BIULETYN PAŃSTWOWEGO INSTYTUTU GEOLOGICZNEGO 445: 309–316, 2011 R.

KONCEPCJA INSTALACJI ODSALANIA WÓD GEOTERMALNYCH W BAŃSKIEJ NIŻNEJ – MOŻLIWOŚCI ZAGOSPODAROWANIA KONCENTRATU POPROCESOWEGO

CONCEPTION OF THE DESALINATION PLANT AT BAŃSKA NIŻNA – USABILITY OF A POST-PROCESS CONCENTRATE

TOMASZ KOTOWSKI[1], STEFAN SATORA[1]

Abstrakt. W pracy zaprezentowano wstępną analizę możliwości wykorzystania koncentratu poprodukcyjnego uzyskanego w wyniku procesu odsalania wód termalnych. Analizę przeprowadzono, zakładając wykorzystanie części wód eksploatowanych otworem geotermalnym Bańska IG 1 w Bańskiej Niżnej. Obliczono zmianę wskaźników nasycenia dla wybranych minerałów podczas zwiększania stopnia odzysku czystej wody (konwersji). Stwierdzono, że istnieje możliwość wykorzystania koncentratu poprodukcyjnego w celach balneologicznych i/lub rekreacyjnych. Zastosowanie koncentratu może być jednakże uwarunkowane usunięciem nadmiernej ilości jonów boru. Inne warianty wykorzystania koncentratu, jako źródła odzyskiwania boru i/lub strontu w skali przemysłowej, czy jako sól drogową, uznano za nieperspektywiczne.

Słowa kluczowe: odsalanie, wody geotermalne, modelowanie hydogeochemiczne, wody fluorkowe, bor.

Abstract. The preliminary analysis of usability of the post-process concentrate is presented. The post-process concentrate is obtained as a result of desalination of thermal waters exploited by Bańska IG 1 well. The variability of saturation indexes (SI) due to increase of conversion of thermal water to drinking water was calculated. The post-process concentrate may be used in a balneology or a recreation. However, using of the post-process concentrate in balneology/recreation is conditioned by concentration of boron. Others variants of usability of the post-process concentrate e.g.: as an industrial scaled source of boron (with strontium) or road salt are not applicable.

Key words: desalination, thermal waters, hydrogeochemical modeling, fluorine waters, boron.

WPROWADZENIE

Jedną z koncepcji zagospodarowania wód termalnych jest ich wielowariantowe wykorzystanie – na przykład w celu poprawy warunków gospodarowania zasobami wód zwykłych poprzez wykorzystanie odsolonych wód termalnych (Tomaszewska, 2009). Według wspomnianej autorki odsolenie (demineralizacja) wód termalnych realizowana będzie w instalacji odsalania wód termalnych Laboratorium Geotermalnego IGSMiE PAN w Bańskiej Niżnej. Odsalaniu poddana zostanie część wód eksploatowanych otworem geotermalnym Bańska IG 1 w Bańskiej Niżnej. Podstawowym celem procesu będzie uzyskanie wody o niskiej mineralizacji i składzie chemicznym, który umożliwi jej wykorzystanie do celów spożywczych i gospodarczych. Jest to istotne w kontekście deficytowych zasobów wód użytkowanych do celów bytowo/gospodarczych w obszarze, gdzie zlokalizowane są odwierty geotermalne (Bańska IG 1, PGP 1, B. Dunajec PGP 2). Z uwagi na wysoki koszt instalacji odsalania celowe jest także rozważenie możliwości wykorzystania koncentratu powstającego jako produkt uboczny podczas procesu odwróconej osmozy.

[1] Uniwersytet Rolniczy w Krakowie, Katedra Inżynierii Sanitarnej i Gospodarki Wodnej, Al. Mickiewicza 24/28, 30-059 Kraków

CHARAKTERYSTYKA HYDROCHEMICZNA

Typ geochemiczny wody ujmowanej studniami Bańska IG 1 i PGP 1 oraz zatłaczanej studnią chłonną B. Dunajec PGP 2 to głównie Na–Ca–SO_4–Cl–B. Skład chemiczny[2] próbek wody pobranych z tych studni został przedstawiony na wykresie Pipera na figurze 1.

Według Tomaszewskiej (2009) założenia projektowe instalacji odsalania są następujące: instalacja odsalania zasilana będzie schłodzoną na wymiennikach ciepłą wodą surową, o temperaturze około 35°C. Przed procesem odsalania woda surowa zostanie wstępnie oczyszczona i przygotowana do procesu odsalania poprzez: filtrację wstępną (filtr 1000 µm), utlenianie (NaClO), koagulację i ultrafiltrację (węgiel aktywowany). Następnie wstępnie oczyszczona woda poddana zostanie procesowi odsalania w instalacji odwróconej osmozy przy zastosowaniu przemysłowych modułów spiralnych. Produktem ubocznym powstającym w trakcie procesu odsalania wody będzie koncentrat, czyli woda termalna o podwyższonej mineralizacji (podwyższonej w odniesieniu do wody surowej z otworów Banska IG 1 i PGP 1). W niniejszj pracy przyjęto, że w miarę zwiększania stopnia odzysku czystej wody (konwersji) powiększać się będzie stężenie uzyskanego koncentratu – orientacyjnie od około 18 g/dm^3 przy konwersji 75% do około 37 g/dm^3 przy konwersji powyżej 93%. Krzywą teoretyczną ilustrującą szacunkowy wzrost stężenia koncentratu w funkcji wielkości konwersji przedstawia figura 2.

Współczynnik wzrostu stężenia koncentratu określa skumulowany wzrost stężenia koncentratu w odniesieniu do stężenia roztworu pierwotnego (woda surowa).

W przypadku układu dwustopniowego (zastosowane dwa moduły membranowe) wielkość konwersji może przekraczać 80%. W wyniku znaczącego wzrostu stężenia koncentratu w niektórych przypadkach możliwe jest osiągnięcia stanu przesycenia i następnie wytrącanie poszczególnych minerałów.

Obliczając wartości wskaźników nasycenia dla poszczególnych minerałów, założono, że temperatura roztworu nie będzie przekraczać 35°C (ograniczenia technologiczne instalacji odsalania wód termalnych) i nie będzie się znacząco obniżać w trakcie procesu odsalania. Ocena zmian stężenia koncentratu uzyskanego podczas procesu odsalania ma charakter szacunkowy, zatem błąd wynikający z braku uwzględnienia zmian temperatury można uznać za mało istotny, szczególnie w odniesieniu do wysokich stężeń analizowanych składników. Obliczenia realizowano dla „czystych" roztworów wodnych (bez dodatków antyskalantów i koagulantów), zakładając teoretyczną 100% skuteczność procesu odsalania dla wszystkich jonów na poszczególnych stopniach konwersji.

Na figurach 3 i 4 przedstawiono zmienność wartości wskaźnika nasycenia (SI) dla wybranych minerałów wraz ze wzrostem stopnia konwersji (i tym samym stężenia koncentratu). Na wykresach zauważalne jest znaczne nasycenie wody surowej (konwersja 0%) względem kalcytu i częściowo także dolomitu. Wysokie nasycenie wód podziemnych względem tych minerałów wynika głównie z rodzaju matrycy skalnej ośrodka wodonośnego. Głównymi minerałami matrycy skalnej podhalańskiego systemu geotermalnego są

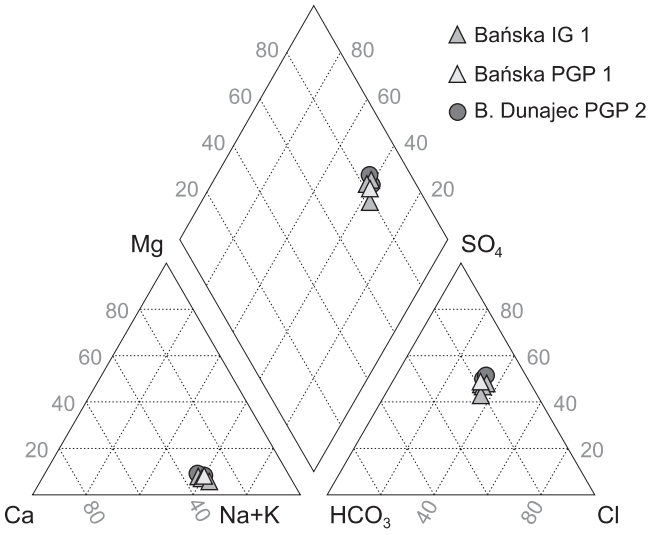

Fig. 1. Skład chemiczny wód z odwiertów Bańska IG 1, PGP 1 i B. Dunajec PGP 2 (n = 7)

The chemical composition of thermal waters from Bańska IG 1, PGP 1 and B. Dunajec PGP 2 wells (n = 7)

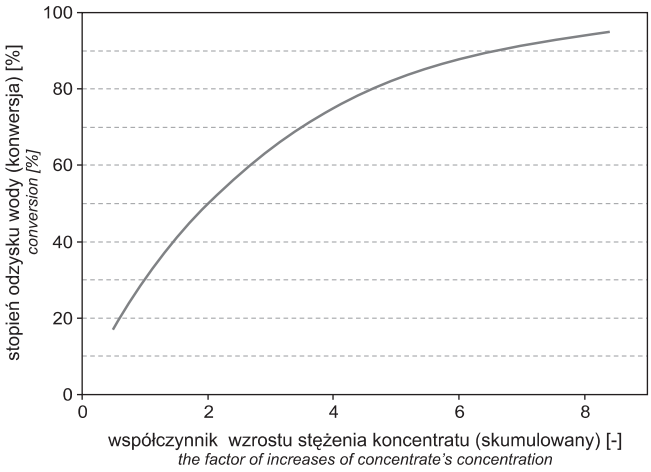

Fig. 2. Zmienność stężenia koncentratu w trakcie konwersji

The variability of concentrate's concentration during conversion

[2] Określony na podstawie wyników archiwalnych analiz chemicznych (wg Jaromin i in., 1992; Sokołowski, 1992; Chowaniec i in., 1997; Barbacki i in., 1998; Witczak, 1999; Kępińska, 2001; 2006)

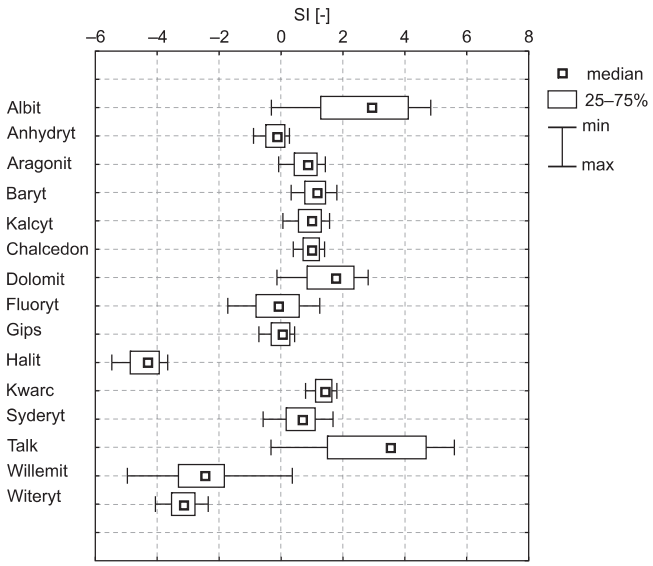

Fig. 3. Zmienność SI dla wybranych minerałów (stopień konwersji od 0 do 93%) (n = 35)

The variability of saturation index (SI) for selected minerals (conversion from 0 to 93%) (n = 35)

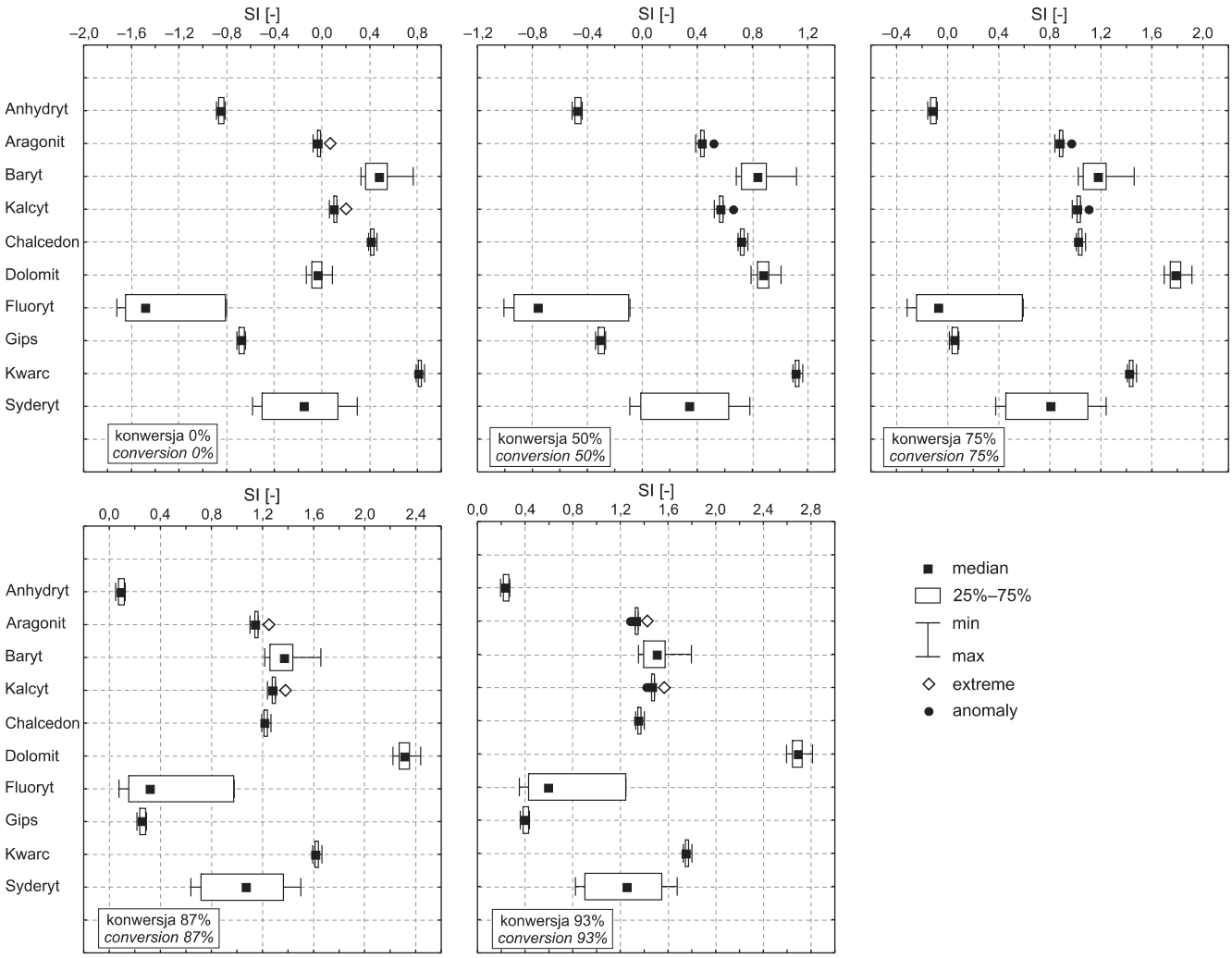

Fig 4. Zmienność wartości SI dla wybranych minerałów na poszczególnych stopniach konwersji (n = 35)

The variability of saturation index (SI) for selected minerals for particular stages of conversion (n = 35)

kalcyt i dolomit (zwykle powyżej 90%). W koncentracie uzyskanym w wyniku konwersji rzędu 50% (fig. 4) możliwe jest wytrącanie z roztworu różnorodnych węglanów (kalcyt, dolomit, aragonit). Warto dodać, że przesycenie roztworu względem danego minerału, np. kalcytu, nie oznacza zawsze natychmiastowego wytrącania tego minerału, gdyż proces ten może nastąpić dopiero po znacznym przekroczeniu stanu równowagi roztworu (Witczak, 1999). Węglany mogą się wytrącać także z wody surowej, obecność wytrąceń aragonitu stwierdzono na powierzchniach wymienników ciepła zakładu geotermalnego w Bańskiej Niżnej (Kępińska, 2006).

Widoczne na wykresie relatywnie wysokie wartości nasycenia wód względem albitu wskazują na możliwość wytrącania (teoretycznie już przy konwersji rzędu 50%) koloidalnych żeli o różnym stosunku krzemionki do tlenku glinu, w zależności od odczynu środowiska.

Wody podhalańskiego systemu geotermalnego zawierają znaczne ilości rozpuszczonej krzemionki. Znajduje to odzwierciedlenie w generalnie wysokich wartościach określonego wskaźnika nasycenia względem kwarcu i chalcedonu (praktycznie niezależnie od stopnia konwersji) i możliwości wytrącania minerałów z grupy SiO_2.

W wodach tych obserwowana jest podwyższona zawartość m.in. jonów F^-, których obecność jest związana z wysładzaniem wód słonych (morskich, sedymentacyjnych) występujących w przeszłości geologicznej w systemie wodonośnym niecki podhalańskiej (Witczak, 1999). Przy konwersji rzędu 75% możliwe jest wytrącanie z roztworu fluorytu.

Znaczne nasycenie wód podhalańskiego systemu geotermalnego względem barytu, pomimo obserwowanych niskich stężeń jonów Ba^{2+}, wynika z bardzo niewielkiej rozpuszczalności tego minerału. Analiza występowania jonów Ba^{2+} względem innych minerałów, np. witerytu, została uznana za niecelową wobec bardzo wysokiej zawartości jonów SO_4^{2-} w badanych próbkach, które w głównej mierze wpływają na zawartość jonów Ba^{2+} w wodach podziemnych.

Widoczne też są bliskie stanu nasycenia lub wskazujące na początek przesycenia roztworu wskaźniki SI wód względem gipsu i anhydrytu, co wskazuje na możliwość wytrącania tych minerałów. Obecność wytrąceń gipsu, podobnie jak wcześniej wspomnianego aragonitu, stwierdzono na powierzchniach wymienników ciepła zakładu geotermalnego w Bańskiej Niżnej (Kępińska, 2006).

Obserwowane są także wysokie wskaźniki nasycenia wód względem syderytu. Możliwe jest wytrącanie tego minerału przy konwersji rzędu 50%. Jednakże analiza występowania jonów żelaza jedynie względem syderytu jest pewnym uproszczeniem. Uzyskany wynik wskazuje na możliwość wytrącania prostych form żelaza dwuwartościowego, jednak jony żelaza często występują w bardzo zróżnicowanych formach nieorganicznych i organicznych. Średnie wartości wskaźnika nasycenia badanych wód określone względem getytu i hematytu są bardzo wysokie (odpowiednio 8,5 i 19), jednak pominięto je w dalszej analizie z uwagi na znikomą zawartość tlenu w badanych próbkach wód. W przypadku zmiany parametrów oksydacyjno-redukujących wody, np. w wyniku natlenienia wody w instalacji odsalania, wytrącanie związków żelaza trójwartościowego jest bardzo prawdopodobne.

Wartości wskaźnika nasycenia wód względem halitu wynoszą średnio od –5,5 (konwersja 0%) do średnio –3,7 (konwersja >90%). Niezależnie od stopnia konwersji roztwór jest wyraźnie niedosycony względem halitu, który nie powinien się wytrącać z koncentratu (fig. 3).

ANALIZA MOŻLIWOŚCI WYKORZYSTANIA WYTWORZONEGO W PROCESIE ODSALANIA KONCENTRATU

Z uwagi na relatywnie wysoką zawartość jonów F^- w wodzie surowej (średnio około 1 mg/dm^3), konwersja rzędu 75% prowadzi do otrzymania koncentratu teoretycznie zawierającego jony fluorkowe w średniej ilości około 4 mg/dm^3, czyli uzyskany koncentrat potencjalnie mógłby znaleźć zastosowanie w celach balneologicznych. Użycie koncentratu w balneologii jest uwarunkowane głównie zawartością jonów F^-, która dla wód leczniczych (wody fluorkowe) powinna wynosić nie mniej niż 2 mg/dm^3 (zgodnie z Rozporządzeniem Rady Ministrów z 14.02.2006 r. (Dz. U. z 2006 r. nr 32 poz. 220 z późn. zm.). Przy konwersji rzędu 75% możliwe jest w niektórych przypadkach wytrącanie fluorytu (fig. 4), co może spowodować obniżenie stężenia pierwiastków biofilnych poniżej 2 mg/dm^3 i tym samym utratę właściwości leczniczych tych wód w świetle obowiązujących przepisów prawnych.

Uwzględniając wysoką zawartość jonów SO_4^{2-} w koncentracie, można go uznać także za wodę siarczanową (wg Rajchel, 2006), tj. taką, w której dominuje jon siarczanowy, a jego zawartość wynosi powyżej 20% mvali SO_4^{2-}, właściwie niezależnie od stopnia konwersji.

Oprócz zastosowań balneologicznych uzyskany koncentrat, czyli wodę o mineralizacji 18–35 g/dm^3 (w zależności od stopnia konwersji) można wykorzystać także w celach rekreacyjnych – baseny, kąpieliska itp.

Zastosowanie koncentratu może być jednakże uwarunkowane zawartością w nim boru. Funkcje boru w organizmie ludzi są trudne do ustalenia i kontrowersyjne. Jest on pierwiastkiem niezbędnym do prawidłowego wzrostu i rozwoju, jednakże w dużych dawkach działa toksycznie (Kot, 2009). Bor jest łatwo wchłaniany zarówno przez przewód pokarmowy, jak i drogą oddechową (np. Culver i in., 1994). Wpływ

na organizm człowieka aerozolu wody zawierającej stężenia boru rzędu kilkudziesięciu mg/dm^3 i długotrwałej ekspozycji jest trudny do określenia. Tym ważniejsze jest usunięcie boru przed procesem odsalania i/lub z koncentratu.

Należy podkreślić, że brak jest przepisów prawnych regulujących zawartość boru w wodzie w kąpieliskach, basenach itp., czyli w obiektach, gdzie możliwe jest potencjalne wykorzystanie uzyskanego koncentratu. Zarówno Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 16 października 2002 r. (Dz.U. 2002 nr 183 poz. 1530 – uznane za uchylone od 1.01.2011), jak i projekt nowego rozporządzenia w sprawie prowadzenia nadzoru nad jakością wody w kąpielisku i w miejscu wykorzystywanym do kąpieli nie zawierają wytycznych dotyczących dopuszczalnego stężenia boru w wodzie.

Przepisy prawne i zalecenia dotyczące wody pitnej i na potrzeby gospodarcze określają dopuszczalną zawartość boru jako 0,5–1,0 mg/dm^3. Zgodnie rozporządzeniem ministra zdrowia z dnia 29 marca 2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi maksymalna zawartość boru w wodzie nie powinna przekraczać 1,0 mg/dm^3 (Dz.U. 61 poz. 417 wraz z późniejszymi zmianami z 20.04.2010 w Dz.U.2010 nr 72 poz. 466). Natomiast według zaleceń WHO (2003) zawartość boru nie powinna przekraczać 0,5 mg/dm^3, a zawartość w wodzie do nawadniania roślin nie powinna przekraczać 0,75 mg/dm^3 (Rowe, Abdel-Magid, 1995).

Zawartości boru w wodzie surowej z otworów w analizowanym obszarze wynosi średnio około 8 mg/dm^3. Koncentrat uzyskany w wyniku konwersji 75% zawiera teoretycznie ponad 30 mg/dm^3 boru (przy konwersji ponad 93% nawet powyżej 60 mg/dm^3). Rzeczywista zawartość boru w koncentracie może być niższa. Wynika to z faktu, iż efektywność usuwania boru w procesach odwróconej osmozy jest znacznie niższa od innych jonów i wynosi pomiędzy 40–60% (Prats i in., 2000). Bor jest pierwiastkiem trudnym do usunięcia z roztworów wodnych między innymi z uwagi na niewielki stopień dysocjacji w roztworach o neutralnym pH. Przy neutralnym pH roztworu bor występuje głównie w formie niezdysocjowanej, jako $B(OH)_3$ (fig. 5).

W celu usunięcia boru z wody można użyć szeregu metod i technik oczyszczania roztworów wodnych przez zastosowanie: materiałów ilastych (Karahan i in., 2006), żywic jonowymiennych (Nadav, 1999), filtracji adsorpcyjno-membranowej (AMF) (Kabay i in., 2008; Bryjak i in., 2009), odwróconej osmozy (Oo, Song, 2009) czy też ultrafiltracji (Smith i in., 1995). W przypadku instalacji w Bańskiej istotnym czynnikiem jest wysokie stężenie jonów SO_4^{2-}, które może obniżać efektywność niektórych technologii/metod adsorpcyjnego usuwania boru z roztworów wodnych, np. przy wykorzystaniu syntetycznych anionowych materiałów ilastych (DLH) (Pasiecznik i in., 2009). Interesującą i co ważne selektywną metodą usuwania boru z wody jest zastosowanie związków organicznych typu alkoholi polihydroksylowych, takich jak np. mannitol. W rezultacie powstają organiczne, kompleksowe formy boru, który charakteryzują się ujemnym ładunkiem. Przykład zastosowania mannitolu w celu zwiększenia efektywności usuwania boru w metodach odwróconej osmozy i nanofiltracji membranowej przedstawili Geffen i inni (2006). Według wspomnianych autorów przy zastosowaniu metody nanofiltracji zaobserwowany został wzrost wychwytywania boru (w formie kompleksowej z mannitolem) do 90% przy pH = 9. Przy wykorzystaniu w procesie odwróconej osmozy membran typu SWRO odnotowano wzrost wychwytywania boru (w formie kompleksowej z mannitolem) prawie do 97% przy pH = 9. Zastosowanie mannitolu w procesach odwróconej osmozy powinno dotyczyć drugiego stopnia odsalania z możliwością odzyskiwania nadmiaru manitolu z koncentratu (*op. cit.*).

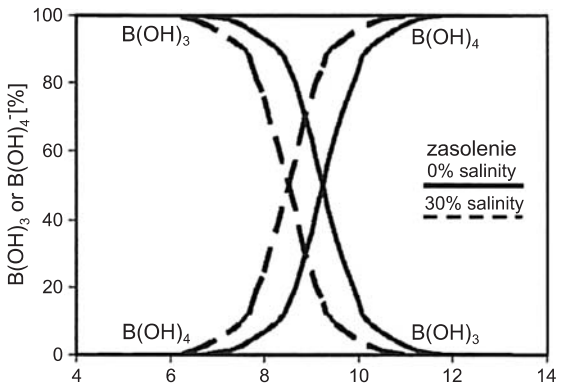

Fig. 5. Formy występowania boru w zależności od zmian pH i mineralizacji (zasolenia) (Oo, Song, 2009)

Distribution of $B(OH)_3$ and $B(OH)_4$ at different pH and salinity (Oo, Song, 2009)

Generalnie, według licznych autorów najbardziej efektywnym sposobem usuwania boru z wody jest kombinacja niektórych z wyżej wymienionych metod (m.in. Simonnot i in., 2000; Geffen i in., 2006).

Z uwagi na wysoką teoretyczną zawartość boru w koncentracie (średnio 65 mg/dm^3 przy konwersji ponad 93%, czyli ok. 0,35%) oraz fakt, że w Polsce nie pozyskuje się kopalin boru, ani nie produkuje się surowców boru (Bolewski i in., 1997), rozważano możliwość przemysłowego zastosowania uzyskanego koncentratu do odzyskiwania boru. W Polsce zapotrzebowania na związki boru rzędu kilku tysięcy ton na rok pokrywane jest głównie z importu (Turcja, Węgry). Jednakże produkcja przemysłowa opiera się przede wszystkim na wzbogacaniu (koncentracji) rud zawierających kilkanaście–kilkadziesiąt procent związków boru, np. kolemanitu zawierającego w przeliczeniu średnio 26% B_2O_3 (Önal, Burat, 2008). Wobec bardzo niskiej zawartości boru w uzyskanym koncentracie (< 0,5%) przemysłowe wykorzystanie uzyskanego koncentratu jako źródła boru wydaje się nieuzasadnione.

Analogiczne spostrzeżenia dotyczą możliwości wykorzystania koncentratu jako półproduktu do otrzymywania związków strontu. Woda surowa przed procesem odsalania zawiera około 6 mg/dm^3 jonów Sr^{2+}, natomiast przy konwersji ponad 93% (stężenie koncentratu ok. 18 g/dm^3) teoretyczne stężenie jonów wynosi 48 mg/dm^3 (< 0,3%).

Ze względu na znaczną zawartość chlorku sodu w koncentracie rozważana była także możliwość wykorzystania koncentratu w postaci soli, służącej do utrzymania czystości dróg. Niestety skład chemiczny uzyskanego czystego koncentratu charakteryzuje się relatywnie niską zawartością chlorku sodu (< 50 %) oraz zawiera domieszki innych substancji (głównie siarczanów). Biorąc pod uwagę normę dotyczącą parametrów, jakim odpowiadać powinny stosowane do utrzymania dróg substancje (PN-86/C-84081/02), skład chemiczny koncentratu (niezależnie od stopnia konwersji) nie spełnia wymogów określonych ww. normą. Według normy PN-86/C-84081/02 do najważniejszych parametrów dla soli drogowej należą m.in.: zawartość chlorku sodu, co najmniej 90%.

PODSUMOWANIE

Uwzględniając obliczone teoretyczne zmiany stężenia koncentratu i wskaźników nasycenia podczas konwersji, można stwierdzić, że perspektywiczne wydaje się wykorzystanie uzyskanego koncentratu w celach balneologicznych i/lub rekreacyjnych. Należy jednocześnie pamiętać, że koncentrat uzyskany w procesie odsalania wody jest produktem „syntetycznym" i nie występuje w warunkach naturalnych. Zastosowanie koncentratu jest częściowo uwarunkowane zawartością boru. Uzyskany w procesie dosalania koncentrat może teoretycznie zawierać od około 30 do ponad 60 mg/dm^3 boru przy konwersji odpowiednio od 75 do ponad 93%. Rzeczywista zawartość boru w koncentracie może być niższa, jednak nawet zawartość rzędu 20–30 mg/dm^3 należy uznać za znaczącą. Rola boru w procesach fizjologicznych ludzi nie jest dotychczas wystarczająco dokładnie zbadana (Kot, 2009), a zatem wpływ na organizm człowieka aerozolu wody zawierającej stężenia boru rzędu kilkudziesięciu mg/dm^3 i kilkugodzinnej ekspozycji jest trudny do określenia. Przepisy prawne określające jakość wody w kąpieliskach, basenach itp., czyli obiektach, w których możliwe jest potencjalne wykorzystanie uzyskanego koncentratu, nie zawierają wytycznych dotyczących dopuszczalnego stężenia boru w wodzie. Jednocześnie należy nadmienić, że wody zawierające podwyższone stężenia boru są obecnie wykorzystywane do celów rekreacyjnych i/lub balneologicznych. Przykładowo woda używana w kąpieliskach Termy Podhalańskie zawiera stężenia boru zbliżone do stężeń obserwowanych w wodzie surowej przed procesem odsalania, czyli około 8 mg/dm^3.

Dlatego też wykorzystanie koncentratu w celach rekreacyjnych i/lub balneologicznych warto poprzedzić znaczącym obniżeniem zawartości boru w uzyskiwanym koncentracie, przynajmniej do wartości zbliżonych do występujących w wodzie surowej, czyli rzędu 5–10 mg/dm^3. Istnieje szereg metod i technologii usuwania boru z wody. Najbardziej perspektywiczne wydaje się zastosowanie metod opartych na wykorzystaniu mannitolu, z uwagi na możliwość selektywnego usuwania boru bez pozbawiania koncentratu innych składników istotnych z uwagi na potencjalne właściwości balneologiczne.

Inne możliwości wykorzystania koncentratu, jako: źródło odzyskiwania boru i/lub strontu w skali przemysłowej czy jako sól drogową, uznano za nieperspektywiczne.

LITERATURA

BRABACKI 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 wód geotermalnych w otworach Bańska PGP-1 i Biały Dunajec-2. Arch. IGSMiE PAN, Kraków.

BOLEWSKI A., NEY R., SMAKOWSKI T., red., 1997 —Bilans gospodarki surowcami mineralnymi Polski i świata 1993–1997. Wyd. Zakład Polityki Surowcowej i Energetycznej IGSMiE PAN Kraków.

BRYJAK M., WOLSKA J., SOROKO I., KABAYB N., 2009 — Adsorption-membrane filtration process in boron removal from first stage seawater RO permeate. *Desalination*, **241**: 127–132.

CHOWANIEC J., DŁUGOSZ P., DROZDOWSKI B., NAGY J., WITCZAK S., WITEK K., 1997 — Dokumentacja hydrogeologiczna wód termalnych niecki podhalańskiej. Centr. Arch. Geol. Państw. Inst. Geol., Warszawa.

CULVER B.D., SHEN P.T., TAYLOR T.H., LEE-FELDSTEIN A., ANTON-CULVER H., STRONG P.L., 1994 — The relationship of blood- and urine- boron to boron exposure in borax-workers and the usefulness of urine-boron as an exposure marker. *Environ Health Perspect*, **102**: 133–137.

GEFFEN N., SEMIAT R., EISEN M.S., BALAZS Y., KATZ I., DOSORETZ C.G., 2006 — Boron removal from water by complexation to polyol compounds. *J. Membrane Sci.*, **286**: 45–51.

JAROMIN A., KĘPIŃSKA B., NAGEL., SOKOŁOWSKI J., WIECZOREK J., 1992 — Dokumentacja geosynoptyczna otworu geotermalnego Biały Dunajec PAN-1. Geosynoptyka i Geotermia, t. 2, wyd. CPPGSMiE PAN, Kraków.

KABAY N., BRYJAK M., SCHLOSSER S., KITIS M., AVLONITIS S., MATEJKA Z., AL-MUTAZ I., YUKSEL M., 2008 — Adsorption-membrane filtration hybrid process for boron removal from seawater: an overview. *Desalination*, **223**: 38–48.

KARAHAN S., YURDAKOC M., SEKI Y., YURDAKOC K., 2006 — Removal of boron from aqueous solution by clays and modified clays. *J. Colloid Interface Sci*., **293**, 1: 36–42.

KĘPIŃSKA B., 2001 — Warunki hydrotermalne i termiczne podhalańskiego systemu geotermalnego w rejonie otworu Biały Dunajec PAN-1. *Studia, Rozprawy, Monografie*, **93**.

KĘPINSKA B., 2006 — Warunki termiczne i hydrotermalne podhalańskiego systemu termalnego. *Studia, Rozprawy, Monografie*, **135**.

KOT F.S., 2009 — Boron sources, speciation and its potential impact on health. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol*., **8**: 3–28.

NADAV N., 1999 — Boron removal from seawater reverse osmosis permeate utilizing selective ion exchange resin. *Desalination*, **124**: 131–135.

ÖNAL G., BURAT F., 2008 — Boron mining and processing in Turkey. *Gosp. Sur. Miner*., **24**, 3-4: 49–60.

OO M.H., SONG L., 2009 — Effect of pH and ionic strength on boron removal by RO membranes. *Desalination*, **246**: 605–612.

PASIECZNIK I., MAŃCZAK M., SZCZEPANIAK W., 2009 — Wpływ jonów siarczanowych na usuwanie boru z roztworów wodnych. *W*: III Ogólnopolski Kongres Inżynierii Środowiska Lublin 13–17 września 2009, t. 1:179–182.

PRATS D., CHILLON-ARIAS M.F., RODRIGUEZ-PASTOR M.., 2000 — Analysis of the influence of pH and pressure on the elimination of boron in reverse osmosis. *Desalination*, **128**: 269–273.

RAJCHEL L., 2006 — Zastosowanie wód geotermalnych w balneoterapii i rekreacji. *W*: Atlas zasobów geotermalnych formacji mezozoicznej na Niżu Polskim (red. W. Górecki). AGH, Kraków.

ROWE D.R., ABDEL-MAGID I.M., 1995 — Handbook of wastewater reclamation and reuse. Springer Boca Raton, Florida.

ROZPORZĄDZENIE Ministra Zdrowia z 16 października 2002 r. w sprawie wymagań, jakim powinna odpowiadać woda w kąpieliskach. Dz.U. z 2002 r. nr 183. poz. 1530.

ROZPORZĄDZENIE Rady Ministrów z 14.02.2006 r. w sprawie złóż wód podziemnych zaliczonych do solanek, wód leczniczych i termalnych oraz złóż innych kopalin leczniczych, a także zaliczenia kopalin pospolitych z określonych złóż lub jednostek geologicznych do kopalin podstawowych. Dz.U. z 2006 r. nr 32 poz. 220 z późn. zm.

ROZPORZĄDZENIE Ministra Zdrowia z 29 marca 2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Dz.U. z 2007 r. nr 61 poz. 417 z późn. zm. z 20.04.2010 w Dz.U. 2010 nr 72 poz. 466.

ROZPORZĄDZENIE Ministra Zdrowia z 20 kwietnia 2010 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Dz.U. z 2010 r. nr 72 poz. 466.

SIMONNOT M.O., CASTEL C., NICOLAI M., ROSIN C., SARDIN M., JAUFFRET H., 2000 — Boron removal from drinking water with a boron selective resin: is thetreatment really selective? *Water Res*., **34**: 109–116.

SMITH B.M., TODD P., BOWMAN C.N., 1995 — Boron removal by polymer-assisted ultrafiltration. *Separation Sci. Technol*., **30**: 3849–3859.

SOKOŁOWSKI J., 1992 — Dokumentacja geosynoptyczna otworu geotermalnego Bańska IG-1. Geosynoptyka i Geotermia, t. 1, wyd. CPPGSMiE PAN, Kraków.

TOMASZEWSKA B., 2009 — Uzdatnianie wód termalnych ujętych otworem Bańska IG-1 do celów pitnych jako jeden z kierunków ich kompleksowego wykorzystania. *Tech. Poszuk. Geol*., **244**: 21–28.

WITCZAK S., 1999 — Analiza i interpretacja składu fizyko-chemicznego wód eksploatowanych w Białym Dunajcu i Bańskiej pod kątem poznawania systemu geotermalnego Podhala. Arch. IGSMiE PAN Kraków.

WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2003 — Boron in Drinking Water. Background document for preparation of WHO Guidelines for drinking-water quality, Geneva (WHO/SDE/WSH/03.04/54).

SUMMARY

One of numerous conceptions of thermal water's management is its multivariate usage – e.g. desalination in purpose to enlarge of groundwater resources at areas with low resources of groundwater and high demand for drink water. Desalination of thermal waters will be realized at desalination plant in vicinity of Banska Nizna. A desalination plant will be powered by thermal waters came from Banska IG 1 well. Main hydrogeochemical type of thermal water exploited by Banska IG 1 well and injected into the Mesozoic rock formation by Bialy Dunajec PGP 2 well is Na–Ca–SO_4–Cl–B. The chemical composition of thermal water is presented in figure 1. A by-product of desalination is post-process concentrate i.e., highly mineralized water comes from last stage of thermal water conversion to drink water. Variability of saturation indexes (SI) for selected minerals due to increase of conversion was calculated and presented in figures 3 and 4. Raw (untreated) thermal water contains on average 0.83 mg/dm^3 fluorine ions. High conversion (75%) gives rise to obtain post-process concentrate with theoretical concentration of fluorine ions about 3.3 mg/dm^3. Post-process concentrate may be used in a balneology or a recreation. However, using of post-process concentrate in balneology/recreation is conditioned by concentration of boron. The behavior of boron and its fate in the environment remains in many respects obscure. Data on the physiological functions of boron are fragmentary and often contradictory. Some data exists on endemic symptoms and diseases among humans that are supposedly triggered by boron abundance in the natural environment. Raw (untreated) thermal water contains on average 0.83 mg/dm^3 boron. High conversion (above 75%) gives rise to obtain post-process concentrate with theoretical concentration of boron above 30 mg/dm^3 (or even above 60 mg/dm^3 by conversion 93% respectively). In aqueous environments (i.e. neutral pH) boron is mainly present as boric acid, which is mostly undissociated and therefore only partially rejected by desalination membranes. Usage of post-process concentrates in balneology (or recreation) ought to proceed with significant decrease of boron concen-

tration. There exist numerous methods of boron removal from water. For example boron rejection by desalination membranes may be enhanced by addition of mannitol. Usage of mannitol to removal boron from water during desalination is one of most perspective methods because its methods allow to selectedly removing of boron from thermal water/post-process concentrate. Others variants of usability of post-process concentrate e.g.: as an industrial scaled source of boron (strontium) or road salt are not applicable.