

Barbara TOMASZEWSKA  
AGH Akademia Górniczo-Hutnicza  
Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska  
Katedra Surowców Energetycznych  
al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków  
e-mail: barbara.tomaszewska@agh.edu.pl  
Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią  
Polskiej Akademii Nauk  
Pracownia Odnawialnych Źródeł Energii  
ul. Wybickiego 7, 31-261 Kraków  
e-mail: tomaszewska@meeri.pl  
Wiesław BUJAKOWSKI  
Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią  
Polskiej Akademii Nauk  
Pracownia Odnawialnych Źródeł Energii  
ul. Wybickiego 7, 31-261 Kraków  
Magdalena TYSZER  
AGH Akademia Górniczo-Hutnicza  
Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska  
Katedra Surowców Energetycznych  
al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

Technika Poszukiwań Geologicznych  
Geotermia, Zrównoważony Rozwój nr 1/2016

## **INNOWACYJNE BADANIA NAD WYKORZYSTANIEM SWOISTYCH CECH WÓD TERMALNYCH MSZCZONOWA W PRODUKCJI WÓD MINERALNYCH**

### **STRESZCZENIE**

W pracy przedstawiono wyniki badań ukierunkowanych na zateżnienie odpadowych wód termalnych z ujęcia Mszczonów IG-1. Celem badań było pozyskanie wód mineralnych, swoistych oraz koncentratów o szczególnym znaczeniu użytkowym. Zadaniem podstawowym prac było opracowanie warunków umożliwiających wdrożenie rozwiązań bazujących na naturalnych zasobach wód podziemnych/termalnych i naturalnych surowcach mineralnych wykorzystywanych dla wzbogacenia wód w cenne składniki o znaczeniu fizjologicznym.

### **SŁOWA KLUCZOWE**

Geotermia, Mszczonów, wody termalne, koncentrat

\* \* \*

## WPROWADZENIE

Bogaty zakres badań zrealizowany w trakcie Projektu Badań Stosowanych (Projekt Nr 245079) pt. *Pozyskanie 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), pozwolił na ustalenie korzyści wynikających z bezpośredniego wykorzystania wysłodzonych wód termalnych i/lub wód zmineralizowanych. Zastosowanie metod separacji jonowej umożliwiło wtórne wykorzystanie tych wód w celach pitnych, gospodarczych i technologicznych, a koncentratów jako alternatywnych wód stołowych lub substancji o walorach balneologicznych. Do chwili obecnej uzyskano wyniki badań podstawowych, które pozwoliły na uszczegółowienie posiadanej wiedzy na temat możliwości efektywnego i racjonalnego wykorzystania wód termalnych, odpadowych wód termalnych. W pracy przedstawiono wyniki uzyskane na bazie wód termalnych eksploatowanych otworem Mszczonów IG-1.

Celem prac była ocena możliwości wielowariantowego wykorzystania odpadowych wód termalnych dla pozyskania wód mineralnych o szczególnym znaczeniu użytkowym. Zadaniem podstawowym było opracowanie warunków umożliwiających wdrożenie rozwiązań bazujących na naturalnych zasobach wód podziemnych/termalnych i naturalnych surowcach mineralnych wykorzystywanych dla wzbogacenia wód w cenne składniki o znaczeniu fizjologicznym.

### 1. CHARAKTERYSTYKA WÓD TERMALNYCH MSZCZONOWA

Zakład geotermalny w Mszczonowie został wybudowany i oddany do użytku w roku 2000 przez spółkę Geotermia Mazowiecka S.A. Źródłem wody dla zakładu jest wykonany w 1977 roku otwór Mszczonów IG-1, który w latach 1996–1999 został poddany przez IGSMiE PAN kompleksowej rekonstrukcji (Bujakowski 2001). Temperatura wody na głowicy otworu wynosi 42°C, a zatwierdzone zasoby eksploatacyjne są równe 60 m<sup>3</sup>/h (Bujakowski 2001; Tomaszewska 2015). Wody termalne pozyskane z utworów kredy dolnej w Mszczonowie, wykorzystywane są w celach ciepłowniczych, w ośrodku rekreacyjnym „Termy Mszczonów” oraz, dodatkowo, część wody termalnej po schłodzeniu i prostym uzdatnieniu przesyłana jest do miejskiej sieci wodociągowej i wykorzystywana w celach pitnych (Tomaszewska, Szczepański 2014). W tabeli 1 zaprezentowano zestawienie wyników badań właściwości chemicznych wody wykorzystanej w badaniach ukierunkowanych na uzyskanie nowych produktów – tj. zmineralizowanej wody termalnej.

W stanie naturalnym woda termalna z otworu Mszczonów IG-1 cechuje się niską mineralizacją ogólną (0,5 g/dm<sup>3</sup>) i podwyższoną zawartością składników swoistych: jonów żelazowych (0,32 mg/dm<sup>3</sup>) i kwasu metakrzemowego (26,57 mg/dm<sup>3</sup>) (tab. 1). W składzie jonowym dominują wodorowęglany (319,2 mg/dm<sup>3</sup>), wapń (58,69 mg/dm<sup>3</sup>) i sód (34,71 mg/dm<sup>3</sup>) nadając wodzie typ hydrogeochemiczny wodorowęglanowo-wapniowo-sodowy. Woda z badanego uję-

Tabela 1

Właściwości chemiczne wody termalnej z ujęcia Mszczonów IG-1 oraz koncentratu i permeatu po procesie zatężania

Table 1

Chemical composition of thermal water from the Mszczonów IG-1 well and concentrate and permeate obtained after the concentration process

Wskaźnik	Mszczonów IG-1 woda naturalna [mg/dm <sup>3</sup> ]	Mszczonów IG-1 koncentrat [mg/dm <sup>3</sup> ]	Mszczonów IG-1 permeat [mg/dm <sup>3</sup> ]
1	2	3	4
Na <sup>+</sup>	34,71	89,48	<0,10
K <sup>+</sup>	15,20	32,28	3,46
Li <sup>+</sup>	0,019	0,052	<0,005
Be <sup>+2</sup>	<0,005	<0,005	<0,005
Ca <sup>+2</sup>	58,69	145,8	0,09
Mg <sup>+2</sup>	13,53	32,09	0,02
Ba <sup>+2</sup>	0,07	0,21	<0,01
Sr <sup>+2</sup>	1,1	2,7	<0,2
Fe <sup>+2</sup>	0,32	0,58	<0,01
Mn <sup>+2</sup>	0,012	0,051	<0,005
Ag <sup>+</sup>	<0,01	<0,01	<0,01
Zn <sup>+2</sup>	<0,01	0,02	<0,01
Cu <sup>+2</sup>	<0,005	0,008	<0,005
Ni <sup>+2</sup>	<0,05	<0,05	<0,05
Co <sup>+2</sup>	<0,01	<0,01	<0,01
Pb <sup>+2</sup>	<0,01	<0,01	<0,01
Cd <sup>2+</sup>	<0,01	<0,01	<0,01
Sb <sup>+3</sup>	<0,004	0,006	0,01
Al <sup>+3</sup>	<0,01	<0,01	<0,008
Cr <sup>+3</sup>	<0,01	<0,01	<0,01
Mo <sup>+6</sup>	<0,20	<0,20	<0,01
V <sup>+5</sup>	<0,05	<0,05	<0,20
Zr <sup>+4</sup>	0,003	0,011	<0,05
Ti <sup>+4</sup>	<0,02	<0,02	<0,002
As <sup>3+</sup>	<0,10	<0,10	<0,02
Tl <sup>+4</sup>	<0,20	<0,20	<0,10
W <sup>+6</sup>	<0,01	<0,01	<0,20
Razem kationy	124,3	304,0	4,6
Cl <sup>-</sup>	16,5	36,6	2,5
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	4,13	10,11	<3,00
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	319,2	792,0	2,9

Tab. 1 cd.

Tab. 1 cont.

1	2	3	4
CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	<0,5	<0,5	<0,5
PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup>	<0,0061	1,1042	<0,0061
BO <sub>3</sub> <sup>-3</sup>	<0,62	0,97	0,32
HBO <sub>2</sub>	<0,47	0,72	0,24
Razem aniony	340,3	840,3	8,9
Razem analiza	464,7	1144,3	13,5
H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	26,57	64,59	0,47
Mineralizacja	491,7	1209,6	14,2

cia nie zawiera składników naturalnego pochodzenia, potencjalnie toksycznych, w stężeniach uznanych za szkodliwe dla zdrowia. Zawartość metali ciężkich znajduje się poniżej granicy oznaczalności aparatury badawczej.

Dodatkowe badania analizowanej wody w zakresie radiologicznym zrealizowane zostały przez Narodowy Instytut Zdrowia Publicznego Państwowy Zakład Higieny w Warszawie (NIZP 2015). Ten czynnik jest bardzo istotny w przypadku wykorzystania wód z głębokich struktur geologicznych w celach spożywczych (Tomaszewska, Bodzek 2013). Badania te wykazały, że aktywność radionuklidów w naturalnej wodzie z ujęcia Mszczonów IG-1 jest niska i spełnia wymagania stawiane wodzie przeznaczonej do spożycia. Całkowita aktywność alfa wynosi 128,2 mBq/dm<sup>3</sup> (wartość odniesienia wg WHO, 2011: 500 mBq/dm<sup>3</sup>), a całkowita aktywność beta 351,1 mBq/dm<sup>3</sup> (wartość odniesienia wg WHO, 2011: 1000 mBq/dm<sup>3</sup>).

## 2. TESTY ZATĘŻANIA WODY – METODYKA BADAŃ

Badania zatężania wody przeprowadzono w skali laboratoryjnej z wykorzystaniem technik membranowych. Po wstępnej analizie właściwości fizykochemicznych wody zdecydowano o zastosowaniu procesu odwróconej osmozy (RO) w układzie *dead-end*. Szczegółowy opis procesu przedstawiono w pracy Tomaszewska i in. (2016). Układ wyposażono w membranę ROBW 30FR-400. Proces zrealizowano przy ciśnieniu transmembranowym 1 MPa.

W procesie zatężania wód z wykorzystaniem technik membranowych, uzyskiwany jest strumień wody odsolonej oraz rozpatrywanej wody zatężonej. Woda o obniżonej mineralizacji, odsolona, określana jest mianem permeatu, natomiast woda zatężona to koncentrat. Dla osiągnięcia wysokiego poziomu zatężenia wody naturalnej z ujęcia Mszczonów IG-1, proces realizowano przy 75% odzysku permeatu i 25% koncentratu.

Testy zrealizowano w Laboratorium Zakładu Chemii Środowiska i Procesów Membranowych Politechniki Śląskiej w Gliwicach. Badania właściwości fizykochemicznych wody naturalnej/termalnej, koncentratu oraz permeatu po procesie RO zrealizowano w La-

boratorium Hydrogeochemicznym Katedry Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie. Składniki nieorganiczne zostały oznaczone metodami akredytowanymi przez Polskie Centrum Akredytacji (PCA-AB 1050), przy wykorzystaniu technik ICP-OES i ICP-MS. Jon chlorkowy oraz zasadowość wody oznaczono metodą miareczkową.

### 3. WYNIKI BADAŃ

Testy przebiegły pomyślnie, zarówno w zakresie wydajności jak i stabilności procesu jednostkowego RO. Na skutek zażęzania badanej wody w układzie RO, przy ciśnieniu transmembranowym 1,0 MPa i poziomie odzysku permeatu 75%, uzyskano wysokiej jakości koncentrat o typie hydrogeochemicznym  $\text{HCO}_3\text{-Ca-Na}$  i mineralizacji  $1,21 \text{ g/dm}^3$ . Cechował się on podwyższoną zawartością cennych składników mineralnych: kwasu metakrzemowego ( $65 \text{ mg/dm}^3$ ), wapnia ( $145 \text{ mg/dm}^3$ ), magnezu ( $32 \text{ mg/dm}^3$ ) oraz potasu ( $32 \text{ mg/dm}^3$ ). W wyniku zażęzania w koncentracie blisko dwukrotnie wzrosła również zawartość żelaza, składnika o istotnym znaczeniu zdrowotnym (tab. 1). Podobnie jak w przypadku wody naturalnej, w koncentracie odnotowano niską zawrotość metali ciężkich, poniżej granicy oznaczalności aparatury badawczej.

Czynnikami determinującymi wykorzystanie wody jest głównie wskazana ogólna zawartość rozpuszczonych składników mineralnych, ale również rodzaj składników dominujących i ich właściwości biochemiczne ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ) oraz zawartość swoistych składników leczniczych ( $\text{J}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Rn}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ). Wytwarzanie koncentratów dla celów spożywczych może być celowe w przypadku wód wykazujących podwyższoną zawartość wymienionych wyżej składników nieorganicznych, zwłaszcza stwierdzonych w wodach ujęcia Mszczonowa wapnia, magnezu czy potasu.

Korzystnym elementem wykorzystania procesu RO w zażęzaniu odpadowych (w kontekście energetycznym) wód termalnych jest możliwość równoczesnego pozyskania wysokiej jakości permeatu, w rozpatrywanym przypadku wody praktycznie dejonizowanej (tab. 1). Uzyskany na bazie wody z Mszczonowa permeat to woda o mineralizacji ogólnej  $14,2 \text{ mg/dm}^3$ , o praktycznie zerowej twardości ogólnej i węglanowej ( $0,3 \text{ mgCaCO}_3/\text{dm}^3$ ) i typie hydrogeochemicznym  $\text{Cl-HCO}_3\text{-K}$ . Jest to więc również istotny produkt, możliwy do wykorzystania w działalności gospodarczej, wykorzystywany jako woda obiegu wtórnego w sieci ciepłowniczej (Tomaszewska, Pająk 2013) bądź woda dejonizowana przeznaczona do dystrybucji w opakowaniach jednostkowych.

Przeprowadzone testy wykazały zatem, że wody termalne (w stanie naturalnym) ze względu na zróżnicowanie składu mineralnego i temperatury mogą być wykorzystane do różnych celów, w tym jako: wody lecznicze lub jako środki spożywcze specjalnego przeznaczenia czy też naturalne wody mineralne i/lub stołowe. Zrealizowane prace podstawowe dają nowe światło do dalszych, bardziej zaawansowanych prac w zakresie analiz rynkowych dla wdrożenia uzyskanych wyników w praktyce gospodarczej i społecznej.

Kluczowym czynnikiem będą potencjalne koszty związane z eksploatacją docelowej instalacji zateżania odpadowych wód termalnych. Poziom zużycia energii, a co za tym idzie koszty, w procesach RO są funkcją zasolenia wody, ponieważ wyższe ciśnienie osmotyczne wody jest wprost proporcjonalne do zasolenia (Bodzek, Konieczny 2005). Przy wyższym zmineralizowaniu wody naturalnej poddawanej procesowi zateżania wymagane jest wyższe ciśnienie transmembranowe, a tym samym większe zużycie energii elektrycznej związane z pracą pomp procesowych, które w przypadku procesu RO pochłaniają ponad 80% zużycia energii (Bodzek, Konieczny 2005). Inne czynniki energochłonne, w przypadku zateżania odpadowych wód termalnych odgrywają marginalną rolę ponieważ:

1) pobór wody z ujęcia nie jest czynnikiem kosztowym, gdyż zagospodarowywane są wody odpadowe, które eksploatowane są w celach ciepłowniczych;

2) konieczność wstępnego oczyszczania wody dla potrzeb RO jest ograniczona z uwagi na wysoką jakość badanych wysłodzonych wód termalnych, co decyduje, że procesy wstępnego uzdatniania wody mogą być ograniczone do mikrofiltracji/ultrafiltracji, a więc technik niskoenergetycznych;

3) konieczność stosowania pomp dozujących odczynniki chemiczne np. antyskalanty, biocydy, kwasy, zasady dla zapobiegania procesom skalingu membran, generalnie nie jest wymagana, z uwagi na wysoką jakość wody naturalnej.

Wielkość zużycia energii ma najbardziej istotne znaczenie w kontekście analiz związanych z wykorzystaniem swoistych cech wysłodzonych wód termalnych Mszczonowa do produkcji wód mineralnych. Dla obniżenia zużycia energii w zateżaniu wody i zminimalizowania kosztów rozważane mogą być dwa zasadnicze kierunki:

1) optymalizacja i minimalizowanie zużycia energii w procesach technologicznych,

2) wykorzystanie odnawialnych źródeł energii.

W przypadku rozpatrywanego ujęcia termalnych wód słodkich zużycie energii szacowane jest na poniżej 1 kWh/m<sup>3</sup>. Energia ta może zostać dostarczona ze źródeł odnawialnych, układów o charakterze hybrydowym, łączących więcej niż jedno źródło energii odnawialnej (OZE), na przykład energię wiatru i słońca. W celu zapewnienia ciągłej lub półciągłej eksploatacji, takie systemy nieskonsolidowane powinny zawierać urządzenia magazynujące energię.

Zespół pracowników Pracowni Odnawialnych Źródeł Energii IGSMiE PAN (2015) wykonał ocenę potencjału energetycznego wiatru dla rejonu Mszczonowa. Z pomiarów wykonanych anemometrami zainstalowanymi na dwóch różnych wysokościach, tj. 15 i 30 m n.p.t., w okresie niespełna 2 lat wynika, że średnia prędkość wiatru, zależnie od wysokości wynosi od 3,8 m/s (dla 15 m n.p.t.) do 4,7 m/s (dla 30 m n.p.t.). Wykorzystując dane pomiarowe dokonano ekstrapolacji wyników pomiarów prędkości wiatru na większe wysokości, tj. 60, 78 i 100 m n.p.t. Na tej podstawie stwierdzono najbardziej korzystne warunki, 6 m/s na wysokości 100 m n.p.t. Przeprowadzone badania wskazują na istotny potencjał OZE możliwy do wykorzystania w rozpatrywanych systemach do produkcji wód mineralnych.

## PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Przedstawione w pracy wyniki innowacyjnych i pilotowych badań wskazują na duży potencjał i możliwości wykorzystania naturalnych składników swoistych występujących w odpadowych wodach termalnych, głównie wapnia, magnezu, potasu, kwasu metakrzemowego i in. Wydaje się, że po przeprowadzeniu dalszych, uzupełniających testów, istnieje duże prawdopodobieństwo sukcesu gospodarczego związanego z wdrożeniem wyników badań na skalę przemysłową i wprowadzenie na rynek nowego gatunku wód. Należy podkreślić bowiem, że dla wody z ujęcia Mszczonów IG-1 uzyskano pozytywną opinię Zakładu Tworzyw Uzdrawiskowych Państwowego Zakładu Higieny w Poznaniu, potwierdzającą spełnienie wymagań określonych rozporządzeniem Ministra Zdrowia dla naturalnych wód mineralnych przeznaczonych do udostępnienia w opakowaniach jednostkowych (NIZP 2015). Naturalna woda termalna z ujęcia Mszczonów IG-1 jest nisko zmineralizowana. Woda z badanego ujęcia nie zawiera składników naturalnego pochodzenia potencjalnie toksycznych, w stężeniach uznanych za szkodliwe dla zdrowia. Testy laboratoryjne, przeprowadzone z wykorzystaniem membranowych metod zateżania wód z badanego ujęcia wskazały na możliwość pozyskania na ich bazie swoistych koncentratów. W wyniku zateżania wody w układzie RO, przy niskim ciśnieniu i wysokim poziomie odzysku permeatu, uzyskano wysokiej jakości koncentrat typu  $\text{HCO}_3\text{-Ca-Na}$  o mineralizacji  $1,21 \text{ g/dm}^3$  i podwyższonej zawartości kwasu metakrzemowego ( $65 \text{ mg/dm}^3$ ), wapnia ( $145 \text{ mg/dm}^3$ ), magnezu ( $32 \text{ mg/dm}^3$ ) oraz potasu ( $32 \text{ mg/dm}^3$ ). Wody termalne (w stanie naturalnym) ze względu na zróżnicowanie składu mineralnego i temperatury mogą być wykorzystane do różnych celów, w tym jako: wody lecznicze lub jako środki spożywcze specjalnego przeznaczenia, czy też naturalne wody mineralne i/lub stołowe. Dla obniżenia zużycia energii elektrycznej niezbędnej do procesu zateżania wody i zminimalizowania kosztów rozważono dwa zasadnicze podejścia: 1) optymalizację i zminimalizowanie zużycia energii w procesach technologicznych, 2) wykorzystanie odnawialnych źródeł energii. Wyniki dalszych uszczegóławiających badań, w odniesieniu do rozpatrywanych wód, będą przedmiotem kolejnych publikacji.

Praca została sfinansowana ze środków Narodowego Centrum Badań i Rozwoju, grant nr 245079 (2014-2017).

## LITERATURA

- BODZEK M., KONIECZNY K., 2005 — Wykorzystanie procesów membranowych w uzdatnianiu wody. Oficyna Wydawnicza Projprzem-EKO, Bydgoszcz, Poland.
- BUJAKOWSKI W., 2001 — Pierwsza w Polsce rekonstrukcja głębokiego otworu wiertniczego Mszczonów IG-1 do celów ciepłowniczych. Wyd. IGSMiE PAN, Kraków.
- IGSMiE PAN (2015) Pomiary natężenia wiatru. Ekspertyza wykonana na rzecz Geotermii Mazowieckiej SA (niepublikowane).
- NIZP, 2015 — Narodowy Instytut Zdrowia Publicznego Państwowy Zakład Higieny w Warszawie, Ekspertyza wykonana na rzecz Geotermii Mazowieckiej SA (niepublikowane).

- TOMASZEWSKA B., 2015 — Warunki hydrogeotermalne w regionie Mszczonowa. Technika Poszukiwań Geologicznych Geotermia, Zrównoważony Rozwój, 1/2015, 81–94.
- TOMASZEWSKA B., BODZEK M., 2013 — The removal of radionuclides during desalination of geothermal waters containing boron using the BWRO system. Desalination, 309, 284–290.
- TOMASZEWSKA B., PAJĄK L., 2013 — Using treated geothermal water to replenish network water losses in a district heating system. Polish Journal of Environmental Studies, 22 (1), 243–250.
- TOMASZEWSKA B., SZCZEPAŃSKI A., 2014 — Possibilities for the efficient utilisation of spent geothermal waters. Environ Sci Pollut Res 21:11409–11417.
- TOMASZEWSKA B., TYSZER M., BODZEK M., BUJAKOWSKI W., 2016 — Wstępne wyniki badań w kierunku uzyskania koncentratu na bazie wybranych wód zmineralizowanych. Technika Poszukiwań Geologicznych Geotermia, Zrównoważony Rozwój 1/2016.
- WHO, 2011 – World Health Organization, Guidelines for drinking water quality, fourth edition.

## **INNOVATIVE RESEARCH INTO THE USE OF SPECIFIC FEATURES OF MSZCZONOW GEOTHERMAL WATERS IN THE PRODUCTION OF MINERAL WATER**

### **ABSTRACT**

The paper presents the results of research aimed at concentrating waste thermal waters from the Mszczonów IG-1 well. The aim of the research was to obtain mineral water, waters with specific active ingredients and useful concentrates. The basic task was to determine the conditions that enable the implementation of solutions based on natural groundwater/thermal water resources and also on the natural minerals used in order to add valuable ingredients with physiological benefits to the water.

### **KEYWORDS**

Geothermics, Mszczonow, geothermal water, concentrate