystaniem systemów RO oraz NF-RO. Dla systemu RO:

- dla słodkiej wody termalnej (LM-WT): proces RO (membrana BW30FR) z 75-procentowym odzyskiem permeatu przy ciśnieniu operacyjnym 10 bar, bez dodatku antyskalanta, temperatura wody zasilającej 22°C ;
- dla niskozmineralizowanych wód termalnych (MM-WT i HM-WT): proces RO (membrana BW30FR) z 50-procentowym odzyskiem permeatu przy ciśnieniu operacyjnym 15 bar, bez dodatku antyskalanta, temperatura wody zasilającej 22°C .

Natomiast dla systemu NF-RO:

- dla słodkiej wody termalnej (LM-WT): proces RO (membrana BW30FR) z 50-procentowym odzyskiem permeatu przy ciśnieniu operacyjnym 10 bar, bez dodatku antyskalanta, temperatura wody zasilającej 22°C ;
- dla niskozmineralizowanych wód termalnych (MM-WT i HM-WT): dwustopniowy proces NF-RO (proces NF: membrana NF270 dla MM-WT oraz NF90 dla HM-WT, proces RO: membrana BW30FR) z 50-procentowym odzyskiem permeatu przy ciśnieniu operacyjnym 10 bar (proces NF) oraz 15 bar (proces RO), bez dodatku antyskalanta, temperatura wody zasilającej 22°C .

Wskazane parametry procesowe umożliwiają uzyskanie permeatów o mineralizacji $0,04\text{--}0,06\text{ g/dm}^3$ dla LM-WT, $0,04\text{--}0,09\text{ g/dm}^3$ dla MM-WT oraz $0,02\text{--}0,19\text{ g/dm}^3$ dla HM-WT, przy jednoczesnym uzyskaniu koncentratów o wysokiej zawartości Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} oraz H_2SiO_3 i mineralizacji wynoszącej odpowiednio $0,9\text{--}1,0\text{ g/dm}^3$, $4,2\text{--}4,7\text{ g/dm}^3$ oraz $10,0\text{--}12,0\text{ g/dm}^3$.

Przeprowadzona ocena wyników badań pozwoliła wskazać, że większość permeatów to wody, które potencjalnie mogą być wykorzystane do celów gospodarczych lub jako wody przeznaczone do spożycia po zmieszaniu ich z wodami termalnymi, po spełnieniu wymagań określonych w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz.U. 2017 poz. 2294). W wyniku odsalania słodkiej wody termalnej LM-WT uzyskano koncentraty, które zakwalifikowano jako roztwory o stężeniu:

- 0,11% typu $\text{HCO}_3\text{-Ca-Na}$ o odczynie pH 7,65, zawierający $51 \text{ mg/dm}^3 \text{ H}_2\text{SiO}_3$, $0,073 \text{ mg/dm}^3 \text{ Fe}^{2+}$, a także $0,12 \text{ mg/dm}^3 \text{ B}$;
- 0,09% typu $\text{HCO}_3\text{-Ca-Na-K}$ o odczynie pH 8,05, zawierający $41 \text{ mg/dm}^3 \text{ H}_2\text{SiO}_3$, $0,280 \text{ mg/dm}^3 \text{ Fe}^{2+}$, a także $0,15 \text{ mg/dm}^3 \text{ B}$,

natomiast koncentraty MM-WT jako roztwory o stężeniu:

- 0,43% typu $\text{SO}_4\text{-Cl-Na-Ca}$ o odczynie pH 6,95, zawierający $129 \text{ mg/dm}^3 \text{ H}_2\text{SiO}_3$, $0,165 \text{ mg/dm}^3 \text{ Fe}^{2+}$, a także $12,93 \text{ mg/dm}^3 \text{ B}$ i $0,013 \text{ mg/dm}^3 \text{ Cr}^{3+}$;
- 0,47% typu $\text{Cl-SO}_4\text{-Na-Ca}$ o odczynie pH 7,57, zawierający $168 \text{ mg/dm}^3 \text{ H}_2\text{SiO}_3$, $0,188 \text{ mg/dm}^3 \text{ Fe}^{2+}$, a także $17,56 \text{ mg/dm}^3 \text{ B}$ i $0,012 \text{ mg/dm}^3 \text{ Cr}^{3+}$,

z kolei koncentraty HM-WT jako roztwory o stężeniu:

- 1,03% typu Cl-Na o odczynie pH 7,36, zawierający $62 \text{ mg/dm}^3 \text{ H}_2\text{SiO}_3$, $2,221 \text{ mg/dm}^3 \text{ Fe}^{2+}$, a także $0,27 \text{ mg/dm}^3 \text{ B}$ i $0,047 \text{ mg/dm}^3 \text{ Cr}^{3+}$;
- 1,23% typu Cl-Na o odczynie pH 7,80, zawierający $63 \text{ mg/dm}^3 \text{ H}_2\text{SiO}_3$, $0,072 \text{ mg/dm}^3 \text{ Fe}^{2+}$, a także $2,12 \text{ mg/dm}^3 \text{ B}$ i $0,013 \text{ mg/dm}^3 \text{ Cr}^{3+}$.

Podsumowując przeprowadzone analizy i rozważania, można uznać, iż wszystkie koncentraty mogą być przydatnymi surowcami do wykorzystania do celów balneoterapeutycznych, do łagodzenia stanów zapalnych, kąpieli w wannie czy rehabilitacji. Możliwe jest ich zastosowanie do produkcji kosmetyków, takich jak płynne środki myjące i nawilżające. Retentaty MM-WT oraz HM-WT mogą wymagać, ze względu na wysokie stężenie B i nieznacznie podwyższoną zawartość Cr^{3+} , dodatkowego uzdatniania przed wykorzystaniem ich jako produktów przeznaczonych do celów balneoterapeutycznych lub substancji bazowych do wytwarzania produktów kosmetycznych.

Techniczna optymalizacja procesu odsalania umożliwiła dobór parametrów procesowych NF i RO w systemach RO i NF-RO pozwalających na efektywne pod względem technicznym pozyskanie nowych, potencjalnie użytecznych gospodarczo produktów – koncentratów wód termalnych LM-WT, MM-WT oraz HM-WT. Poza wykorzystaniem energetycznym wody te mogą być źródłem produktów o walorach prozdrowotnych oraz surowcem do wytwarzania produktów kosmetycznych, co pozwoliłoby na poszerzenie działalności przedsiębiorstwa.

Wykorzystanie technik membranowych w procesie zateżnienia wody na skalę przemysłową powinno być poprzedzone wnikliwym doбором układu technologicznego, w tym doбором odpowiednich membran oraz procesów wstępnego uzdatniania wody (usunięcie zawiesiny, koloidów i in.). Instalacja powinna zapewniać niezawodną pracę systemu w sposób zrównoważony energetycznie, przy jednoczesnej optymalizacji uzyskania pożądanych surowców – permeatu oraz koncentratu. Zatem przy podejmowaniu działań związanych z zateżnieniem wód termalnych do kluczowych zadań należy zaliczyć staranny dobór membran o selektywnych parametrach i przepuszczalności adekwatnej do potrzeb.

Spis skrótów

LM-WT – pol. niskozmineralizowana woda termalna
MM-WT – pol. średniozmineralizowana woda termalna
HM-WT – pol. wysokozmineralizowana woda termalna
OZE – odnawialne źródła energii
UE – Unia Europejska
GHG – gazy cieplarniane
NF – nanofiltracja
RO – odwrócona osmoza
UF – ultrafiltracja
MF – mikrofiltracja
PV – pewaporacja
GS – permeacja gazów
D – dializa
LM – technika z wykorzystaniem membran ciekłych
TRO – termoosmoza
MD – destylacja membranowa
ED – elektrodializa
RED – elektrodializa odwrócona
CDI – pojemnościowa dejonizacja
EDI – elektrodejonizacja
BPED – techniki z wykorzystaniem membran bi- i tripolarnych
ICP-MS – spektrometria mas z plazmą sprzężoną indukcyjnie
PEW – przewodnictwo elektrolityczne właściwe
BW30FR – DOW FILMTEC™BW30FR-400
BW30HRi – DOW FILMTEC™BW30HR-440i
AG – AG Membrane
BWHR – LEWABRANE®RO B400 HR
NF270 – DOW FILMTEC™NF270
NF90 – DOW FILMTEC™NF90
LSI – indeks saturacji Langeliera
RSI – indeks stabilności Ryznara

- TDS – całkowita ilość rozpuszczonych substancji
SI – wskaźnik nasycenia
A1 – Hydrex Anti-Scalant 4101
A2 – Hydrex Anti-Scalant 4102
A3 – Hydrex Anti-Scalant 4104
A4 – Hydrex Anti-Scalant 4109
A5 – ChemKomplex 520 ASC
NA – nie analizowano
M – mineralizacja
 J_v – bezwzględny strumień permeatu
V – objętość permeatu
F – powierzchnia czynna membrany
t – czas filtracji
R – współczynnik retencji
 C_n – stężenie (koncentracja) analizowanego składnika w wodzie termalnej (nadawie)
 C_p – stężenie (koncentracja) analizowanego składnika w permeacie
L – wartość przepuszczalności membrany zależna od rozpuszczalności substancji przechodzącej przez membranę oraz jej współczynnika dyfuzji
 ΔP – różnica ciśnień
 $\Delta \Pi$ – różnica ciśnienia osmotycznego roztworów

Literatura

- Ahmad i in. 2022 – Ahmad N.N.R., Ang W.L., Teow Y.H., Mohammad A.W., Hilal N. 2022. Nanofiltration membrane processes for water recycling, reuse and product recovery within various industries: A review. *Journal of Water Process Engineering* 45, <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102478>.
- Al-Hajouri i in. 2013 – Al-Hajouri A.A., Al-Amoudi A.S., Farooque A.M. 2013. Long term experience in the operation of nanofiltration pretreatment unit for seawater desalination at SWCC SWRO plant. *Desalination and Water Treatment* 51, 1861–1873.
- Altman N. 2000. *Healing Springs*, Healing Arts Press Rochester, VT.
- Alzahrani i in. 2013 – Alzahrani S., Mohammad A.W., Hilal N., Abdullah P., Jaafar O. 2013. Comparative study of NF and RO membranes in the treatment of produced water II: Toxicity removal efficiency. *Desalination* 315, 27–32.
- Arnal i in. 2005 – Arnal J.M., Sancho M., Iborra I., Gozalvez J.M., Santafe A., Lora J. 2005. Concentration of brines from RO desalination plants by natural evaporation. *Desalination* 182, 435–439.
- Bacle i in. 1999 – Bacle I., Meges S., Lauze C., Macleod P., Dupuy P. 1999. Sensory analysis of four medical spa spring waters containing various mineral concentrations. *International Journal of Dermatology* 38, 784–786.
- Ball J.W., Nordstrom D.K., 1991. User's manual for Wateq4f, with revised thermodynamic data base and test cases for calculating speciation of major, trace, and redox elements in natural waters. U.S. Geological Survey Open-file Report, 91–183.
- Bank Wód Mineralnych 2024 – Bank Danych Wód Podziemnych Zaliczonych do Kopalni – Bank Wód Mineralnych 2024, [Online:] <https://spd.pgi.gov.pl/PSHv8/> [dostęp: 01.2024].
- Barbacki i in. 2000 – 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 złoża geotermalnego do systemu grzewczego, W: Bujakowski red. 2000: Wybrane problemy wykorzystania geotermii – I. Kraków: Wyd. IGSMiE PAN, 63–107.
- Barbacki i in. 1998 – Barbacki A.P., 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 otworów eocenu i triasu ujętych otworami Bańska PGP-1 i Biały Dunajec PGP-2. IGSMiE PAN, Kraków, PIG, Kraków 1998.
- Bielec B., Balcer M. 2015. Wieloletni monitoring eksploatacji złoża wód termalnych, stanu technicznego odwiertu Mszczonów IG-1 i strefy złożowej. *Technika Poszukiwań Geologicznych, Geotermia, Zrównoważony Rozwój* 54(1), 37–57.

- Bielec B., Operacz A. 2020. Dokumentacja hydrogeologiczna ustalająca zasoby eksploatacyjne ujęcia wód termalnych z utworów jury dolnej w Jachrance (otwory: Jachranka GT-1 i Jachranka GT-2K). Agnieszka Operacz VENA, Kraków. Niepublikowane. Narodowe Archiwum Geologiczne PIG-PIB, Warszawa. Nr inw. 6962/2020.
- Bodzek i in. 1997 – Bodzek M., Bohdziewicz J., Konieczny K. 1997. Techniki Membranowe w Ochronie Środowiska, Gliwice: Wydawnictwo Politechniki Śląskiej.
- Bodzek, Konieczny 2005 – Bodzek M., Konieczny K. 2005. Wykorzystanie procesów membranowych w uzdatnianiu wody – Application of membrane processes in water treatment. Bydgoszcz: Oficyna Wydawnicza Projprzem-EKO.
- Bodzek M., Konieczny K. 2010. Wykorzystanie technik membranowych w uzdatnianiu wody do picia. Cz. 1. Usuwanie związków nieorganicznych. *Technologia Wody* 1.
- Bodzek M., Konieczny K. 2010. Wykorzystanie technik membranowych w uzdatnianiu wody do picia. Cz. 2. Usuwanie związków organicznych. *Technologia Wody* 2.
- Bodzek M., Konieczny K. 2011. Usuwanie zanieczyszczeń nieorganicznych ze środowiska wodnego metodami membranowymi. Warszawa: Seidel-Przywecki Sp. z o.o.
- Bodzek M. 2012. Separacja membranowa w inżynierii środowiska. Podstawy procesów cz. I. *Technologia Wody* 1.
- Bodzek M., 2015. The removal of boron from the aquatic environment – state of the art. *Desalination and Water Treatment* 57(3), 1107–1131.
- Bodzek M., Tomaszewska B. 2016. Odsalanie wód geotermalnych. *Technologie uzdatniania wód [W:]*, Zaopatrzenie w wodę, jakość i ochrona wód.
- Bodzek M., Konieczny K. 2017. Membrane techniques in the treatment of geothermal water for fresh and potable water production. [W:] *Geothermal Water Management*. London: CRC press.
- Boerlage i in. 2002 – Boerlage A.F.E., Kennedy A.D., Bremere I., Witkamp G.J., Van der Hoek J.P., Schippers J.C. 2002. The scaling potential of barium sulphate in reverse osmosis systems. *Journal of Membrane Science* 197, 251–268.
- Bourcier i in. 2005 – Bourcier W.L., Lin M., Nix G. 2005. Recovery of minerals and metals from geothermal fluids. Lawrence Livermore National Laboratory, 2003 SME Annual Meetin, Cincinnati, OH, United States February 24, 2003 through February 26, 2003.
- Bujakowski W. 2000. Pierwsza w Polsce rekonstrukcja głębokiego otworu wiertniczego Mszczonów IG-1 do celów ciepłowniczych. [W:] *Międzynarodowe seminarium nt. Rola energii geotermalnej w zrównoważonym rozwoju regionów mazowieckiego i łódzkiego*. Osuchów, 89–106.
- Bujakowski W. 2001. Możliwości rekonstrukcji starych otworów wiertniczych dla celów geotermalnych na przykładzie otworu Mszczonów IG-1. *Sprawozdania z Posiedzeń Komisji Naukowych PAN*, 212–217.
- Bujakowski W. 2010. Modelowanie równowagi termodynamicznych wód z horyzontu dolnojurskiego ujętych w odwiercie geotermalnym Gostynin GT-1. *Przegląd Naukowy – Inżynieria i Kształtowanie Środowiska* 3(49), 63–74.
- Bujakowski W. 2015a. Rekonstrukcja odwiertu Mszczonów IG-1 na tle innych, wybranych rekonstrukcji otworów geotermalnych. *Technika Poszukiwań Geologicznych. Geotermia, Zrównoważony Rozwój* 1, 17–36.
- Bujakowski W. 2015b. Geologiczne, środowiskowe i techniczne uwarunkowania projektowania i funkcjonowania zakładów geotermalnych w Polsce. *Studia, Rozprawy, Monografie* 193. Kraków: IGSMiE PAN.

- Bujakowski i in. 2005 – Bujakowski W. i in. (praca zbiorowa) 2005. Program działań wraz z oceną możliwości uruchomienia eksploatacji energii geotermalnej z dubletu odwiertów Skierniewice GT-1 i GT-2 – Wstępne Studium Celowości. Arch. UM Skierniewice, IGSMiE PAN.
- Bujakowski i in. 2012 – Bujakowski W., Tomaszewska B., Bodzek M. 2012. Geothermal water treatment – preliminary experiences from Poland with a global overview of membrane and hybrid desalination technologies. [W:] Bundschuh J. i Hoinkis J. (red.), *Renewable Energy Applications for Freshwater Production (Sustainable Energy Developments)*, London, CRC Press INC: 181–206.
- Bujakowski i in. 2017 – Bujakowski W., Balcer M., Barbacki A.P., Bielec B., Tomaszewska B., Pa-
jąk L., Skrzypczak R., Dendys M., Kasztelewicz A., Dajek B. 2017. Otwór geotermalny Mszczonów IG-1 – rekonstrukcja i wieloletnia eksploatacja. *Studia. Rozprawy. Monografie* 206. Kraków: IGSMiE PAN.
- Bujakowski i in. 2023 – Bujakowski W., Bielec B., Meisel G., Kasztelewicz A., Miecznik M., Pa-
jąk L., Pasek P., Pierzchała K., Tomaszewska B., Tyszer M. 2023. Dodatek nr 1 do dokumentacji hydrogeologicznej zasobów eksploatacyjnych ujęcia wód termalnych z utworów kredy dolnej opracowany w związku z wykonaniem otworu Mszczonów GT-1 oraz rekonstrukcją otworu Mszczonów IG-1, miejscowość Mszczonów, gm. Mszczonów, pow. żyrardowski, woj. mazowieckie. Inw. 15368/2023, Arch. CAG PIG, Warszawa.
- Bunani i in. 2015 – Bunani S., Yörükoğlu E., Yüksel Ü., Kabay N., Yüksel M., Sert G. 2015. Application of reverse osmosis for reuse of secondary treated urban wastewater in agricultural irrigation. *Desalination* 364, 68–74.
- Bundschuh J., Tomaszewska B red. 2017. *Geothermal Water Management (I wyd.)*. Londyn: CRC Press, <https://doi.org/10.1201/9781315734972>.
- Bundschuh i in. 2021 – Bundschuh J., Kaczmarczyk M., Ghaffour N., Tomaszewska B. 2021. State-of-the-art of renewable energy sources used in water desalination: present and future prospects. *Desalination* 508, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2021.115035>.
- Cacciapuoti i in. 2020 – Cacciapuoti S, Luciano M.A., Megna M., Annunziata M.C., Napolitano M., Patruno C., Scala E., Colicchio R., Pagliuca C., Salvatore P., Fabbrocini G. 2020. The role of thermal water in chronic skin diseases management: A review of the literature. *Journal of Clinical Medicine* 9(9), <https://doi.org/10.3390/jcm9093047>.
- Çermikli i in. 2020 – Çermikli E., Sen F., Altıok E., Wolska J., Cyganowski P., Kabay N., Bryjak M., Arda M., Yüksel M. 2020. Performances of novel chelating ion exchange resins for boron and arsenic removal from saline geothermal water using adsorption-membrane filtration hybrid process. *Desalination* 491, <https://doi.org/10.1080/07366299.2021.1876385>.
- Certificate NSF/ANSI 60: Drinking Water Treatment Chemicals – Health Effects.
- Chelme-Ayala i in. 2009 – Chelme-Ayala P., Smith D.W., El-Din M.G. 2009. Membrane concentrate management options: a comprehensive critical review. *Canadian Journal of Civil Engineering* 36, 1107–1119.
- Chowaniec i in. 1997 – Chowaniec J., Długosz P., Drozdowski B., Nagy S., Poprawa D., Witczak S., Witek K. 1997. Dokumentacja hydrogeologiczna zasobów wód termalnych niecki podhalańskiej. Centralne Archiwum Geologiczne PIG-PIB, Oddział Karpacki, Kraków.
- Chowaniec i in. 2007 – Chowaniec J., Zuber A., Ciężkowski W. 2007. *Prowincja karpacka*. [W:] *Hydrogeologia regionalna Polski. T II. Wody mineralne, lecznicze i termalne oraz kopalniane* (red. Paczyński B., Sadurski A.). Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa, 78–96.

- Chowaniec J. 2009. Studium hydrogeologii zachodniej części Karpat polskich. Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego 434.
- Chowaniec J. 2012. „Gorąca kopalina” niecki podhalańskiej na tle innych niecek przytatrzańskich. Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego 448, 229–238.
- Chowaniec i in. 2018 – Chowaniec J., Małecki J.J., Szostakiewicz-Hołownia M. 2018. Hydrochemiczna charakterystyka wód podziemnych podfliszowych poziomów wodonośnych niecki podhalańskiej ze szczególnym uwzględnieniem wód termalnych. *Hydrogeologia* 2, 26–46.
- Ciężkowski i in. 2010 – Ciężkowski W., Chowaniec J., Górecki W., Krawiec A., Rajchel L., Zuber A. 2010. Mineral and thermal waters of Poland. *Przegląd Geologiczny* 58, 762–773.
- Costantino i in. 2020 – Costantino M., Izzo V., Conti V., Manzo V., Guida A., Filippelli A. 2020. Sulphate mineral waters: a medical resource in several disorders. *Journal of Traditional and Complementary Medicine* 10, 320–326.
- Dognani i in. 2019 – Dognani G., Hadi P., Ma H., Cabrera F.C., Job A.E., Agostini D.L.S., Hsiao B.S. 2019. Effective chromium removal from water by polyaniline-coated electrospun adsorbent membrane. *Chemical Engineering Journal* 372, 341–351.
- Dokmaji i in. 2020 – Dokmaji T., Ibrahim T., Khamis M., Abouleish M., Alam I. 2020. Chemically modified nanoparticles usage for removal of chromium from sewer water. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management* 14, <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2020.100319>.
- Dong i in. 2018 – Dong H., Unluer C., Yang E.-H., Al-Tabbaa A. 2018. Recovery of reactive MgO from reject brine via the addition of NaOH. *Desalination* 429, 88–95.
- Dowgiałło i in. 1969 – Dowgiałło J., Karski A., Potocki J. 1969. *Geologia surowców balneologicznych*. Wyd. Geologiczne Warszawa, 1969.
- Dowgiałło J. 2012. Occurrence and use of mineral and thermal waters in Poland. *Environmental Earth Sciences* 67, 2251–2259.
- Dowgiałło, Kleczkowski red. i in. 2002 – Dowgiałło J., Kleczkowski A.S. Macioszczyk T., Rózkowski A. 2002. *Słownik hydrogeologiczny*. Warszawa: PIG.
- Drioli i in. 2004 – Drioli E., Curcio E., Criscuoli A., Di Profio G. 2004. Integrated system for recovery CaCO₃, NaCl and MgSO₄·7H₂O from nanofiltration retentate. *Journal of Membrane Science* 239, 27–38.
- Dydo P., Turek M. 2014. The concept for an ED–RO integrated system for boron removal with simultaneous boron recovery in the form of boric acid. *Desalination* 342, 35–42.
- Dydo i in. 2014 – Dydo P., Turek M., Milewski A., 2014. Removal of boric acid, mono- borate and boron complexes with polyols by reverse osmosis membranes. *Desalination* 334, 39–45.
- Dz.U. 2017 poz. 2294 – Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz.U. 2017 poz. 2294).
- Dz.U. 2018 poz. 605 – 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 (t.j. Dz.U. 2018 poz. 605).
- Dz.U. 2018 poz. 2227 – Ustawa z dnia 4 października 2018 r. o produktach kosmetycznych (Dz.U. 2018 poz. 2227).
- Dz.U. 2023 poz. 633 – Ustawa z dnia 9 czerwca 2011 r. – Prawo geologiczne i górnicze (Dz.U. 2023 poz. 633).

- El-Dessouky H. Ettouney H. 2000. MSF developments may reduce desalination costs. *Water and Wastewater International* 15(6), 20–21.
- El Nemr i in. 2015 – El Nemr A., El-Sikaily A., Khaled A., Abdelwahab O. 2015. Removal of toxic chromium from aqueous solution, wastewater and saline water by marine red alga *Pterocladia capillacea* and its activated carbon. *Arabian Journal of Chemistry* 8, 105–117.
- Ernst i in. 2000 – Ernst M., Bismarck A., Springer J., Jekel M. 2000. Zeta-potential and rejection rates of a polyethersulfone nanofiltration membrane in single salt solutions. *Journal of Membrane Science* 165, 251–259.
- Faigon M., Hefer D., 2008. Boron rejection in SWRO at high pH conditions versus cascade design. *Desalination* 223, 10–16.
- Figueiredo i in. 2023 – Figueiredo A.C., Rodrigues M., Mourelle M.L., Araujo A.R.T.S. 2023. Thermal Spring Waters as an Active Ingredient in Cosmetic Formulations. *Cosmetics* 10(1), 27.
- Finster i in. 2015 – Finster M., Clark C., Schroeder J., Martino L. 2015. Geothermal produced fluids: characteristics, treatment technologies, and management options. *Renewable and Sustainable Energy Review* 50, 952–66.
- Fit for 55 2023. [Online:] <https://www.consilium.europa.eu/pl/policies/green-deal/fit-for-55-the-eu-plan-for-a-green-transition/> [dostęp: 06.2023].
- Gallup D.L. 1998. Geochemistry of geothermal fluids and well scales, and potential for mineral recovery. *Ore Geology Reviews* 12, 225–236.
- Gallup D.L. 2007. Treatment of geothermal waters for production of industrial, agricultural or drinking water. *Geothermics* 36, 473–483.
- Galvez i in. 2018 – Galvez I., Torres-Piles S., Ortega-Rincon E. 2018. Balneotherapy, Immune System, and Stress Response: A Hormetic Strategy? *International Journal of Molecular Sciences* 19(6), <https://doi.org/10.3390/ijms19061687>.
- Gawroński R., 2004. Membranowe procesy rozdzielania mieszanin. *Instal* 7/8, 12–17.
- Geotermia Uniejów 2024. [Online:] <https://geotermia-uniejow.pl> [dostęp: 03.2024].
- Giwa i in. 2017 – Giwa A., Dufour V., Al Marzooqi F., Al Kaabi M., Hasan S.W. 2017. Brine management methods: recent innovations and current status. *Desalination* 407, 1–23.
- Goren i in. 2023 – Goren A.Y., Jarma Y.A., Kabay N., Baba A., Okten H.E. 2023. Boron removal from geothermal brine using hybrid reverse Osmosis/Microbial desalination cell system. *Separation and Purification Technology* 309, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.123006>.
- Górecki i in. 2015 – Górecki W., Sowizdżał A., Hajto M., Wachowicz-Pyzik A. 2015. Atlases of geothermal waters and energy resources in Poland. *Environmental Earth Sciences* 74, 7487–7495.
- Greenlee i in. 2010 – Greenlee L.F., Testa F., Lawler D.F., Freeman B.D., Moulin P. 2010. The effect of antiscalant addition on calcium carbonate precipitation for a simplified synthetic brackish water reverse osmosis concentrate. *Water Research* 44, 2957–2969.
- Gryta M. 2013. The concentration of geothermal brines with iodine content by membrane distillation. *Desalination* 325, 16–24.
- Gude V.G. 2016. Geothermal source potential for water desalination – Current status and future perspective. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 57, 1038–1065.
- Gudmundsottir i in. 2010 – Gudmundsottir M., Brynjolfsdottir A., Albertsson A. 2010. The history of the Blue Lagoon in Svartsengi. *Proceedings World Geothermal Congress 2010 Bali, Indonesia*, 25–29 April, 2010.

- Guerrero D., Garrigue E. 2017. Eau thermale d'Av'ene et dermatite atopique: Av'ene's thermal water and atopic dermatitis. *Annales de Dermatologie et de Vénéréologie* 144(1), 27–34.
- Güler i in. 2011 – Güler E., Kabay N., Yüksel M., Yigit N.Ö., Kitis M., Bryjak M. 2011. Integrated solution for boron removal from seawater using RO process and sorption-membrane filtration hybrid method. *Journal of Membrane Science* 375, 249–257.
- Hacıfazlıoğlu i in. 2019 – Hacıfazlıoğlu M.C., Tomasini H.R., Bertin L., Pek T.Ö., Kabay N. 2019. Concentrate reduction in NF and RO desalination systems by membrane-in-series configurations – evaluation of product water for reuse in irrigation. *Desalination* 466, 89–96.
- Haidari i in. 2022 – Haidari A.H., Witkamp G.J., Heijman S.G.J. 2022. High silica concentration in RO concentrate. *Water Resources and Industry* 27, <https://doi.org/10.1016/j.wri.2022.100171>.
- Harari M. 2012. Beauty is not only skin deep: the Dead Sea features and cosmetics, *Anales de Hidrologia Medica* 5(1), 75–88.
- Hernández i in. 2022 – Hernández K., Muro C., Monroy O., Diaz-Blancas V., Alvarado Y., Diaz M.d.C. 2022. Membrane Water Treatment for Drinking Water Production from an Industrial Effluent Used in the Manufacturing of Food Additives. *Membranes* 12, <https://doi.org/10.3390/membranes12080742>.
- Houcine i in. 1999 – Houcine I., Benjemaa F., Chahbani M.H., Maalej M. 1999. Renewable energy sources for water desalting in Tunisia. *Desalination* 125, 123–132.
- Huang i in. 2018 – Huang A., Seité S., Adar T. 2018. The use of balneotherapy in dermatology. *Clinics in Dermatology* 36 (3), 363–368.
- Ibanez i in. 2018 – Ibanez R., Perez-Gonzalez A., Pinedo J., Gomez P., Urriaga, Inmaculada Ortiz A.M. 2018. Review of direct discharge and recovery of reverse osmosis concentrates. [W:] Bundschuh, Tomaszewska (red.), *Geothermal Water Management. Series; Sustainable Water Developments Resources, Management, Treatment, Efficiency and Reuse*, CRC Press/Balkema, 2018.
- IPCC 2022 – IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) 2022. *Climate Change 2022: Impacts, Adaptation, and Vulnerability. Contribution of Working Group II to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [H.-O. Pörtner, D. C. Roberts, M. Tignor, E.S. Poloczanska, K. Mintenbeck, A. Alegria, M. Craig, S. Langsdorf, S. Löschke, V. Möller, A. Okem, B. Rama (eds.)]. Cambridge, UK/New York, Cambridge University Press. www.ipcc.ch/report/ar6/wg2/.
- Jarma i in. 2021 – Jarma Y.A., Karaoğlu A., Tekin O., Baba A., Ökten H.E., Tomaszewska B., Bostancı K., Arda M., Kabay N. 2021. Assessment of different nanofiltration and reverse osmosis membranes for simultaneous removal of arsenic and boron from spent geothermal water. *Journal of Hazardous Materials* 405, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124129>.
- Jarma i in. 2022a – Jarma Y.A., Karaoğlu A., Senan I.R.A., Meriç M.K., Kukul Y.S., Özçakal E., Barlas N.T., Çakıcı H., Baba A., Kabay N. 2022. Utilization of membrane separation processes for reclamation and reuse of geothermal water in agricultural irrigation of tomato plants-pilot membrane tests and economic analysis. *Desalination* 528, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2022.115608>.
- Jarma i in. 2022b – Jarma Y.A., Karaoğlu A., Senan I.R.A., Baba A., Kabay N. 2022. Brine minimization in desalination of the geothermal reinjection fluid by pressure-driven membrane separation processes. *Desalination* 535, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2022.115840>.
- Jarma i in. 2022c – Jarma Y.A., Karaoğlu A., Tekin Ö., Senan L.A., Baba A., Kabay N. 2022. Integrated pressure-driven membrane separation processes for the production of agricultural irrigation water from spent geothermal water. *Desalination* 523.

- Jeppesen i in. 2009 – Jeppesen T., Shu L., Keir G., Jegatheesan V. 2009. Metal recovery from reverse osmosis concentrate. *Journal of Cleaner Production* 17, 703–707.
- Jiang i in. 2014 – Jiang C., Wang Y., Zhang Z., Xu T. 2014. Electrodialysis of concentrated brine from RO plant to produce coarse salt and freshwater. *Journal of Membrane Science* 450, 323–330.
- Jones i in. 2019 – Jones E., Qadir M., van Vliet M.T.H., Smakhtin V., Kang S. 2019. The state of desalination and brine production: a global outlook. *Science of The Total Environment* 657, 1343–1356.
- Joo S.H., Tansel B. 2015. Novel technologies for reverse osmosis concentrate treatment: A review. *Journal of Environmental Management* 150, 322–335.
- Kabay i in. 2008 – Kabay N., Bryjak M., Schlosser S., Kitis M., Avlonitis S., Matejka Z., Al-Mutaz I., Yuksel M. 2008. Adsorption-membrane filtration (AMF) hybrid process for boron removal from seawater: an overview. *Desalination* 223, 38–28.
- Kabay i in. 2010 – Kabay N., Guler E., Bryjak M. 2010. Boron in seawater and methods for its separation – A review. *Desalination* 261, 212–217.
- Kabay i in. 2013 – Kabay N., Köseoğlu P., Yavuz E., Yüksel U., Yüksel M. 2013. An innovative integrated system for boron removal from geothermal water using RO process and ion exchange-ultrafiltration hybrid method. *Desalination* 316, 1–7.
- Kaczmarczyk i in. 2022 – Kaczmarczyk M., Tomaszewska B., Bujakowski W. 2022. Innovative desalination of geothermal wastewater supported by electricity generated from low-enthalpy geothermal resources. *Desalination* 524, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2021.115450>.
- Kaczmarek J., Smętkiewicz K. 2013. Potencjał wykorzystania wód termalnych na przykładzie uzdrowiska Uniejów, *Zeszyty Naukowe. Ciepłne Maszyny Przepływowe – Turbomachiny/Politechnika Łódzka*, nr 143, 73–83.
- Kapuściński i in. 1997 – Kapuściński J., Bentkowski A., Biernat H., Bujakowski W., Graczyk S. 1997. Dokumentacja hydrogeologiczna zasobów eksploatacyjnych ujęcia wód termalnych z utworów kredy dolnej dla potrzeb miasta Mszczonowa woj. skierniewickie. POLGEOL Zakład w Warszawie, PAN Centrum Podstawowych Problemów Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią w Krakowie, Warszawa–Kraków 1997.
- Karagülle M., Karagülle M.Z. 2015. Effectiveness of balneotherapy and spa therapy for the treatment of chronic low back pain: a review on latest evidence. *Clinical Rheumatology* 34(2), 207–214.
- Karta produktu A1 – <https://www.worldofchemicals.com/chemicals/chemical-properties/hydrex-4101.html> [dostęp: 09.2021].
- Karta produktu A. [Online:] <https://vatech.com.vn/Chemical/Hydrex%204102E.pdf> [dostęp: 09.2021].
- Karta produktu A3. [Online:] <https://www.worldofchemicals.com/chemicals/chemical-properties/hydrex-4104.html> [dostęp: 09.2021].
- Karta produktu A4. [Online:] <https://www.worldofchemicals.com/chemicals/chemical-properties/hydrex-4109.html> [dostęp: 09.2021].
- Karta produktu A5. [Online:] <https://www.link-chemie.com/de/produkte/wasseraufbereitung/chemkomplex-520-asc.html> [dostęp: 09.2021].
- Karta produktu AG. [Online:] AG membrane GE Power, Water & Process Technologies (<http://www.bmpatel.com/GE-Filters-&-Membrane.pdf>) [dostęp: 05.2024].
- Karta produktu BW30FR – DOW FILMTEC BW30FR-400 High Productivity Fouling Resistant RO Element – Product Information (Form No. 609-00391-0910. [Online:] <https://www.lenntech.com/Data-sheets/Dow-Filmtec-BW30FR-400.pdf>) [dostęp: 05.2024].

- Karta produktu BW30HRi – DOW FILMTEC BW30HR-440i High Productivity, High Rejection Brackish Water RO Element with iLEC™ Technology (Form No. 609-02171-0512. [Online:] <http://www.lenntech.com/Data-sheets/Dow-Filmtec-BW30HR-440i.pdf>) [dostęp: 05.2024].
- Karta produktu BWHR – LEWABRANE®RO B400 HR membrane. Lanxess deutschland gmbH BU LPT. [Online:] http://lewabrane.com/uploads/tx_lxsmatrix/56922478-eng.pdf [dostęp: 10.2022].
- Karta produktu NF270 – DOW FILMTEC NF270 Nanofiltration Element for Commercial System – Product Information (Form No. 609-00519-1206. [Online:] <https://www.lenntech.com/Data-sheets/Dow-Filmtec-NF270-4040.pdf>) [dostęp: 05.2024].
- Karta produktu NF90 – DOW FILMTEC NF90 Nanofiltration High Productivity Element– Product Information (Form No. 609-00378-1206. [Online:] <https://www.lenntech.com/Data-sheets/Dow-Filmtec-NF90-400.pdf>) [dostęp: 05.2024].
- Kaya i in. 2015 – Kaya C., Sert G., Kabay M., Arda M., Yüksel M., Egemen Ö. 2015. Pre-treatment with nanofiltration (NF) in seawater desalination – Preliminary integrated membrane tests in Urla, Turkey. *Desalination* 369, 10–17.
- Kępińska B. 1997. Model geologiczno-geotermalny niecki podhalańskiej. *Studia, Rozprawy, Monografie* 48. Kraków: CPPGSMiE PAN.
- Kępińska B. 2001. Warunki hydrotermalne i termiczne podhalańskiego systemu geotermalnego w rejonie otworu Biały Dunejec PAN-1. *Studia, Rozprawy, Monografie* 93. Kraków: IGSMiE PAN.
- Kępińska B. 2006. Warunki termiczne i hydrotermalne podhalańskiego systemu geotermalnego. *Studia, Rozprawy, Monografie* 135, Kraków IGSMiE PAN.
- Kępińska B., Bujakowski W. (red.) i in. 2011. Wytyczne projektowe poprawy chłonności skał zbiornikowych w związku z zatłaczaniem wód termalnych w polskich zakładach geotermalnych. ISBN 978-83-88519-99-4, Kraków: Wydawnictwo RJB.
- Kępińska B. 2021. Wykorzystanie energii geotermalnej w Polsce w latach 2019–2021. *Przegląd Geologiczny* 69/9, 559–565.
- Kępińska B., Hajto M. 2023. Przegląd wykorzystania energii geotermalnej w Polsce w latach 2022–2023. *Książka rozszerzonych abstraktów. VIII Ogólnopolski Kongres Geotermalny*, Kraków, 15–18.
- Khalil i in. 2022 – Khalil A., Mohammed S., Hashaikheh R., Hilal N. 2022. Lithium recovery from brine: Recent developments and challenges. *Desalination* 528, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2022.115611>.
- Kielczawa B. 2018. Balneological use of geothermal springs in selected regions of the world. [W:] *Bundschuh J., Tomaszewska B. (red.), Geothermal Water Management. Series; Sustainable Water Developments Resources, Management, Treatment, Efficiency and Reuse*, CRC Press/Balkema, 2018.
- Kijański i in. 2013 – Kijański M., Bandura-Zalska B., Dydo P., Turek M. 2013. The concept of a system for electro-dialytic boron removal into alkaline concentrate. *Desalination* 310, 75–80.
- Kim D.H. 2011. A review of desalting process techniques and economic analysis of the recovery of salts from retentates. *Desalination* 270, 1–8.
- Kim i in. 2017 – Kim J., Kwon H., Lee S., Lee S., Hong S. 2017. Membrane distillation (MD) integrated with crystallization (MDC) for shale gas produced water (SGPW) treatment. *Desalination* 403, 172–178.
- Kim i in. 2018 – Kim J.E., Phuntsho S., Chekli L., Choi Y.J., Shon H.K. 2018. Environmental and economic assessment of hybrid FO-RO/NF system with selected inorganic draw solutes for the treatment of mine impaired water. *Desalination* 42, 96–104.
- Kochański W. 2002. *Balneologia i hydroterapia*. Wrocław: AWF.

- Korus i in. 1999 – Korus I., Bodzek M., Loska K. 1999. Removal of zinc and nickel ions from aqueous solutions by means of the hybrid complexation – ultrafiltration process. *Separation and Purification Technology* 17, 111–116.
- Korus i in. 2018 – Korus I., Dawczak P., Kępska E. 2018. Competitive separation of heavy metals from binary solutions by polymer-enhanced ultrafiltration. *Desalination and Water Treatment* 117, 108–117.
- Korus i in. 2020 – Korus I., Bobik M., Bąk K. 2020. Influence of ionic environment on the process of adsorption of heavy metal ions on magnetic iron oxides. *Desalination and Water Treatment* 186, 224–233.
- Kurek i in. 2019 – Kurek K., Operacz A., Bugajski P., Młyński D., Wałęga A., Pawelek J. 2019. Prediction of the stability of chemical composition of therapeutic groundwater. *Water* 12, 103.
- Langelier W.F. 1936. The analytical control of anti-corrosion water treatment. *Journal – American Water Works Association* 28, 1500–1521.
- Lenntech 2022 – Lenntech: Water Treatment Solutions. [Online:] <https://www.lenntech.com/calculators/calculators.htm> [dostęp: 10.2022].
- Lin S., Elimelech M. 2017. Kinetic and energetics trade-off in reverse osmosis desalination with different configurations. *Desalination* 401, 42–52.
- Lin i in. 2017 – Lin L., Xu X., Papelis C., Xu P. 2017. Innovative use of drinking water treatment solids for heavy metals removal from desalination concentrate: synergistic effect of salts and natural organic matter. *Chemical Engineering Research and Design* 120, 231–239.
- Lindal B. 1973. *Industrial and other Application of Geothermal Energy*. W: Armstead, H.C.H., Geothermal Energy, UNESCO, Paris, 135–148.
- Liu i in. 2016 – Liu J., Yuan J., Ji Z., Wang B., Hao Y., Guo X. 2016. Concentrating brine from seawater desalination process by nanofiltration-electrodialysis integrated membrane technology. *Desalination* 390, 53–61.
- Liu i in. 2021 – Liu J., Martin P.F., McGrail B.P. 2021. Rare-earth element extraction from geothermal brine using magnetic core-shell nanoparticles-techno-economic analysis. *Geothermics* 89, <https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2020.101938>.
- Llenas i in. 2011 – Llenas L., Martinez-Llado X., Yaroshchuk A., Rovira M., de Pablo J. 2011. Nanofiltration as pretreatment for scale prevention in seawater reverse osmosis. *Desalination and Water Treatment* 36, 310–318.
- Llenas i in. 2013 – Llenas L., Ribera G., Martnez-Llado X., Rovira M., de Pablo J. 2013. Selection of nanofiltration membranes as pretreatment for scaling prevention in SWRO using real seawater. *Desalination and Water Treatment* 51, 930–935.
- Lu K.G., Huang H. 2019. Dependence of initial silica scaling on the surface physicochemical properties of reverse osmosis membranes during bench-scale brackish water desalination. *Water Research* 150, 358–367.
- Lu i in. 2022 – Lu P., Zhang G., Apps J., Zhu Ch. 2022. Comparison of thermodynamic data files for PHREEQC. *Earth-Science Reviews* 225, <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2021.103888>.
- Lundaev i in. 2022 – Lundaev V., Solomon A.A., Caldera U., Breyer C. 2022. Material extraction potential of desalination brines: A technical and economic evaluation of brines as a possible new material source. *Minerals Engineering* 185, <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107652>.
- Macedonio i in. 2013 – Macedonio F., Quist-Jensen C.A., Al-Harbi O., Alromaih H., Al-Jilil S.A., Al Shabouna F., Drioli E. 2013. Thermodynamic modeling of brine and its use in membrane crystallizer. *Desalination* 323, 83–92.

- Matin i in. 2019 – Matin A., Rahman F, Shafi H.Z., Zubair S.M. 2019. Scaling of reverse osmosis membranes used in water desalination: phenomena, impact, and control; future directions. *Desalination* 455, 135–157.
- Martinetti i in. 2009 – Martinetti C.R., Childress A.E., Cath T.Y. 2009. High recovery of concentrated RO brines using forward osmosis and membrane distillation. *Journal of Membrane Science* 331, 31–39.
- Matz i in. 2003 – Matz H., Orion E., Wolf R. 2003. Balneotherapy in dermatology. *Dermatologic Therapy* 16, 132–140.
- Ma'or i in. 2015 – Ma'or Z., Halicz L., Portugal-Cohen M., Russo M.Z., Robino, F., Vanhaecke T., Rogiers V. 2015. Safety evaluation of traces of nickel and chrome in cosmetics: the case of Dead Sea mud. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 73(3), 797–801.
- Metody Standardowe 2012 – Standard Methods for the Examination Water and Wastewater 21st edition. 2012 (Editors: Clocerri L. S., Greenberg A. E., Eaton A. D.). American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environmental Federation.
- Mielczarek i in. 2014 – Mielczarek K., Bohdziewicz J., Włodarczyk-Makuła M., Smol M. 2014. Comparison of post-process coke wastewater treatment effectiveness in integrated and hybrid systems that combine coagulation, ultrafiltration, and reverse osmosis. *Desalination and Water Treatment* 52 (19–21), 3879–3888.
- Missimer T.M., Maliva R.G. 2018. Environmental issues in seawater reverse osmosis desalination: Intakes and outfalls. *Desalination* 434, 198–215.
- Mitrouli i in. 2016 – Mitrouli S.T., Kostoglou M., Karabelas A.J. 2016. Calcium carbonate scaling of desalination membranes: Assessment of scaling parameters from dead-end filtration experiments. *Journal of Membrane Science* 510, 293–305.
- Mohammad i in. 2015 – Mohammad A.W., Teow Y.H., Ang W.L., Chung Y.T., Oatley-Radcliffe D.L., Hilal N. 2015. Nanofiltration membrane review: Recent advances and future prospects. *Desalination* 356, 226–254.
- Mohammadesmaeili i in. 2010 – Mohammadesmaeili F., Badr M.K., Abbaszadegan M., Fox P. 2010. Mineral recovery from inland reverse osmosis concentrate using isothermal evaporation. *Water Research* 44, 6021–6030.
- Morillo i in. 2014 – Morillo J., Usero J., Rosado D., El Bakouri H., Rianza A., Bernaola F.J. 2014. Comparative study of brine management technologies for desalination plants. *Desalination* 336, 32–49.
- Mousavi S.S., Kargari A. 2022. Water recovery from reverse osmosis concentrate by commercial nanofiltration membranes: A comparative study. *Desalination* 528, [https://doi.org/10.1016/j-desal.2022.115619](https://doi.org/10.1016/j.desal.2022.115619).
- Mroczek i in. 2019 – Mroczek E.K., Graham D., Bacon L. 2019. Removal of arsenic and silica from geothermal fluid by electrocoagulation. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 7(4), <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103232>.
- Narębska A. red. 1997. *Membrany i membranowe techniki rozdzielania*. Toruń: Wydawnictwo Uniwersytetu Mikołaja Kopernika.
- Nasermoaddeli A., Kagamimori S. 2005. Balneotherapy in medicine: A review. *Environmental Health and Preventive Medicine* 10 (4), 171–179.
- Nihill i in. 2018 – Nihill J., Date A., Lappas P., Velardo J. 2018. Investigating the prospects of water desalination using a thermal water pump coupled with reverse osmosis membrane. *Desalination* 445, 256–265.
- NIZP PZH 2015 – Narodowy Instytut Zdrowia Publicznego Państwowy Zakład Higieny w Warszawie, Ekspertyza wykonana na rzecz Geotermii Mazowieckiej SA (niepublikowane).

- Norma DIN EN 15040 – DIN EN 15040 Chemicals used for treatment of water intended for human consumption – Antiscalants for membranes – Phosphonic acids and salts (<https://www.en-standard.eu/din-en-15040-chemicals-used-for-treatment-of-water-intended-for-human-consumption-antiscalants-for-membranes-phosphonic-acids-and-salts/>).
- Öner i in. 2011 – Öner Ş. G., Kabay N., Güler E., Kitiş M., Yüksel M., 2011. A comparative study for the removal of boron and silica from geothermal water by cross-flow flat sheet reverse osmosis method. *Desalination* 283, 10–15.
- Ozbey-Unal i in. 2020 – Ozbey-Unal B., Gezmiş-Yavuz E., Eryildiz B., Koseoglu-Imer D.Y., Keskinler B., Koyuncu I. 2020. Boron removal from geothermal water by nanofiber-based membrane distillation membranes with significantly improved surface hydrophobicity. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 8(5), <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104113>.
- Pająk i in. 2020 – Pająk L., Tomaszewska B., Bujakowski W., Bielec B., Dendys M., 2020. Review of the Low-Enthalpy Lower Cretaceous Geothermal Energy Resources in Poland as an Environmentally Friendly Source of Heat for Urban District Heating Systems. *Energies* 13(6), <https://doi.org/10.3390/en13061302>.
- Park i in. 2014 – Park M.J., Nisola G.M., Beltran A.B., Torrejos R.E.C., Seo J.G., Lee S.-P., Kim H., Chung W.-J. 2014. Recyclable composite nanofiber adsorbent for Li⁺ recovery from seawater desalination retentate. *Chemical Engineering Journal* 254, 73–81, <https://doi.org/10.1016/j.ccej.2014.05.095>.
- Parkhurst i in. 1980 – Parkhurst, D.L., Thorstenson, D.C., Plummer, L.N. 1980. PHREEQ--A Computer Program for Geochemical Calculations. Water-Resources Investigations Report. U.S. Geological Survey, Water Resources Division.
- 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 97-4259.
- Parkhurst D.L., Appelo C.A.J. 2013. Description of input and examples for PHREEQC version 3 – a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimension transport and inverse geochemical calculations: U.S Geological Survey, Denver, Colorado.
- Peng i in. 2018 – Peng W., Maleki A., Rosen M.A., Azarikhah P. 2018. Optimization of a hybrid system for solar-wind-based water desalination by reverse osmosis: comparison of approaches. *Desalination* 442, 16–31, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2018.03.021>.
- Perez-Gonzalez i in. 2012 – Perez-Gonzalez A., Urtiaga A.M., Ibanez R., Ortiz I. 2012. State of the art and review on the treatment technologies of water reverse osmosis concentrates. *Water Research* 46, 267–283, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.10.046>.
- Pramanik i in. 2017 – Pramanik B.K., Gao Y., Fan L., Roddick F.A., Liu Z. 2017. Antiscalting effect of polyaspartic acid and its derivative for RO membranes used for saline wastewater and brackish water desalination. *Desalination* 404, 224–229, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2016.11.019>.
- Prisyazhniuk V.A. 2007. Prognosticating scale-forming properties of water. *Applied Thermal Engineering* 27(8–9), 1637–1641, <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2005.12.004>.
- Przybylska E. 2008. Dodatek nr 1 do projektu zagospodarowania złoża wód termalnych z utworów kredy dolnej rejonu Uniejowa. Warszawa: Przedsiębiorstwo Geologiczne POLGEOL S.A.
- PZH 2017 – Ocena właściwości biochemicznych koncentratów pozyskanych w wyniku uzdatniania wód geotermalnych w aspekcie możliwości ich wykorzystania do celów kosmetycznych lub profilak-

- tycznych. Narodowy Instytut Zdrowia Publicznego. Państwowy Zakład Higieny. Zakład Tworzyw Uzdrawiskowych w Poznaniu (niepublikowane).
- Rajca i in. 2017 – Rajca M., Bodzek M., Tomaszewska B., Tyszer M., Kmiecik E., Wątor K. 2017. Prevention of scaling during the desalination of geothermal water by means of nanofiltration. *Desalination and Water Treatment* 73, 198–207, <https://doi.org/10.5004/dwt.2017.20557>.
- Rautenbach R. 1996. *Procesy membranowe*, Warszawa: Wydawnictwa Naukowo-Techniczne.
- Reig i in. 2014 – Reig M., Casas S., Aladjem C., Valderrama C., Gibert O., Valero F., Centeno C.M., Larrotcha E., Cortina J.L. 2014. Concentration of NaCl from seawater reverse osmosis brines for the chlor-alkali industry by electrodialysis. *Desalination* 342, 107–117, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2013.12.021>.
- REPowerEU 2023. [Online:] <https://www.consilium.europa.eu/pl/press/press-releases/2023/02/21/eu-recovery-plan-council-adopts-repowerEU/> [dostęp: 06.2023].
- Rioyo i in. 2018 – 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* 439, 168–178, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2018.04.020>.
- Ryznar J.W. 1944. New index for determining the amount of calcium carbonate scale formed by water. *Journal of American Water Works Association* 36, 472–486, <https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.1944.tb20016.x>.
- Sadhukhan i in. 1999 – 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, 1–29.
- Sarker i in. 2022 – Sarker N.R., Cherukupally P., Gourevich I., Wilbur J., Jons S.D., Bilton A.M. 2022. Multi-scale visualization of incipient CaCO₃ scaling on the polyamide layer of reverse osmosis membranes. *Desalination* 539, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2022.115956>.
- Satora i in. 2010 – Satora S., Chmielowski K., Wałęga A. 2010. Balneologiczne wykorzystanie wód podziemnych w wybranych rejonach polski południowej. *Acta Scientiarum Polonorum Formatio Circumiectus* 9, 43–53.
- Schausberger i in. 2009 – Schausberger P., Mustafa G.M., Leslie G., Friedl A. 2009. Scaling prediction based on thermodynamic equilibrium calculation — scopes and limitations. *Desalination* 244(1–3), 31–47, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.04.034>.
- Schafer i in. 2006 – Schafer A.I., Fane A.G., Waite T.D. 2006. *Nanofiltration Principles and Applications*. Elsevier Publications, UK 2006.
- Schaep J., Vandecasteele C. 2001. Evaluating the charge of nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science* 188(1), 129–136, [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(01\)00368-4](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(01)00368-4).
- Shanmuganathan i in. 2016 – Shanmuganathan S., Johir M.A.H., Listowski A., Vigneswaran S., Kandasamy J. 2016. Sustainable processes for treatment of waste water reverse osmosis concentrate to achieve zero waste discharge: A detailed study in water reclamation plant. *Procedia Environmental Sciences* 35, 930–937, <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2016.07.076>.
- Siekierka i in. 2018a – Siekierka A., Kmiecik E., Tomaszewska B., Wątor K., Bryjak M. 2018. The evaluation of the effectiveness of lithium separation by hybrid capacitive deionization from geothermal water with the uncertainty measurement application. *Desalination and Water Treatment* 128, 259–264, <https://doi.org/10.5004/dwt.2018.22870>.

- Siekierka i in. 2018b – Siekierka A., Tomaszewska B., Bryjak M. 2018. Lithium capturing from geothermal water by hybrid capacitive deionization. *Desalination* 436, 8–14, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2018.02.003>.
- Shirazi i in. 2010 – Shirazi S., Lin C.-J., Chen D. 2010. Inorganic fouling of pressure-driven membrane processes – A critical review. *Desalination* 250, 236–248, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.02.056>.
- Smith i in. 2017 – Smith Y.R., Kumar P., McLennan J.D. 2017. On the extraction of rare earth elements from geothermal brines. *Resources* 6, <https://doi.org/10.3390/resources6030039>.
- Smol i in. 2014 – Smol M., Włodarczyk-Makuła M., Bohdziewicz J., Mielczarek K., Wólka D. 2014. Zastosowanie koagulacji oraz odwróconej osmozy do usuwania zanieczyszczeń ze ścieków przemysłowych. W: Traczewska T.M., Kaźmierczak B. red. 2014. *Interdyscyplinarne zagadnienia w inżynierii i ochronie środowiska*. Wrocław: Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej.
- Smol i in. 2015 – Smol M., Włodarczyk-Makuła M., Bohdziewicz J., Mielczarek K., Wólka D. 2015. Usuwanie rakotwórczych WWA ze ścieków przemysłowych w układzie zintegrowanym: koagulacja i odwrócona osmoza. *Instal* 3, 58–62.
- Smol i in. 2018 – Smol M., Wólka D., Włodarczyk-Makuła M. 2018. Influence of integrated membrane treatment on the phytotoxicity of wastewater from the coke industry. *Water, Air and Soil Pollution* 229, <https://doi.org/10.1007/s11270-018-3794-1>.
- Song i in. 2012 – Song Y., Su B., Gao X., Gao C. 2012. The performance of polyamide nanofiltration membrane for long-term operation in an integrated membrane seawater pretreatment system. *Desalination* 296, 30–36, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.03.024>.
- Song i in. 2013 – Song Y., Gao X., Gao C. 2013. Evaluation of scaling potential in a pilot-scale NF–SWRO integrated seawater desalination system. *Journal of Membrane Science* 443, 201–209, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.04.048>.
- Strathmann i in. 2006 – Strathmann H., Giorno L., Drioli E., *An Introduction to Membrane Science and Technology*. Rzym: Institute on Membrane Technology.
- Subramani A., Jacangelo J.G. 2014. Treatment technologies for reverse osmosis concentrate volume minimalization. *Separation and Purification Technology* 122, 472–489, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.12.004>.
- Sutijan i in. 2023 – Sutijan S., Darma S.A., Hananto C.M., Sujoto V.S.H., Anggara F., Jenie S.N.A., Astuti W., Mufakhir F.R., Virdian S., Utama A.P., Petrus H.T.B.M. 2023. Lithium Separation from Geothermal Brine to Develop Critical Energy Resources Using High-Pressure Nanofiltration Technology: Characterization and Optimization. *Membranes* 13, <https://doi.org/10.3390/membranes13010086>.
- Sweity i in. 2013 – Sweity A., Oren Y., Ronen Z., Herzberg M. 2013. The influence of antiscalants on biofouling of RO membranes in seawater desalination. *Water Research* 47, 3389–3398, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.03.042>.
- Tagliabue i in. 2014 – Tagliabue M., Reverberi A.P., Bagatin R. 2014. Boron removal from water: needs, challenges and perspectives. *Journal of Cleaner Production* 77, 56–64, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.11.040>.
- Tang i in. 2017 – Tang S.C.N., Birnhack L., Nativ P., Lahav O. 2017. Highly-selective separation of divalent ions from sweater and sweater RO retentate. *Separation and Purification Technology* 175, 460–468, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.10.030>.

- Taylor J.S., Jacobs E.P. 1996. Reverse osmosis and nanofiltration [W:] Water Treatment Membrane processes. New York-San Francisco-Washington: McGraw-Hill.
- Tenti i in. 2015 – Tenti S., Cheleschi S., Galeazzi M., Fioravanti A. 2015. Spa therapy: can be a valid option for treating knee osteoarthritis? *International Journal of Biometeorology* 59, 1133–1143, <https://doi.org/10.1007/s00484-014-0913-6>.
- Tomasini i in. 2019 – Tomasini H.R., Hacifazlioglu M.C., Kabay N., Bertin L., Pek T.O., Yuksel M. 2019. Concentrate management for integrated MBR-RO process for wastewater reclamation and reuse-preliminary tests. *Journal of Water Process Engineering* 29, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2019.05.011>.
- Tomaszewska B. 2008. The prognosis of scaling phenomena in geothermal system using the geochemical modeling methods. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management* 24(2/3), 399–407.
- Tomaszewska B. 2009. Uzdatanianie wód termalnych ujętych otworem Bańska IG-1 do celów pitnych jako jeden z kierunków ich kompleksowego wykorzystania. *Technika poszukiwań Geologicznych, Geotermia, Zrównoważony Rozwój* 2, 21–28.
- Tomaszewska B. 2010. Bor w wodach podziemnych i odciekach składowiskowych. *Technika poszukiwań Geologicznych, Geotermia, Zrównoważony Rozwój* 1–2, 161–171.
- Tomaszewska, B. 2011a. The use of ultrafiltration and reverse osmosis in the desalination of low mineralized geothermal waters. *Archives of Environmental Protection* 37/3, 63–77.
- Tomaszewska B. 2011b. Utylizacja wód termalnych, korozja i skaling. Wstępne wyniki realizacji projektu badawczo-rozwojowego. *Technika Poszukiwań Geologicznych, Geotermia, Zrównoważony Rozwój* 1–2/2011, 403–412.
- Tomaszewska B. 2011c. Wytrącanie wtórnych substancji mineralnych w systemach geotermalnych. [W:] Kępińska B., Bujakowski W. (red.) i in. 2011, *Wytyczne projektowe poprawy chłonności skał zbiornikowych w związku z zatłaczaniem wód termalnych w polskich zakładach geotermalnych*. Kraków: Wydawnictwo RJB.
- Tomaszewska B. 2012. Efektywność odsalania wód termalnych w zintegrowanym procesie ultrafiltracji i odwróconej osmozy. [W:] Konieczny K., Korus I. red., *Membrany i procesy membranowe w ochronie Środowiska. Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk* 95(1), 247–255.
- Tomaszewska B. 2014. Ocena możliwości efektywnego wykorzystania schłodzonych wód termalnych. Kraków: IGSMiE PAN.
- Tomaszewska B. 2015a. Pozyskanie wód pitnych oraz cieczy i substancji balneologicznych w procesie uzdatniania schłodzonych wód termalnych – cele i założenia projektu. *Przegląd Geologiczny* 63(10/2), 1111–1114.
- Tomaszewska B. 2015b. Warunki hydrogeotermalne w regionie Mszczonowa. *Technika Poszukiwań Geologicznych, Geotermia, Zrównoważony Rozwój* 54(1), 81–94.
- Tomaszewska B. 2018. New approach to the utilisation of concentrates obtained during geothermal water desalination. *Desalination and Water Treatment* 128, 407–413, <https://doi.org/10.5004/dwt.2018.23209>.
- 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, 99–106, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.05.029>.
- 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, 107–114, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2013.01.030>.

- Tomaszewska B., Bodzek M. 2013c. The removal of radionuclides during desalination of geothermal waters containing boron using the BWRO system. *Desalination* 309, 284–290, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.10.027>.
- Tomaszewska B., Dendys M. 2018. Zero-waste initiatives – waste geothermal water as a source of medicinal raw material and drinking water. *Desalination and Water Treatment* 112, 12–18, <https://doi.org/10.5004/dwt.2018.22216>.
- Tomaszewska B., Hołojuch G. 2011. The pilot of geothermal water desalination installation in Poland. *Geology, Geophysics and Environment* 37(2), 313.
- Tomaszewska B., Pająk L. 2012. Geothermal water resources management – economic aspects of their treatment. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management* 28(4), 59–70.
- Tomaszewska B., Szczepański A. 2014. Possibilities for the efficient utilization of spent geothermal waters. *Environmental Science and Pollution Research* 21, 11409–11417, <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3076-4>.
- Tomaszewska B., Tyszer M. 2017. Assessment of the influence of temperature and pressure on the prediction of the precipitation of minerals during desalination process. *Desalination* 424, 102–109, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.10.003>.
- Tomaszewska i in. 2014 – Tomaszewska B., Pająk L., Bodzek M. 2014. Application of a hybrid UF-RO process to geothermal water desalination. Concentrate disposal and cost analysis. *Archives of Environmental Protection* 40(3), 137–151, <https://doi.org/10.2478/aep-2014-0033>.
- Tomaszewska i in. 2016a – 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(2), 169–178.
- Tomaszewska i in. 2016b – 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, 103–110.
- Tomaszewska i in. 2016c – Tomaszewska B., Bodzek M., Kmiecik E. 2016. Boron removal from geothermal water using DOW chemical high separation BWRO membrane. *Desalination and Water Treatment* 57, 27477–27484, <https://doi.org/10.1080/19443994.2016.1176962>.
- Tomaszewska i in. 2016d – Tomaszewska B., Rajca M., Kmiecik E., Bodzek M., Bujakowski W., Wątor K., Tyszer M. 2016dc. The influence of selected factors on the effectiveness of pre-treatment of geothermal water during the nanofiltration process. *Desalination* 406, 74–82, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2016.07.007>.
- Tomaszewska i in. 2017a – Tomaszewska B., Bodzek M., Rajca M., Tyszer M. 2017a. Geothermal water treatment. Membrane selection for the RO process. *Desalination and Water Treatment* 64, 292–297, <https://doi.org/10.5004/dwt.2017.11399>.
- Tomaszewska i in. 2017b – Tomaszewska B., Rajca M., Kmiecik E., Bodzek M., Bujakowski W., Tyszer M., Wątor K. 2017b. Process of geothermal water treatment by reverse osmosis. The research with anti-scalants. *Desalination and Water Treatment* 73, 1–10, <https://doi.org/10.5004/dwt.2017.20358>.
- Tomaszewska i in. 2017c – Tomaszewska B., Tyszer M., Bodzek M., Rajca M. 2017c. The concept of multivariant use of geothermal water concentrates. *Desalination and Water Treatment* 128, 179–186, <https://doi.org/10.5004/dwt.2018.22632>.
- Tomaszewska i in. 2017d – Tomaszewska B., Pająk L., Hołojuch G. 2017d. Energy and environmental analysis of disposing of concentrate by injecting it back into the deep geological formation. *Desalination and Water Treatment* 69, 316–321, <https://doi.org/10.5004/dwt.2017.0657>.

- Tomaszewska i in. 2018a – Tomaszewska B., Kmieciak E., Wątor K., Tyszer M. 2018. Use of numerical modelling in the prediction of membrane scaling. Reaction between antiscalants and feedwater. *Desalination* 427, 27–34, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.11.004>.
- Tomaszewska i in. 2018b – Tomaszewska B., Tyszer M., Bodzek M., Rajca M. 2018. The concept of multivariant use of geothermal water concentrates. *Desalination and Water Treatment* 128, 179–186, <https://doi.org/10.5004/dwt.2018.22632>.
- Tomaszewska i in. 2018c – 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, 35–44, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.12.032>.
- Tomaszewska i in. 2021 – Tomaszewska B., Akkurt G.G., Kaczmarczyk M., Bujakowski W., Keles N., Jarma Y.A., Baba A., Bryjak M., Kabay N. 2021. Utilization of renewable energy sources in desalination of geothermal water for agriculture. *Desalination* 513, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2021.115151>.
- Tomaszewska red. 2018 – Tomaszewska B. red. 2018. *Pozyskanie wód przeznaczonych do spożycia oraz cieczy i substancji balneologicznych w procesie uzdatniania wód geotermalnych*. Kraków: Wyd. IGSMiE PAN.
- Tyszer M., Tomaszewska B. 2019. Pilot study of the impact of geothermal water RO concentrate volume minimization on the possibility of comprehensive further use. *Desalination and Water Treatment* 157, 250–258, <https://doi.org/10.5004/dwt.2019.23910>.
- Tyszer M., Tomaszewska B. 2021. A detailed analysis of the influence of selected process parameters on the desalination of geothermal water using nanofiltration/reverse osmosis membranes. *Desalination and Water Treatment* 214, 321–337, <https://doi.org/10.5004/dwt.2021.26704>.
- Tyszer i in. 2020 – Tyszer M., Tomaszewska B., Bodzek M. 2020. Comparison of the efficiency of micro-pollutant removal from geothermal water on a laboratory and a semi-industrial scale. *Desalination and Water Treatment* 186, 155–164, <https://doi.org/10.5004/dwt.2020.25466>.
- Tyszer i in. 2021 – Tyszer M., Tomaszewska B., Kabay N. 2021. Desalination of geothermal wastewaters by membrane processes: Strategies for environmentally friendly use of retentate streams. *Desalination* 520, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2021.115330>.
- Tyszer i in. 2022 – Tyszer M., Tomaszewska B., Bodzek M. 2022. Assessment of SW30 membrane for simultaneous removal of selected microelements from high-mineralized water. *Desalination and Water Treatment* 245, 1–8, <https://doi.org/10.5004/dwt.2022.27877>.
- UE 2006 – Rozporządzenie (WE) NR 1907/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 18 grudnia 2006 r. w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów (REACH) i utworzenia Europejskiej Agencji Chemikaliów, zmieniające dyrektywę 1999/45/WE oraz uchylające rozporządzenie Rady (EWG) nr 793/93 i rozporządzenie Komisji (WE) nr 1488/94, jak również dyrektywę Rady 76/769/EWG i dyrektywy Komisji 91/155/EWG, 93/67/EWG, 93/105/WE i 2000/21/WE.
- UE 2009 – Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1223/2009 z dnia 30 listopada 2009 r. dotyczące produktów kosmetycznych.
- UNWWDR 2024a – The United Nations World Water Development Report 2024: water for prosperity and peace; facts, figures and action examples. UNESCO World Water Assessment Programme. Koncagül, Engin, Connor, Richard, Abete, Valentina. <https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000388952>.

- UNWWDR 2024b – The United Nations World Water Development Report 2024: water for prosperity and peace; executive summary. UNESCO World Water Assessment Programme. Connor Richard. <https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000388950>.
- Van der Bruggen B., Vandecasteele C. 2002. Distillation vs. membrane filtration: Overview of process evolutions in seawater desalination. *Desalination* 143, 207–218.
- Varga C. 2010. Problems with classification of spa waters in balneology. *Health* 2, 1260–1263, <https://doi.org/10.4236/health.2010.211187>.
- Vouchkov N. 2018. Energy use for membrane seawater desalination – current status and trends. *Desalination* 431, 2–14, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.10.033>.
- Vrouwenvelder i in. 2000 – Vrouwenvelder J.S., Manolarakis S.A., Veenendaal H.R., van der Kooij D. 2000. Biofouling potential of chemicals used for scale control in RO and NF membranes. *Desalination* 132(1–3), [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(00\)00129-6](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(00)00129-6).
- Weinrich i in. 2013 – Weinrich L., Haas C.N., LeChevallier M.W. 2013. Recent advances in measuring and modeling reverse osmosis membrane fouling in seawater desalination: a review. *Journal of Water Reuse and Desalination* 3, 85–101, <https://doi.org/10.2166/wrd.2013.056>.
- WHO 2011 – World Health Organization, Guidelines for drinking water quality, fourth edition.
- Wiśniewska i in. 2018 – Wiśniewska M., Fijałkowska G., Ostolska I., Franus W., Nosal-Wiercińska A., Tomaszewska B., Gościańska J., Wójcik G. 2018. Investigations of the possibility of lithium acquisition from geothermal water using natural and synthetic zeolites applying poly(acrylic acid). *Journal of Cleaner Production* 195, 821–830, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.05.287>.
- Witczak i in. 2013 – Witczak S., Kania J., Kmieciak E. 2013. Katalog wybranych fizycznych i chemicznych wskaźników zanieczyszczeń wód podziemnych i metod ich oznaczania. Warszawa: Biblioteka Monitoringu Środowiska.
- Xiu i in. 2013 – Xiu P., Capito M., Cath T.Y. 2013. Selective removal of arsenic and monovalent ions from brackish water reverse osmosis concentrate. *Journal of Hazardous Materials* 260, 885–891, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.06.038>.
- Xu i in. 2015 – Xu X., Lin L., Papelis C., Myint M., Cath T.Y., Xu P. 2015. Use of drinking water treatment solids for arsenate removal from desalination concentrate. *Journal of Colloid and Interface Science* 445, 252–261, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.12.090>.
- Zarzycki R. 2010. Wymiana ciepła i ruch masy w inżynierii środowiska. Wyd. II.
- Zdechlik i in. 2015 – Zdechlik R., Tomaszewska B., Dendys M., Pająk L. 2015. Przegląd oprogramowania do numerycznego modelowania procesów środowiskowych w systemach geotermalnych. *Przegląd Geologiczny* 63(10/2), 1150–1154.
- Zhang X., Liu Y. 2021. Reverse osmosis concentrate: An essential link for closing loop of municipal wastewater reclamation towards urban sustainability. *Chemical Engineering Journal* 421(2), <https://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2020.127773>.
- Zhu i in. 2021 – Zhu X., Liu Y., Du F., Han J., Hao G., Li L., Ma Q. 2021. Geothermal direct contact membrane distillation system for purifying brackish water. *Desalination* 500, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114887>.

Efektywne i wielowariantowe wykorzystanie koncentratów wód termalnych pozyskanych w procesach membranowych

Słowa kluczowe

wody termalne, koncentraty, odwrócona osmoza, nanofiltracja, skaling membran

Streszczenie

Celem niniejszej pracy była analiza możliwości efektywnego i wielowariantowego wykorzystania koncentratów wód termalnych, które pozyskano w zoptymalizowanych pod względem technicznym systemach (cross-flow i dead-end) zatężania/odsalania wód z wykorzystaniem procesów nanofiltracji (NF) i odwróconej osmozy (RO). Do badań wytypowano wody z trzech ujęć geotermalnych w Polsce, o zróżnicowanych właściwościach fizykochemicznych. W ramach badań poprzedzających przeprowadzono prognozę skalingu membran metodą modelowania geochemicznego oraz wzorów empirycznych. Przyjęty złożony program badawczy umożliwił dobór kluczowych parametrów procesowych pod kątem wydajności układów zatężania/odsalania z wykorzystaniem systemów dead-end i cross-flow, zrealizowanych w warunkach laboratoryjnych. Wśród parametrów decyzyjnych w procesie optymalizacyjnym uwzględniono: rodzaj procesu membranowego, system filtracji, wartość odzysku permeatu, wartość ciśnienia operacyjnego, temperaturę wody, typ membrany, dodanie antyskalantów oraz właściwości fizykochemiczne nadawy (wody termalnej). Przeprowadzone eksperymenty, a także kolejno analizy wskazują, że koncentraty uzyskane w wyniku zatężania/odsalania wód termalnych z zastosowaniem procesów membranowych mogą być wykorzystane do celów balneoterapeutycznych oraz jako surowce do wytwarzania produktów kosmetycznych.

Effective and versatile use of thermal water concentrates obtained through membrane processes

Keywords

thermal waters, concentrates, reverse osmosis, nanofiltration, membrane scaling

Abstract

The aim of this study was to analyze the potential for effective and multi-variant use of thermal water concentrates obtained in technically optimized (cross-flow and dead-end) water concentration/desalination systems using nanofiltration (NF) and reverse osmosis (RO). Waters with diverse physicochemical properties from three geothermal wells in Poland were selected for the study. Preliminary studies included a prediction of membrane scaling using geochemical modeling and empirical formulas. The adopted, comprehensive research program enabled the selection of key process parameters for the efficiency of concentration/desalination systems using dead-end and cross-flow systems, conducted under laboratory conditions. Decision-making parameters in the optimization process included: membrane process type, filtration system, permeate recovery rate, operating pressure, water temperature, membrane type, antiscalant addition, and the physicochemical properties of the feed (thermal water). The conducted experiments and subsequent analyses indicate that concentrates obtained by concentrating/desalination of thermal waters using membrane processes can potentially be used for balneotherapeutic purposes and as raw materials for the production of cosmetic products.

IGSMiE PAN – Wydawnictwo, Kraków 2025

Nakład 100 egz.

Objętość ark. wyd. 15,0; ark. druk. 21,0 (×8)

Druk i oprawa: TRADIVERS Magdalena Orska, ul. Wł. Reymonta 86, 32-065 Krzeszowice

ISBN 978-83-67606-76-9
eISBN 978-83-67606-77-6