

# Metody odsalania wód kopalnianych w praktyce przemysłowej – stan obecny technologii i nowe wyzwania

## Mine water desalination in the industrial practice – state of the art and new challenges



Mgr inż. Magdalena Bobik<sup>\*)</sup>



Dr hab. Krzysztof Labus, prof. nzw. <sup>\*\*)</sup>

**Treść:** W pracy zawarto przegląd stosowanych obecnie na świecie metod odsalania wody z przedstawieniem zalet i wad najważniejszych technologii. Ponadto omówiono zasadność odsalania wód kopalnianych w kontekście ich utylizacji połączonej z odzyskiem surowców chemicznych - na przykładzie instalacji odsalania wód kopalnianych w Polsce oraz w kontekście możliwości ponownego użycia oczyszczonej wody oraz na przykładzie wieloetapowej stacji uzdatniania wód z kopalni miedzi w Chile. Przedstawiono również nowe wyzwanie w dziedzinie odsalania, jakim jest odsalanie płynów zwrotnych powstałych w procesie szczelinowania hydraulicznego skał zbiornikowych dla ropy naftowej i gazu ziemnego. Scharakteryzowano procesy odsalania płynu zwrotnego stosowane na świecie oraz rozważono ewentualne ich zastosowanie w Polsce.

**Abstract:** The paper presents a review of contemporary water desalination methods and advantages and disadvantages of their main technologies. The principals of mine water desalination were discussed in the context of their utilization with the mineral recovery (an example of mine water desalination in Poland) and in the context of the possibility of purified water reuse (an example of multistage waste water treatment plant in a Chilean copper mine). The desalination of flowback water from hydraulic fracturing process was presented as a new challenge facing the mining industry. Processes of flowback treatment used in the world were characterized and their possible application in Polish industry was also considered.

### Słowa kluczowe:

odsalanie, wody kopalniane, płyny zwrotne po szczelinowaniu

### Key words:

desalination, mine waters, flowback water after fracturing

## 1. Wprowadzenie

W wielu regionach świata odczuwalny jest niedobór wody pitnej. Wzrost populacji, standardów życia równoległe z rozwojem przemysłu i rolnictwa powodują, iż zapotrzebowanie na nią będzie rosnąć. Wraz ze wzrostem zapotrzebowania maleć zaś będzie dostępność tradycyjnych źródeł wody. W związku z tym coraz częściej zaczyna się postrzegać źródła wody zasolonej, takiej jak woda słonawa (brakiczna) czy też morska jako źródła zaspokajania wciąż rosnących potrzeb [4,10].

Z drugiej strony w wielu procesach technologicznych stosowanych w górnictwie i innych gałęziach przemysłu powstają

znaczne ilości wód odpadowych o dużej mineralizacji. W celu ich utylizacji lub też wykorzystania do produkcji surowców w dalszych procesach przetwórczych, często wymagane jest zastosowanie zaawansowanych technologii, w tym odsalania. Biorąc pod uwagę fakt niedostatku wody w wielu miejscach na ziemi coraz ważniejsza staje się możliwość ponownego użycia zanieczyszczonej wody. Ponowne użycie wody przez przemysł, w tym także górnictwo, przyczynia się do ochrony zasobów wód, a także pomaga sprostać surowym regulacjom prawnym dotyczącym usuwania ścieków.

W artykule dokonano przeglądu i oceny wybranych metod odsalania wody, w odniesieniu do ich skuteczności oraz dalszych perspektyw rozwoju na przykładzie odsalania płynów zwrotnych powstałych podczas hydraulicznego szczelinowania niekonwencjonalnych złóż ropy naftowej i gazu ziemnego.

<sup>\*)</sup> Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Gliwice

<sup>\*\*)</sup> Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk, Zabrze

## 2. Ogólny przegląd metod odsalania

Rynek odsalania rozwija się bardzo dynamicznie. W pierwszym kwartale 2012 roku wydajność instalacji odsalających na świecie wynosiła 66,4 mln m<sup>3</sup>/d. Do roku 2015 oczekuje się osiągnięcia wydajności 100 mln m<sup>3</sup>/d [8].

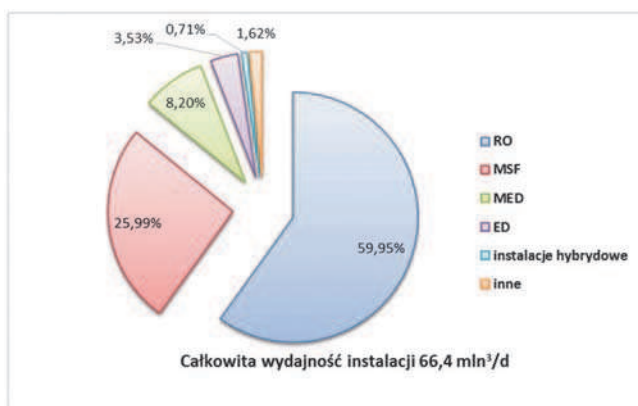
Technologie odsalania, ze względu na komercyjny sukces jakie odniosły, można podzielić na te o większym i mniejszym znaczeniu gospodarczym. Podstawowe procesy odsalania należą do dwóch grup:

- Procesy termiczne:
  - wielostopniowa destylacja równowagowa (MSF – *Multistage Flash Distillation*),
  - odparowanie wielokrotne (MED – *Multiple Effect Distillation*),
  - destylacja przez sprężanie pary (VC – *Vapour Compression*).
- Procesy membranowe:
  - elektrodializa (ED – *Electrodialysis*),
  - odwrócona osmoza (RO – *Reverse Osmosis*).

Do procesów o mniejszym znaczeniu gospodarczym lub też wciąż będących w fazie badań i rozwoju zaliczyć można m.in.:

- osmozę wymuszoną (FO – *Forward Osmosis*)
- destylację membranową (MD – *Membrane Distillation*),
- zamrażanie (*Freezing*),
- ultra/nano/mikrofiltrację (UF/NF/MF -*Ultra/Nano/Micro Filtration*),
- technologie oparte na stosowaniu energii odnawialnych [2,15].

Współcześnie zdecydowanie dominującym procesem stosowanym w instalacjach odsalania jest odwrócona osmoza, za pomocą której odsala się ok 60 % wody. Kolejno za nią znajduje się proces wielostopniowej destylacji równowagowej oraz odparowania wielokrotnego.



Rys. 1. Udział technologii odsalania w gospodarce światowej (w pierwszym kwartale 2012 r.)

Źródło: Opracowano na podstawie [8]

Fig. 1. Participation of desalination processes in the global economy (first quarter 2012)

Source: Based on [8]

### 2.1. Metody termiczne

Ogólna zasada działania instalacji opierających się na metodach termicznych, takich jak MSF czy też MED polega na ogrzewaniu oraz odparowywaniu wody, co poniekąd naśladuje naturalny obieg wody w przyrodzie. Produkowana podczas ogrzewania para wodna ulega kondensacji, a następnie jest

poddawana mineralizacji w celu uzyskania właściwości wody zdanej do picia bądź też celów gospodarczych.

W celu uzyskania maksimum pary, woda w instalacjach podgrzewana jest aż do punktu wrzenia, natomiast w celu ekonomizacji procesu punkt wrzenia jest kontrolowany poprzez regulację ciśnienia – redukcja ciśnienia atmosferycznego sprawia, iż temperatura wrzenia wody spada. W związku z tym, aby znacząco zredukować ilość energii potrzebnej do odparowania wody, proces destylacji termicznej zazwyczaj opiera się na instalacjach złożonych z szeregowo połączonych aparatów termicznych (komór), pracujących w coraz to niższej temperaturze i pod coraz to niższym ciśnieniem[2].

Wśród ogólnych zalet termicznych procesów odsalania wody wymienić można:

- łatwość działania,
- produkcję wody o wysokiej jakości,
- spadek kosztów końcowych przy większych wydajnościach instalacji – im większa instalacja tym bardziej opłacalna,
- wymóg zastosowania jedynie kilku procesów wstępnych, a więc szeroki zakres dopuszczalnego składu odsalanej wody.

Do niewątpliwych wad procesów termicznych należą:

- wysokie zużycie energii, a co za tym idzie wysokie koszty eksploatacji,
- produkcja dużych ilości zanieczyszczeń powietrza związana z wysoką konsumpcją energii,
- mała elastyczność wobec zmian zapotrzebowania,
- duża ilość kamienia kotłowego, wytwarzającego się w przewodach podczas pracy w wysokich temperaturach [5].

### 2.2. Metody membranowe

Membranowe metody odsalania wody bazują na technologiach pozwalających na usuwanie z wody składników aż do poziomu molekularnego. W odsalaniu stosuje się przede wszystkim techniki membranowe, w których jako siłę napędową wykorzystuje się różnicę ciśnień po dwóch stronach membrany, czyli głównie odwróconą osmozę (RO), a także nano/ultra/mikrofiltrację (NF/UF/MF). Pod uwagę brane są również inne procesy, takie jak m.in. elektrodializa (ED)[1].

#### 2.2.1. Procesy membranowe wykorzystujące różnicę ciśnień

Ogólny mechanizm procesów membranowych wykorzystujących różnicę ciśnień jest następujący: pod wpływem ciśnienia, które jest przykładane po stronie oczyszczanej wody, rozpuszczalnik oraz rozpuszczone w nim substancje małocząsteczkowe przechodzą przez membranę, natomiast cząsteczki o większej masie cząsteczkowej, koloidy oraz drobne zawiesiny są przez nią zatrzymywane. W zależności od rodzaju wcześniej wymienionych procesów zatrzymywane są cząstki o różnych masach cząsteczkowych. W procesie RO przez membrany praktycznie przepuszczana jest wyłącznie woda, proces NF pozwala na rozdzielanie jonów o różnej wartościowości, UF zatrzymuje drobne zawiesiny, koloidy, bakterie i wirusy, natomiast membrany MF są zdolne do zatrzymywania makrozawiesin [1].

W przeciwieństwie do procesu RO, procesy MF, NF oraz UF nie są zazwyczaj stosowane jako odrębne technologie odsalania wody, niemniej w instalacjach odsalania są używane jako procesy wstępne [15].

Porównując technologię RO z procesami termicznymi do plusów tej pierwszej zaliczyć można:

- niską konsumpcję energii – nie ma potrzeby dostarczania energii cieplnej, a jedynie elektrycznej w celu zasilania pomp wysokociśnieniowych,

- niski wpływ ciepła solanki na środowisko,
  - mniej problemów z korozją,
  - wysokie wskaźniki odzysku wody,
  - dużą elastyczność wobec zmian zapotrzebowania – instalacje odwróconej osmozy mają budowę modułową, której wielkość, a co za tym idzie wydajność, można w większym stopniu dostosowywać do potrzeb.
- Słabymi stronami technologii RO są:
- duża wrażliwość instalacji na jakość wody zasilającej, a więc wymóg stosowania wielu procesów wstępnych,
  - zatykanie membran wskutek osiadania zawieszonych lub rozpuszczonych cząstek stałych, tzw. *fouling* membran, powodujący konieczność ich czyszczenia przy użyciu chemikaliów dla uniknięcia spadku produktywności instalacji,
  - skomplikowana obsługa,
  - niższa jakość produkowanej wody [5].

### 2.2.2. Elektrodializa

Elektrodializa (ED) a także elektrodializa odwrotna (EDR) są procesami membranowymi zasilanymi energią elektryczną.

Zasada ED polega na wymuszaniu transportu jonów znajdujących się w roztworze poprzez membrany. Siłą napędową migracji jonów jest różnica potencjału elektrycznego po obydwu stronach membrany [1,13]. Membrany kationo- i aniono-wymienne układają się na przemian, tworząc tzw. stopy elektrodializacyjne. Tak ułożone membrany dzielą elektrodializator na komory odsalania (dializatu) i zateżnienia roztworu (koncentratu). Na odpowiednich końcach stopy elektrodializacyjnej umieszcza się elektrody – katodę i anodę [1,11]. Pod wpływem prądu elektrycznego kationy oraz aniony migrują w kierunkach przeciwnych do odpowiednich elektrod. W ten sposób w komorach elektrodializatora powstają na przemian silnie zasolony koncentrat oraz produkt w postaci odsolonej wody [11,13].

Koszt odsalania wody z zastosowaniem technologii ED jest wprost proporcjonalny do ilości wody jaka musi zostać przeniesiona przez membrany – w przypadku wód silnie zasolonych koszt ten jest więc wysoki [1,2].

## 2.3. Wybrane procesy o mniejszym znaczeniu gospodarczym

### 2.3.1. Wymiana jonowa

Zasada działania wymiany jonowej polega na usuwaniu obecnych w wodzie jonów oraz cząsteczek za pomocą tzw. jonitów. Jonity są praktycznie nierozpuszczalnymi w wodzie ciałami stałymi, które posiadają zdolność do wymiany jonów wchodzących w ich skład na jony zawarte w wodzie.

W związku ze wzrostem kosztów odsalania, wraz ze wzrostem stężenia odsalanej wody proces wymiany jonowej jest ekonomicznie nieatrakcyjny w porównaniu z RO czy też ED. Zasadność jego zastosowania udowodniono natomiast dla małych stężeń soli w wodzie oraz instalacji odsalających o niewielkich wydajnościach.

Wymiana jonowa jest czasem stosowana jako końcowy proces oczyszczania wody, z której większość rozpuszczonych substancji została usunięta przy zastosowaniu technologii RO lub ED [3].

### 2.3.2. Destylacja membranowa

Destylacja membranowa (MD) jest technologią, która stanowi połączenie dwóch grup metod odsalania – destylacji oraz technologii membranowych [2].

Proces MD polega na odparowaniu wody przez porowatą, liofobową (wykazującą brak skłonności do adsorpcji cząsteczek na jej powierzchni) membranę, stanowiącą nieselektywną barierę fizyczną.

Pomimo dużego zainteresowania tą metodą, jak dotąd nie odniosła ona sukcesu komercyjnego, głównie ze względu na brak odpowiednich membran oraz nieekonomiczność jej zastosowania jako osobnego procesu odsalania wody. Udowodniono jedynie ekonomiczność instalacji hybrydowych łączących MD z RO. W przypadku zastosowania procesu hybrydowego uzyskać można większy odzysk wody niż w przypadku samodzielnych instalacji RO, przy tych samych kosztach [1,13].

### 2.3.3. Osmoza wymuszona

Osmoza wymuszona (FO) zachodzi pod wpływem ciśnienia osmotycznego wody. Podczas procesu stosowany jest tzw. roztwór wyciągający, który składa się ze specjalnych substancji rozpuszczonych oraz półprzepuszczalna membrana. Przesącz (permeat, filtrat) bardzo powoli przepływa z roztworu odsalającego do roztworu wyciągającego, który ulega stopniowemu rozcieńczeniu. Następnie stosuje się kolejny proces w celu zmniejszenia mineralizacji roztworu wyciągającego [14].

## 3. Odsalanie wód kopalnianych

Woda jest nieodłącznym elementem towarzyszącym złożom kopalnin użytecznych. Podczas eksploatacji podnosi ona koszty wydobycia i wymaga dalszego zagospodarowania z uwzględnieniem zasad ochrony środowiska.

Największym problemem w górnictwie są wody zasolone. W celu prawidłowego z nimi postępowania wykorzystywane są następujące grupy metod:

- metody hydrotechniczne, czyli kontrolowane odprowadzanie zasolonych wód do odbiorników powierzchniowych,
- metody hydrogeologiczne związane z ponownym wtłaczaniem ich do górotworu oraz
- utylizacja z odzyskiem surowców chemicznych [12].

Przy ostatniej grupie metod związanych z utylizacją solanek dodać należy, iż na świecie coraz powszechniejsza staje się utylizacja/oczyszczanie zanieczyszczonych wód kopalnianych w celu ich powtórnego użycia. Szczególnie dotyczy to rejonów, które cierpią na deficyt wody [7].

### 3.1. Przykład odsalania wód kopalnianych w Polsce

Największą i najbardziej znaną instalacją odsalania wód kopalnianych w Polsce jest Zakład Odsalania „Dębieńsko”. Obecnie utylizowane są w nim solanki oraz miernie zasolone wody z KWK „Budryk”.

Odsalanie wody w zakładzie można w uproszczeniu podzielić na następujące etapy:

- przygotowanie wstępne przed użyciem RO,
- odsalanie na membranach RO (wg technologii szwedzkiej),
- termiczne zateżnienie solanki oraz krystalizacja chlorku sodu w krystalizatorach próżniowych ze sprężaniem oparów (wg technologii amerykańskiej RCC) [6,22].

Zakład „Dębieńsko” produkuje rocznie do 100 000 ton soli. Wadą zastosowanej technologii jest duże zużycie energii elektrycznej. W celu bardziej ekonomicznego odsalania wody w zakładzie, zaproponowano [19,20] zastosowanie następujących instalacji:

- w systemie ED-odparowanie-krystalizacja, w zastępstwie energochłonnej ewaporacji stosowanej obecnie technologii RCC, do wstępnego zagęszczania wód kopalnianych wykorzystywane byłyby elektrodializa oraz elektrodializa odwrotna,
- w systemie NF-odparowanie-krystalizacja, do wstępnego oczyszczania wody zaproponowano zastosowanie



nanofiltracji, z użyciem membran wykazujących małą przepuszczalność dla dwuwartościowych jonów.

W obydwu systemach do krystalizacji soli proponowano zastosowanie technik energooszczędnych [19,20].

Wykazano, iż powyższe technologie wykazują znacznie mniejsze zużycie energii elektrycznej. Porównanie zużycia energii przez instalację obecną oraz zaproponowane zaprezentowano w tabeli 1.

### 3.2. Przykład instalacji odsalania w światowym przemyśle górniczym

W ostatnich latach odnotowano rosnące zainteresowanie integracją technologii odwróconej osmozy z ultrafiltracją w celu uzdatniania i ponownego użytku wód kopalnianych.

Przykładem takiego połączenia technologii są dwie oczyszczalnie wody kopalnianej. Pierwsza z nich, zlokalizowana w północnym Chile, ok. 60 km na południe od miasta Iquique, oczyszcza wody wypompowywane z kopalni miedzi. Druga znajduje się w prowincji Henan w Chinach i oczyszcza wody kopalni węgla kamiennego należącej do Longyu Coal Chemical Company [7].

Jak już wspomniano, do oczyszczania wód dołowych wykorzystuje się zintegrowane systemy, które pomimo nieco odmiennej budowy, opierają się na technologii RO ze wstępnym oczyszczaniem na membranach UF.

Działanie tego rodzaju instalacji zostanie przedstawione na przykładzie dużej odkrywkowej kopalni rud miedzi i molibdeny w Chile. Dawniej ogromne ilości zanieczyszczonej i zasolonej wody z zakładu górniczego kierowane były, po jedynie niewielkim oczyszczeniu, bezpośrednio do środowiska. W celu zmniejszenia wpływu powstałych ścieków na środowisko oraz zwiększenia możliwości ponownego użytku do tej pory niewykorzystywanej wody, w 2008 roku utworzono wielostopniową stację uzdatniania. Uzyskany w instalacji wskaźnik odzysku wody osiąga poziom 75%. Strumień wody ściekowej poddawanej oczyszczaniu wynosi 216 m<sup>3</sup>/h, natomiast oczyszczonej około 170 m<sup>3</sup>/h [7].

Ze względu na to, iż wodę z kopalni miedzi charakteryzują wysokie wskaźniki mineralizacji (M), chemicznego zapotrzebowania na tlen (ChZT), twardości, zawiesiny, jak również wysokie koncentracje SO<sub>4</sub>, krzemu, żelaza i innych metali, oprócz oczyszczania na modułach membranowych, przechodzi ona przez wiele etapów oczyszczania wstępnego. Schemat technologiczny instalacji przedstawiono na rysunku 2.

Do zastosowanych etapów oczyszczania wstępnego należą:

- koagulacja, czyli destabilizacja cząstek zawieszonych,
- flokulacja – aglomeracja cząstek, które uległy destabilizacji i koagulacji w kłaczkach,
- klarowanie/sedymentacja – separacja form powstałych po koagulacji i flokulacji oparta na grawitacji,
- flotacja z powietrzem rozpuszczonym (DAF – dissolved air flotation) – separacja lżejszych form kłaczków, olejów,

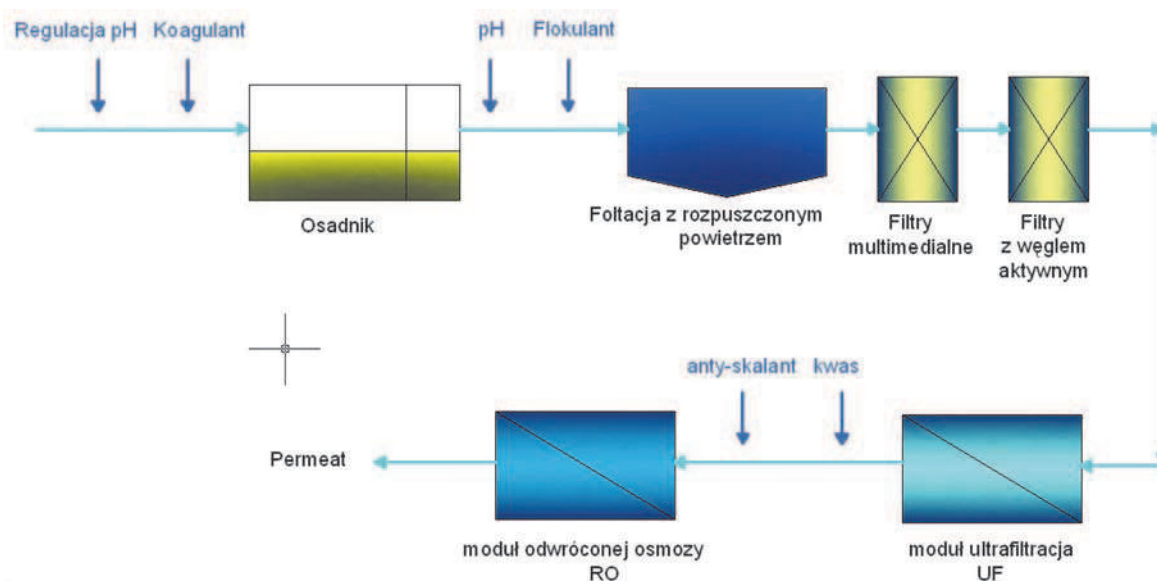
Tablica 1. Dane istniejącej instalacji „Dębińsko” oraz zaproponowanych instalacji

Table 1. Data from the existing installation of "Debiensko" company and the proposed pilot installations

	Produkcja soli, t na m <sup>3</sup> solanki	Zawartość soli w ługach, kg / t wyprodukowanej soli	Całkowite zużycie energii kWh/t wyprodukowanej soli
Istniejąca instalacja RCC	0,049	103,6	961,6
ED-ewaporacja-krystalizacja	0,047	44,0	472,5
NF-ewaporacja-krystalizacja	0,043	49,2	452,3

Źródło: Opracowano na podstawie [19,20]

Source: Based on [19,20]



Rys. 2. Schemat technologiczny oczyszczania wody odpadowej kopalni miedzi w Chile

Źródło: Opracowano na podstawie [7]

Fig. 2. Schematic flowchart of the Chile copper mine waste water treatment

Source: Based on [7]

cząstek organicznych i innych, które nie uległy sedymentacji w osadniku,

- filtry multimedialne – usuwanie cząstek zawieszonych i koloidalnych przez filtrację w złożu piaskowym,
- filtracja na węglu aktywnym – doczyszczanie wody przez adsorpcję pozostałości rozpuszczonych cząstek organicznych powodujących zabarwienie,
- ultrafiltracja – końcowe doczyszczanie wody przed podaniem jej na moduły odwróconej osmozy.

UF jako element wstępnego oczyszczania, przed podaniem wody procesowi RO, jest coraz częściej stosowana, gdyż zapewnia stabilną i prawidłową pracę membran RO bez potrzeby ich kosztownego i skomplikowanego czyszczenia. Do głównych zalet UF stosowanej do wstępnego oczyszczania należą: zapewnienie stabilnej jakości permeatu niezależnie od jakości wody surowej, niskie wskaźniki zawartości krzemionki oraz mętności permeatu, niezawodne usuwanie bakterii i wirusów, a co za tym idzie redukcja *biofoulingu* membran, czyli zmiany przepuszczalności membran RO w skutek zanieczyszczenia biologicznego, wysoka automatyzacja pracy jednostek i instalacji UF włącznie z przemywaniem i chemicznym oczyszczaniem membran, a także ich elastyczność względem zmieniających się warunków przepływu i jakości wody. Po wstępnym oczyszczaniu woda kierowana jest na moduły RO, gdzie odbywa się docelowe odsalanie [7].

#### 4. Nowe wyzwania w dziedzinie odsalania – odsalanie płynu zwrotnego z procesu szczelinowania formacji łupkowych

Szczelinowanie hydrauliczne stosowane podczas wydobycia ropy naftowej i gazu ziemnego z formacji łupkowych prowadzi do bardzo dużego zużycia świeżej wody, a w następstwie produkcji znacznych ilości zanieczyszczonych, w tym zasolonych płynów zwrotnych (ang. *flowback*, *frac-flowback*) [14]. Poza znacznym zasoleniem płyny te zawierają zanieczyszczenia w postaci ciał stałych, materii organicznej, polimerów oraz innych dodatków chemicznych, czy też środków podsadzających (propantu), które dodawane są w celu utrzymania rozwarości szczelin oraz umożliwienia swobodnego dopływu gazu lub ropy do otworu [9]. Skład chemiczny oraz zasolenie płynów zwrotnych jest powodem kontrowersji na temat wpływu szczelinowania hydraulicznego na środowisko. W praktyce stosowane są różne metody postępowania z powstałymi płynami. Należą do nich – iniekcja do głębokich otworów wiertniczych czy też powtórne użycie po wcześniejszym poddaniu zabiegom oczyszczającym, w tym odsalaniu [14].

Zasadniczą część wypływu płynów zwrotnych z otworu wiertniczego występuje od kilku godzin do kilkunastu dni po szczelinowaniu. Płyn szczelinujący podczas kontaktu z górotworem wchodzi w reakcje ze skałami, ponadto ulega on mieszanemu z wodą złożową, znajdującą się w porach skalnych. Istnieje zależność między przemianami, jakim ulega skład chemiczny płynu szczelinującego a czasem jego kontaktu ze skałami złożowymi, do momentu wypłynięcia na powierzchnię, już w formie płynu zwrotnego. W fazach początkowych kontaktu ze skałami chemizm płynu pozostaje praktycznie niezmienny. Im dłużej płyn szczelinujący pozostaje w złożu tym mniejsze objętości płynu zwrotnego są odzyskiwane, a zawartość rozpuszczonych części stałych (M-mineralizacja) wzrasta. Podwyższona wartość mineralizacji wynika głównie z rosnącego stężenia chlorków pochodzących z wód złożowych. Ponadto w jego skład mogą wchodzić siarczany, bromki, jony potasu, wapnia, magnezu, strontu, baru czy też metali ciężkich [18].

Recykling cieczy szczelinującej, może być zastosowany po poddaniu jej wcześniejszym zabiegom oczyszczania. Do jego wstępnych etapów należą – usuwanie osadów oraz zawiesin poprzez wielostopniową filtrację lub koagulację w połączeniu z flokulacją, sedymentacją i filtracją, usuwanie zanieczyszczeń węglowodorowych przez zastosowanie takich procesów jak m.in. flotacja, sorpcja, separacja w hydrocyklonach czy też biodegradacja oraz usuwanie zasolenia poprzez odsalanie. Do odsalania płynów zwrotnych stosuje się takie procesy jak ED, RO oraz procesy termiczne. Wszystkie z wymienionych technologii są wykorzystywane w odsalaniu płynów z wypływów zwrotnych podczas szczelinowania niekonwencjonalnych złóż w USA.

W wyniku procesów ED można uzyskiwać obniżenie mineralizacji do poziomu 2g/l oraz redukcję metali ciężkich w granicach 97-98%. Ich stosowanie jest jednak ograniczone wejściową wartością mineralizacji w granicach do 22 g/l. Kombinacja ED oraz RO pozwala na podniesienie tej granicy do 50 g/l, a sprawność usuwania zanieczyszczeń sięga nawet ok 99% [18].

Powszechnie stosowaną w USA technologią oczyszczania płynów zwrotnych jest RO - przykładem jest odsalanie płynu zwrotnego ze złoża Marcellus. Pozwala ona na usunięcie do 99 % substancji rozpuszczonych, jednak maksymalna mineralizacja oczyszczanego płynu jest ograniczona od 40 do 80 g/l. W celu zapewnienia skuteczności procesu odwróconej osmozy, zapobieżenia foulingowi membran i zwiększenia stopnia odzysku wody, konieczne jest zastosowanie wstępnego oczyszczania płynu [18,21].

Alternatywnymi do ED i RO technologiami są technologie oparte na termicznym odparowaniu. Stanowią one idealny sposób oczyszczania płynu zwrotnego o zawartości substancji rozpuszczonych od 40 do nawet 120 g/l [21].

Stężenia składników w płynach zwrotnych są zazwyczaj bardzo wysokie, więc często jednym rozwiązaniem pozostają metody odparowania, których zasadniczą wadą, pomimo dużej skuteczności, są znaczne koszty.

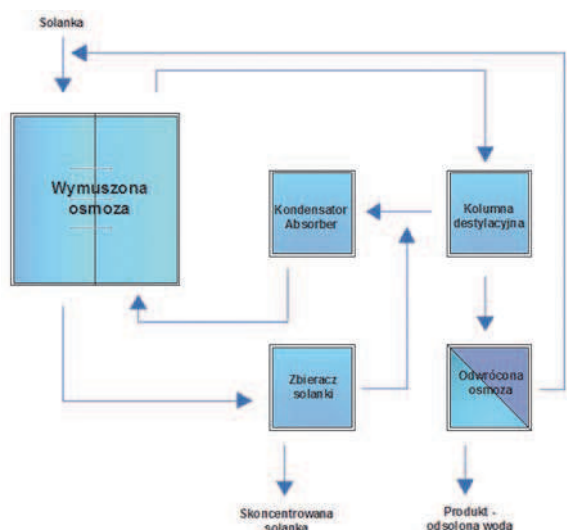
W celu redukcji kosztów proponowaną metodą odsalania płynów zwrotnych jest destylacja membranowa. Do tej pory nie ma jednak danych na temat jej zastosowania do oczyszczania płynów powstałych podczas udostępniania złóż ropy i gazu ziemnego poprzez szczelinowanie.

Badania pilotażowe przeprowadzono natomiast przy użyciu osmozy wymuszonej. W opisanym eksperymencie zaproponowano zastosowanie osmozy wymuszonej FO z membranowym koncentratorem solanki MBC (ang. *membrane brine concentrator*), oparte na roztworze wyciągającym  $\text{NH}_3/\text{CO}_2$  w odsalaniu płynu zwrotnego ze złóż Marcellus Shale [14].

Schemat procesu przedstawiono na rysunku 3.

W pierwszym etapie odsalania płyn zwrotny przenika przez półprzepuszczalną membranę z roztworu zasilającego do wyciągającego, co powoduje wzrost stężenia strumienia zasilającego i rozcieńczenie roztworu wyciągającego. Następnie roztwór wyciągający kierowany jest do kolumny destylacyjnej, gdzie usuwane są wszystkie substancje „wyciągające”. W celu upewnienia się, czy powstały produkt osiągnie założoną wartość mineralizacji - mniejszą niż 500 mg/l, woda kierowana jest do konwencjonalnego systemu RO. Jest to konieczne ze względu na duże stężenie składników w płynie zwrotnym.

W pilotażowej instalacji uzyskano odzysk wody ponad 60%, a otrzymany produkt osiągnął założone wskaźniki mineralizacji i stężenia chlorków, baru oraz strontu, zużycie energii natomiast było znacznie mniejsze niż w przypadku technologii konwencjonalnych [14].



Rys. 3. Schemat systemu FO/MBC - wymuszona osmoza z koncentratorom solanki

Źródło: Opracowano na podstawie [14]

Fig. 3. Schematic flowchart of the FO/MBC system – forced osmosis with brine concentrator

Source: Based on [14]

#### 4.1. Pierwsze doświadczenia dotyczące oczyszczania płynu zwrotnego w Polsce - otwór Łebień LE-2H

##### 4.1.1. Zastosowana technologia oczyszczania płynu zwrotnego

W Polsce, pierwszy zabieg szczelinowania hydraulicznego formacji łupkowych, monitorowany pod względem oddziaływania na środowisko, przeprowadzono w 2011 roku, w otworze poszukiwawczym LE-2H przez należącą do grupy 3Legs Resources spółkę Lane Energy Poland, na terenie zakładu górniczego Łebień w obszarze koncesyjnym Lębork.

W przeprowadzonej analizie środowiskowej uwzględniono wszystkie możliwości przedostania się potencjalnych zanieczyszczeń do środowiska. Jednym z aspektów tej analizy było oddziaływanie płynu zwrotnego, powstającego

po zabiegu szczelinowania. Z zatłoczonej do otworu cieczy, na wypływie otrzymano 15,6 % odzysku płynu zwrotnego, który poddawany był oczyszczaniu z zawieszin i substancji stałych poprzez zastosowanie filtracji, po czym trafiał do powierzchniowych zbiorników, pierwotnie wykorzystywanych do gromadzenia wody technologicznej.

Wstępnym etapem oczyszczania płynu zwrotnego była separacja gazu oraz kondensatu. Następnie był on poddawany separacji sedymentacyjnej w specjalnych zbiornikach. Po wstępnym oczyszczeniu następowała filtracja płynu zwrotnego, która składała się z trzech zasadniczych etapów. W pierwszym etapie płyn był filtrowany na sitach wibracyjnych o średnicach 100 mikronów, dzięki czemu odseparowano najgrubsze zawiesziny. Następnie płyn kierowano do specjalnego urządzenia filtracyjnego z workami oddzielającymi cząstki o średnicach 100, 50, a także, jeśli zaszła taka potrzeba, 25 mikronów. W ostatnim etapie filtracji płyn kierowany był do dwukomorowego urządzenia filtracyjnego z wymiennymi elementami, gdzie początkowo zatrzymywane były cząstki o średnicach 20 mikronów, a następnie 10 mikronów. Po filtracji płyn kierowano do zbiornika powierzchniowego na wodę technologiczną [16].

W poszczególnych fazach procesu szczelinowania chemizm płynu zwrotnego był zmienny. Jego kształtowanie się w kolejnych, wybranych etapach szczelinowania na podstawie kilku wskaźników przedstawiono w tabeli 2.

Zauważyć można, iż w porównaniu z początkowymi fazami szczelinowania, podczas odzysku właściwego płynu zwrotnego, po zwierceniu wszystkich korków, stężenie chlorków, sodu i baru wzrosło w sposób znaczący. Po osiągnięciu maksymalnego stężenia w dniu drugim po zwierceniu wszystkich korków zaczęło ono stopniowo maleć. Kolejny płyn kierowany był do zbiornika powierzchniowego nr 1, w którym ulegał rozcieńczeniu z poprzednimi partiami płynu zwrotnego uboższymi w substancje chemiczne. Pod koniec testów gazowych płyn ze zbiornika nr 1 przepompowano do zbiornika technologicznego nr 2. W tym ostatnim zanotowano kilkukrotnie niższe stężenia substancji chemicznych niż w oczyszczonym płynie zwrotnym z instalacji po zwierceniu kolejnych korków oraz wodzie gromadzonej w zbiorniku technologicznym nr 1. Było skutkiem rozcieńczenia pozostała w zbiorniku nr 2 wodą, która nie została w całości wykorzystana w procesie szczelinowania (tab. 2).

Tablica 2. Chemizm płynu zwrotnego w wybranych, kolejnych etapach szczelinowania hydraulicznego i oczyszczania  
Table 2. Chemistry of flowback water in the selected, following stages of hydraulic fracturing and treatment

Nr próbki	Opis próbki	Chlor mg/l	Bor mg/l	Bar mg/l	Sód mg/l
1	Płyn zwrotny po zwierceniu 3 korka	4500	3,8	10,4	2164
2	Płyn zwrotny po zwierceniu 6 korka	5200	4,0	14,7	2423
3	Płyn zwrotny po filtracji, 1 dzień po zwierceniu wszystkich korków	20000	15,3	75,4	8871
4	Płyn zwrotny po filtracji, 2 dzień po zwierceniu wszystkich korków	48000	40,1	217,9	22596
5	Płyn zwrotny po filtracji, 5 dzień po zwierceniu wszystkich korków	18000	14,4	70,1	8425
6	Woda technologiczna w zbiorniku nr 1, w trakcie prób gazowych	16000	12,9	60,8	7515
7	Woda technologiczna ze zbiornika nr 2 po przefiltrowaniu z basenu nr 1 przed wywiezieniem	3800	2,7	13,1	1685
Najwyższa dopuszczalna wartość wg zał. 3 do Rozporządzenia Ministra Środowiska z dn. 24 lipca 2006 [17]		1000	1	3	800

Źródło: Opracowano na podstawie [16,17]

Source: Based on [16,17]



#### 4.1.2. Wpływ na środowisko i możliwości jego ograniczenia

Na podstawie przeprowadzonych badań sformułowano ogólny wniosek o niewielkim wpływie zabiegu szczelinowania na środowisko [16]. Najczęściej był to wpływ krótkotrwały, który polegał na emitowaniu podwyższonego poziomu hałasu, wzmożonym ruchu pojazdów czy też powstawaniu specyficznych rodzajów odpadów z powracającego płynu zwrotnego, takich jak np. piasek kwarcowy (propant) odzyskiwany podczas filtracji, których wpływ minimalizowano poprzez zastosowanie odpowiednich procedur.

Nie wykazano negatywnego wpływu na środowisko ze strony samego płynu zwrotnego. Uzyskano to dzięki prawidłowemu systemowi oczyszczania oraz zagospodarowania odpadu z pominięciem zrzutów potencjalnych zanieczyszczeń, które zawierał, do pobliskiego cieku wodnego (Kisewskiej Strugi) monitorowanego przez Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska w Gdańsku. Po odpowiednich zabiegach uzdatniania i regeneracji płyn zwrotny transportowany był do innego zakładu celem wykorzystania go w dalszych procesach szczelinowania [16].

Odpady o konsystencji stałej, powstałe podczas oczyszczania płynu zwrotnego na filtrach – głównie w postaci piasku kwarcowego (propantu) – zostały przekazane firmie posiadającej zezwolenie na prowadzenie odzysku odpadów i następnie użyte do rekultywacji składowiska odpadów w Lucinie [16]. Warto jednak zwrócić uwagę na to, iż nawet końcowe stężenia płynu zwrotnego przekraczają najwyższe dopuszczalne wskaźniki zanieczyszczeń dla oczyszczonych ścieków przemysłowych zgodnie z zał. 3 do Rozporządzenia Ministra Środowiska z dn. 24 lipca 2006 roku w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego. W związku z tym, w przypadku braku możliwości ponownego użycia płynu i konieczności usunięcia go do środowiska, należałoby zastosować dodatkowe metody uzdatniania między innymi poprzez odsalanie. Wydaje się, że ze względu na wysokie stężenia substancji oraz możliwość dostosowania wydajności instalacji do ilości płynu zwrotnego, a także niską energochłonność procesu, zasadne byłoby zastosowanie technologii odwróconej osmozy. Ponadto dużym atutem instalacji do odwróconej osmozy jest ich mobilność. Mogą one być instalowane np. na płozach, co sprawia, iż znacznie ułatwione jest zastosowanie ich w trudnym terenie [17].

#### 5. Podsumowanie

Wśród stosowanych na świecie technologii odsalania, najpoważniejszą, biorąc pod uwagę ilość oczyszczonych wód, jest odwrócona osmoza (RO), a w dalszej kolejności proces wielostopniowej destylacji równowagowej (MSF) oraz odparowania wielokrotnego (MED). Polski przemysł dysponuje doświadczeniami w odsalaniu wód kopalnianych, czego dowodem jest m.in. Zakład Odsalania „Dębieńsko” funkcjonujący na potrzeby górnictwa węgla kamiennego.

Nowym wyzwaniem dla polskiego przemysłu wydobywczego może okazać się odsalanie płynów zwrotnych z procesu szczelinowania formacji łupkowych. Do stosowanych na świecie technologii odsalania płynów zwrotnych ze szczelinowania niekonwencjonalnych złóż po usunięciu części stałych należą elektrodializa (ED), odwrócona osmoza (RO) oraz procesy termiczne. Alternatywnymi do wymienionych są destylacja membranowa (MD) czy też wymuszona osmoza (FO).

Pierwsze doświadczenia zdobyte podczas szczelinowania formacji łupkowych, w otworze poszukiwawczym LE-2H Łebień, w 2011 roku, dowodzą, iż stopień oczyszczenia płynu zwrotnego za pomocą metod opartych na separatorach, osadnikach i filtrach nie jest zadowalający w świetle przepisów

obowiązujących w odniesieniu do warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi (zał. 3 do Rozporządzenia Ministra Środowiska z dn. 24 lipca 2006 r.)

W tym kontekście, w przypadku rozważań na temat usuwania do środowiska oczyszczonych płynów zwrotnych, należałoby uwzględnić dodatkowe metody uzdatniania, jak na przykład RO. Metoda ta charakteryzuje się relatywnie niską energochłonnością oraz pozwala na adaptację jej wydajności do ilości oczyszczanych wód. Ponadto odpowiednie instalacje RO mogą być instalowane w sposób zapewniający ich mobilność.

#### Literatura

1. *Bodzek M.*: Usuwanie zanieczyszczeń nieorganicznych ze środowiska wodnego metodami membranowymi, Wydawnictwo Seidel-Przywecki, Warszawa 2011.
2. *Buros O.K.*: The ABCs of Desalting International Desalting Association, USA 2000.
3. *Colley H.*: Desalination with a grain of salt – a California perspective Pacific Institute for Studies in Development Environment and Security, Oakland California 2006.
4. *Comitee on Advancing Desalting technology*, Desalination a national perspective, Washington 2008.
5. *Economic and social commission for western (ESCWA): ESCWA water development report: Role of desalination in addressing water scarcity*, United Nations New York 2009.
6. *Ericsson B.*: Treatment of saline wastewater for zero discharge at the Debiensko coal mines, Desalination 105 (1996), str.115-123.
7. *Shao E.*: Application of Ultrafiltration and Reverse Osmosis for Mine Waste Water Rause, Water mining conference, Perth, WA 15-17 September 2009.
8. *Ghaffour N.*: Technical review and evaluation of economics of water desalination: Current and future challenges for better water supply sustainability, Desalination 309 (2013), str. 197-207.
9. *Hickenbottom K.L.*: Forward osmosis treatment of drilling mud wastewater from oil and gas operations, Desalination 312 (2013) str.60-66
10. *Khawaji A.D.*: Advances in seawater desalination technologies Desalination 221 (2008), str. 47-69.
11. *Kowal A.L.*: Oczyszczanie wody. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2005
12. *Lewkiewicz-Mahysa A.*: Wybrane problemy związane z zagospodarowaniem wód kopalnianych, „Wiertnictwo Nafta Gaz”, 2005, tom 22/1, str. 217-224.
13. *Majcherek M.*: Zmiękczenie i demineralizacja wód przemysłowych, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Poznań 2005.
14. *McGinnis*: Pilot demonstration of the NH<sub>3</sub>/CO<sub>2</sub> forward osmosis desalination process on high salinity brines, Desalination 312 (2013), str.67-74.
15. *Mezher T.*: Techno-economic assessment and environmental impacts of desalination technologies Desalination 266 (2011), str. 263-273.
16. Państwowy Instytut Geologiczny - Państwowy Instytut Badawczy: Badania aspektów środowiskowych procesu szczelinowania hydraulicznego wykonanego w otworze Łebień LE-2H, Warszawa 2011.
17. Rozporządzenia Ministra Środowiska z dn. 24 lipca 2006 w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzeniu ścieków do wód i do ziemi oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego, Zał. 3.
18. *Steliga T.*: Wybrane zagadnienia środowiskowe podczas poszukiwania, udostępniania i eksploatacji gazu ziemnego z formacji łupkowych, Nafta-Gaz, 2012, t.68, nr 5, str. 273-283.
19. *Turek M.*: Salt production from coal-mine brine in ED-evaporation-crystallization system, Desalination (184) 2005, str. 439-446.
20. *Turek M.*: Salt production from coal-mine brine in NF-evaporation-crystallization system, Desalination (221) 2008, str. 238-243.
21. Marcellus Shale water management study:
22. [http://catalystconnection.org/Docs/pdf/Catalyst\\_Marcellus\\_Shale\\_Water\\_Management\\_Study\\_June\\_2012.pdf](http://catalystconnection.org/Docs/pdf/Catalyst_Marcellus_Shale_Water_Management_Study_June_2012.pdf):
23. <http://www.odsalanie.com.pl/>