



POLSKA AKADEMIA NAUK
Instytut Badań Systemowych

BADANIA SYSTEMOWE
Inżynieria Środowiska

**PRZYCZYNY ZMIAN
JAKOŚCI WODY W SYSTEMACH
WODOCIĄGOWYCH**

Janusz Łomotowski

Warszawa 2007





**PRZYCZYNY ZMIAN
JAKOŚCI WODY W SYSTEMACH
WODOCIĄGOWYCH**

**POLSKA AKADEMIA NAUK
INSTYTUT BADAŃ SYSTEMOWYCH**

Seria: BADANIA SYSTEMOWE, tom 55

Redaktor naukowy: prof. Jakub Gutenbaum

Podseria: Inżynieria Środowiska

Warszawa 2007

**PRZYCZYNY ZMIAN
JAKOŚCI WODY W SYSTEMACH
WODOCIĄGOWYCH**

Janusz Łomotowski

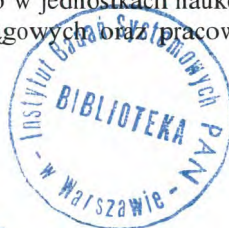
Publikacja wydana ze środków projektu badawczego MINISTERSTWA NAUKI i SZKOLNICTWA WYŻSZEGO: nr 3T11A 010 26.

Książka jest oryginalnym opracowaniem poświęconym ważnemu zagadnieniu, jakim jest utrzymanie jakości wody wodociągowej w czasie jej dystrybucji z zakładów wodociągowych do odbiorcy. Przedstawiono w niej podstawy teoretyczne czynników mogących wpływać na zmiany jakości wody w czasie jej przepływu przez przewody wodociągowe, omówiono wpływ procesów korozji rurociągów stalowych i żeliwnych na jakość wód wodociągowych, mechanizm powstawania biofilmów i przyczyny utraty stabilności biologicznej wody. Szczegółowo omówiono modele kinetyki zaniku substancji dezynfekujących w wodach wodociągowych oraz powstawania ubocznych produktów dezynfekcji wody. Przedstawiono oryginalny sposób opracowywania wyników badań pochodzących z monitoringu jakości wody wodociągowej z zastosowaniem algorytmów aproksymacji krigingowej. W książce proponuje się zastosowanie nowoczesnych metod modelowania matematycznego (sieci neuronowe) i aproksymacji (algorytmy krigingowe) w rozwiązywaniu złożonych zagadnień technologii wody, wchodzących w zakres inżynierii środowiska. Książka oparta jest na wieloletnich wynikach własnych doświadczeń Autora oraz dogłębnych studiach literaturowych. Nie tylko uzupełnia ona dotychczasowy stan wiedzy z zakresu stabilności chemicznej i biologicznej wody wodociągowej, ale w znacznym stopniu go rozszerza. Powinna znaleźć zainteresowanie nie tylko w jednostkach naukowych, ale również wśród eksploatatorów systemów wodociągowych oraz pracowników nadzoru sanitarnego.

Recenzenci:

Dr hab. Jan Studziński
Prof. Ryszard Szetela

Seni
Bibl. podręczna



45794

Komputerowa edycja tekstu: Anna Gostyńska

Druk i oprawa: ARTPRESS, tel. 052 354 95 10

© Instytut Badań Systemowych PAN, Warszawa 2007

Instytut Badań Systemowych PAN
Newelska 6, PL 01-447 Warsaw

Sekcja Informacji Naukowej i Wydawnictw IBS PAN
e-mail: biblioteka@ibspan.waw.pl

ISBN 978-83-89475-11-4

ISSN 0208-8029

1. WPROWADZENIE

W ostatnich latach obserwuje się bardzo duże zainteresowanie stabilnością chemiczną i biologiczną wody w systemach wodociągowych. Ma to bezpośredni związek z rozwojem metod analitycznych oraz badań epidemiologicznych nad wpływem poszczególnych składników wody na zdrowie człowieka. O stabilności wody, w dużym stopniu, decyduje jakość wody surowej ujmowanej na cele wodociągowe. Z tego względu ochrona jakości zasobów ujęć wody jest jednym z podstawowych zadań racjonalnej gospodarki wodnej każdego kraju. Stabilność wody w systemie zależy również od niezawodności technologicznej procesów uzdatniania. Szczególnie ważne jest, aby w czasie usuwania z wody domieszek mineralnych i biologicznych minimalizowano ilość wprowadzanych wraz z reagentami chemicznymi mikrozanieczyszczeń oraz powstających w procesach utleniania i dezynfekcji ubocznych produktów, najczęściej organicznych, wpływających niekorzystnie na organizm człowieka.

Utrata stabilności chemicznej i biologicznej wody w czasie jej przesyłu z zakładów uzdatniania wody do odbiorców to problem wszystkich systemów wodociągowych (Jolis i in., 1998). Zmiany jakości wody w czasie jej transportu i przechowywania były znane już w starożytności. Rzymskie akwedukty były wykonane w sposób pozwalający na dopływ wody do miasta w miarę ze stałą prędkością. Zapewniało to utrzymanie wody o dobrych cechach organoleptycznych. Wyloty akweduktów stanowiły fontanny, z których nadmiar wody odprowadzano do Tybru.

Zastosowane w starożytnym Rzymie rury ołowiane do rozprowadzania górskich, słabo zmineralizowanych wód, okresowo o niskim odczynie, przyczyniały się do wzbogacania tych wód w związki ołowiu wymywane z rur. Rozpuszczone związki ołowiu w wodzie pitej miały negatywny wpływ na zdrowia wielu starożytnych rzymian. Rury ołowiane były powszechnie stosowane u zarania budowy systemów wodociągowych. Jeszcze i dzisiaj w wielu krajach są eksploatowane instalacje, głównie wewnętrzne, wykona-

ne z rur ołowianych pomimo znajomości faktów o ich szkodliwym oddziaływaniu na jakość wody.

Badania nad stabilnością wody w systemach wodociągowych prowadzi się w wielu krajach (Akanle i in. 1997; AWWARF, 2005; Cho i in., 1997; Kowal, 2003; Sozański i Olańczuk-Neyman, 2002; Świdarska-Brózdź, 2000; Tataro 2001). W Polsce stabilność wody ma szczególnie znaczenie w dużych systemach wodociągowych (Grajper i in., 2003; Grabińska-Łoniewska i Wąsowski, 1995; Łomotowski i in. 2001), choć znacznie gorsza sytuacja jest w wodociągach wiejskich oraz o średniej wielkości. W przypadku wodociągów wiejskich dochodzi często do wtórnego skażenia wód wodociągowych wskutek korzystania przez część odbiorców okresowo z wodociągu zbiorowego i z wody pobieranej w sposób zmechanizowany z własnych zagrodowych studni (Bielawa i Michalkiewicz, 2002).

Podczas przepływu wody do odbiorców obserwuje się najczęściej pogorszenie własności organoleptycznych wody to jest smaku i zapachu oraz wzrost barwy i mętności wody. Dochodzić może również do wzrostu liczby oznaczanych bakterii wskaźnikowych. W przypadku wód poddawanych dezynfekcji chlorem lub dwutlenkiem chloru wzrasta w wodzie wodociągowej ilość ubocznych produktów dezynfekcji. Obserwuje się również przyrost stężenia żelaza i manganu oraz zmiany odczynu, twardości i zasadowości wody.

O składzie wody u odbiorców decyduje wiele czynników. Najczęściej przyczyną pogorszenia się jakości wody są procesy korozji instalacji wewnętrznych oraz zewnętrznych przewodów wodociągowych (Adrien i in., 2001; Bebee i in., 2001; Berghult i in., 1997), które są intensyfikowane obecnością w wodzie agresywnego dwutlenku węgla (Balcerzak i in., 1999; Bielski i Zymon, 1991; Dundore i in., 2000; Dembińska, 1993; Kowal, 1997; Kuś i in., 1993; Świdarska-Brózdź, 1998). Duży wpływ na korozję ma rodzaj materiału zastosowanego do budowy wodociągu (Balcerzak, 2002; Boulay i Edwards, 2001; Bowers i in., 1983; Catlin i in., 1996; Marjanowski J., 2002). W tabeli 1 przedstawiono odporność poszczególnych materiałów na to zjawisko.

O szybkości korozji decyduje nie tylko rodzaj materiału, z jakiego jest wykonana instalacja, ale również skład wody wodociągowej (tabela 2). Obowiązujące przez wiele lat w Polsce przepisy dopuszczające w wodzie wodociągowej stężenie żelaza do $0,5 \text{ g Fe/m}^3$ oraz manganu do $0,1 \text{ g Mn/m}^3$ spowodowały, że obecnie większość sieci wodociągowej jest mocno zainkrustowana osadami żelazisto-manganowymi (Bonetyński i in., 1999). Osady te stwierdza się w wielu wiejskich systemach wodociągowych w całości wykonywanych z rurociągów z PVC, PE czy PEHD.

O jakości wody u odbiorców w dużej mierze decyduje stan techniczny sieci i jej wiek (Gamrot i in., 2001), przerwy w działaniu wodociągu (Świderska-Bróż i Wolska, 2003) oraz warunki hydrauliczne panujące w sieci wodociągowej, takie jak prędkość przepływu, ciśnienie wody, a przede wszystkim czas przetrzymania wody w systemie nazywany umownie wiekiem wody (AWWARF, 2005; Imran i in., 2005). W Polsce na wydłużenie wieku wody, szczególnie w wiejskich wodociągach, miały wpływ obowiązujące normatywy przeciwpożarowego zaopatrzenia w wodę (Siwiec, 2002; Denczew, 2003).

Tabela 1. Odporność na korozję różnych materiałów stosowanych do budowy sieci wodociągowej i instalacji wewnętrznych

Materiał, z którego wykonany jest przewód wodociągowy	Odporność na korozję
Stal zwykła, węglowa	Najbardziej podatny materiał na korozję
Żeliwo szare	Materiał podatny na korozję
Żeliwo sferoidalne	Materiał podatny na korozję bardziej niż żeliwo szare
Stal lub żeliwo z wykładziną betonową	Duża odporność na korozję
Stal ocynkowana	Zabezpieczenie antykorozyjne zwiększa odporność na korozję, ale powłoki pasywne rozpuszczają się powodując wzrost stężenia cynku w wodzie u odbiorców
Azbestocement	Obserwuje się ługowanie związków wapnia i magnezu w przypadku wód zawierających agresywny dwutlenek węgla
Tworzywa sztuczne: PVC, poliamid, PEHD, PE, PP	Odporne na korozję. Obserwuje się wmywanie monomerów oraz plastyfikatorów z rurociągów przez wodę wodociągową. Rurociągi stosowane w wodociągach publicznych muszą posiadać atesty sanitarne. Na ściankach rurociągów tworzą się biofilmy
Miedź	Materiał wykorzystywany przy wykonywaniu instalacji wewnętrznych zimnej i ciepłej wody. Szybkość korozji zależy od jakości wody wodociągowej oraz wykonania instalacji. Podstawowym błędem jest wykonywanie instalacji z różnych materiałów. Przy instalacjach wykonanych z przewodów stalowych, stalowych ocynkowanych i miedzianych wskutek korozji następuje bardzo szybkie niszczenie instalacji. Przy wykonywaniu instalacji wewnętrznych z rur miedzianych powszechnie nie uwzględnia się wpływu jakości wody na szybkość wmywania związków miedzi przez wodę wodociągową.

Tabela 2. Czynniki wpływające na proces korozji i tworzenie osadów korozyjnych w systemach wodociągowych

Wskaźnik jakości wody	Wpływ na szybkość procesu korozji rurociągów stalowych i żeliwnych
Tlen rozpuszczony	Wysokie stężenia wpływają na wzrost szybkości korozji. Przy braku tlenu i chloru może dochodzić do procesów beztlenowych w strefie osadów i procesu denitryfikacji oraz powstawania siarczków na drodze redukcji siarczanów. Procesy te zachodzą jedynie w przypadku obecności w wodzie (osadach) związków organicznych. Zmniejszenie ilości tlenu w wodzie zwiększa szybkość ługowania produktów korozji rur stalowych i żeliwnych
Agresywny dwutlenek węgla	Intensyfikacja korozji, w wyniku niszczenia powłok pasywnych
Odczyn	Wysoki odczyn spowalnia korozję stali i żeliwa; niski intensyfikuje ten proces
Twardość ogólna i zasadowość wody	Wysoka twardość wody hamuje korozję szczególnie, gdy dochodzi do wytrącania węglanu wapnia na powierzchni ścianek przewodów. Naruszenie równowagi węglanowej może być powodem wytrącania się w rurociągach minerałów węglanowych i intensywnego zarastania przewodów wodociągowych osadami
Siarczany i chlorki	Wzrost stężeń tych jonów intensyfikuje korozję, gdyż zwiększa się przewodnictwo właściwe wody. Proces zależy od zasadowości wody i powstawania pasywnych powłok węglanowych
Azotany	Intensyfikacja szybkości korozji
Miedź	Intensyfikacja szybkości korozji
Żelazo i mangan	Intensyfikacja szybkości korozji wskutek nierównomiernego wytrącania się osadów na powierzchni rurociągów stalowych i żeliwnych i tworzenia ogniw galwanicznych. Obecność jonów żelaza i manganu w wodach wodociągowych sprzyja rozwojowi bakterii żelazistych i manganowych
Sód i potas	Zwiększają przewodnictwo elektryczne wody, co powoduje przyspieszenie korozji
Jon siarczkowy i hydrosiarkowy	Intensyfikacja korozji wskutek rozwoju bakterii siarkowych
Amoniak	Intensyfikacja korozji wskutek rozwoju bakterii nityfikacyjnych
Chlor wolny	Zwiększa intensywność korozji elektrochemicznej stali, ale wpływa na zmniejszenie korozji biologicznej.
Temperatura wody	Ze wzrostem temperatury, zjawisko korozji przebiega z większą szybkością
Przewodnictwo właściwe wody	Wzrost intensyfikuje korozję
Fosforany i związki humusowe	Inhibitory procesów korozyjnych

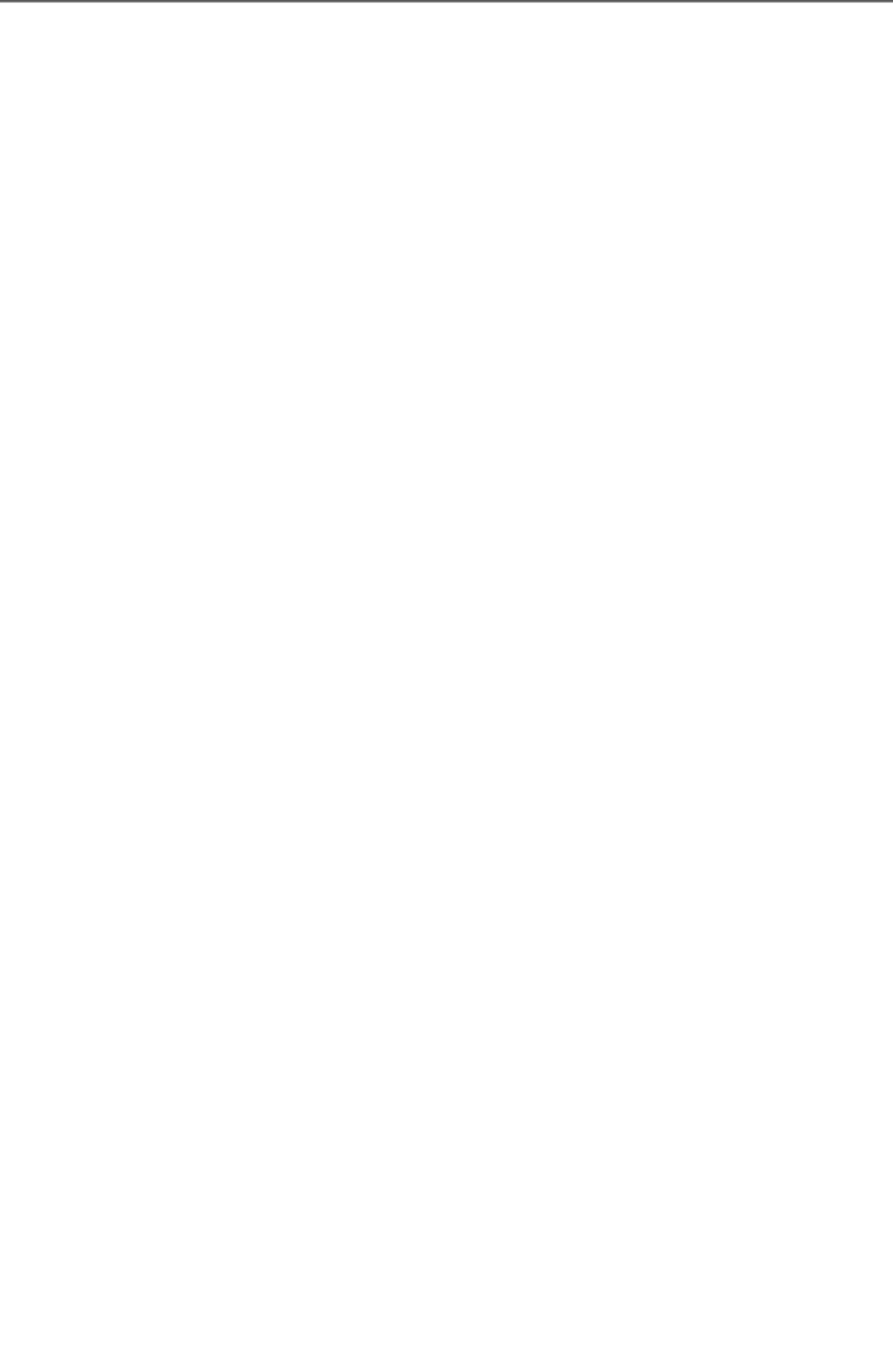
Tabela 3. Czynniki eksploatacyjne wpływające na proces korozji i tworzenie się osadów w przewodach wodociągowych

Czynnik eksploatacyjny	Wpływ na szybkość procesu korozji rurociągów stalowych i żeliwnych
Stan techniczny (jakość wykonania, szczelność, zabezpieczenie antykorozyjne)	Ze wzrostem wieku przewodów, pogarsza się ich stan techniczny i wzrasta szybkość korozji. Zła jakość wykonania zwiększa prawdopodobieństwo korozji
Płukanie i czyszczenie przewodów, wymiana renowacja zniszczonych przewodów lub ich odcinków, właściwa konserwacja rurociągów i montaż, zastosowanie armatury ochronnej i odcinającej, zaworów zwrotnych i odpowietrzników	Zmniejsza szybkość korozji
Prędkość przepływu wody i jej zmiany dobowe, zmiany jej kierunku przepływu i ciśnienia	Małe prędkości zwiększają możliwość wystąpienia korozji, z uwagi na dłuższy czas kontaktu wody z przewodem, duże prędkości przepływu powodują odrywanie produktów korozji z powierzchni przewodów
Charakter przepływu wody	Przepływ turbulentny wody zwiększa szybkość korozji
Rozbiór wody i dobowa zmienność	Małe rozbiory wody zwiększają intensywność korozji, podobnie jak wydłużony kontakt wody z instalacją, wysoki rozbiór wody przyczynia się do odrywania produktów korozji z powierzchni rur
Sposób zaprojektowania sieci wodociągowej:	Przewymiarowanie sieci wodociągowej w fazie projektowania, np. przez uwzględnienie zapotrzebowania wody na cele przeciwpożarowe, powoduje spadek jej prędkości przepływu, co zwiększa możliwość wystąpienia korozji
Czas przebywania wody w sieci wodociągowej	Wydłużenie wieku wody powoduje pogorszenie jej jakości. Zjawisko to widoczne jest szczególnie na końcówkach sieci
Mieszanie się wód pochodzących z różnych ujęć lub SUW w systemie wodociągowym	Częste zmiany kierunku przepływu wody i zmiany jej składu, zwiększają potencjał wytrącania się minerałów z wody. Przy zmianie kierunku przepływu wody dochodzi do wynoszenia osadów z rurociągów

Duży wpływ na jakość wody u odbiorców ma powstawanie na wewnętrznych ściankach rurociągów biofilmów (Block J.C. i in., 1997, Edyvellan i in., 1998a i 1998b; Percival i in. 1998; Forster i in.; 2001; Ohgaki i Sathasivan, 1999; Świdarska-Brózdź, 2003). Biofilmy przyczyniają się do zwiększenia ryzyka wtórnego mikrobiologicznego skażenia wody. W systemach wody ciepłej powszechnie powstają biofilmy z udziałem bakterii rodzaju *Legionella* (van der Kooij i in., 2005).

Przy ocenie stabilności wody w sieci wodociągowej konieczne jest rozpoznanie procesów ługowania związków z produktów korozji i wytrącania się z wody trudno rozpuszczalnych związków i minerałów (Łomotowski, Siwoń, 2004).

Celem niniejszego opracowania było przedstawienie aktualnego stanu wiedzy o procesach wpływających na zmiany składu wody w systemach wodociągowych. Praca ma przybliżyć szerszemu gronu techników i inżynierów sanitarnych wiedzę z tego zakresu. Nie wyczerpuje ona całości zagadnień, gdyż każdy system wodociągowy ma swoją specyfikę i trudno jest przenosić doświadczenia z jednego obiektu na drugi. Założeniem autora było przedstawienie tych problemów, które mają charakter uniwersalny.



6. DEZYNFEKCYJA WODY A STABILNOŚĆ CHEMICZNA I BIOLOGICZNA

6.1. Kinetyka zaniku stężeń chloru w wodzie wodociągowej

W dużych systemach wodociągowych proces dezynfekcji wody prowadzi się głównie wodą chlorową produkowaną z chloru gazowego lub roztworami dwutlenku chloru wytwarzanego na miejscu najczęściej przez zakwaszenie chlorynu sodowego kwasem solnym. W małych lub średniej wielkości zakładach produkcji wody dezynfekcję prowadzi się roztworami podchlorynu sodu.

Uwzględniając kinetykę procesu zaniku dezynfekanta w wodzie należy wyróżnić dwa charakterystyczne etapy. Pierwszy etap zachodzi bezpośrednio po dodaniu dezynfekanta do wody, a o szybkości jego zaniku w tym okresie decydują reakcje pomiędzy dezynfekantem a łatwo podatnymi na utlenianie związkami organicznymi i mineralnymi jak azotyny, amoniak, żelazo(II), mangan(II) czy siarkowodór. Etap ten zachodzi od kilku minut do kilku godzin w zależności od składu chemicznego wody i jej temperatury.

W tym okresie szybkość zaniku chloru opisuje się równaniami kinetyki (Vieira i in., 2004):

- reakcji równoległych

$$C(t) = C_0 \cdot x \cdot \exp(-k_1 t) + C_0 \cdot (1 - x) \cdot \exp(-k_2 t) \quad (35)$$

- limitowanej reakcji pierwszego rzędu

$$C(t) = C^* + (C_0 - C^*) \exp(-k t) \quad (36)$$

- reakcji drugiego rzędu

$$C(t) = C_0 \frac{1-R}{1-R \cdot \exp(-kt)} \quad (37)$$

- reakcji n -tego rzędu

$$C(t) = \left[k \cdot t \cdot (n-1) + \left(\frac{1}{C_0} \right)^{n-1} \right]^{\frac{1}{n-1}} \quad (38)$$

gdzie:

C_0 stężenie chloru w wodzie w chwili początkowej; mg Cl_2/dm^3 ;

$C(t)$ stężenie chloru w wodzie po czasie t ; mg Cl_2/dm^3 ;

C^* stężenie końcowe chloru; mg Cl_2/dm^3 ;

t czas kontaktu wody z chlorem, h;

n rząd reakcji;

x bezwymiarowa stała empiryczna;

k, k_1, k_2 empiryczne stałe zaniku chloru w wodzie, h^{-1} .

W drugim etapie szybkość zaniku chloru w wodzie opisuje się kinetyką reakcji pierwszego rzędu (Haas i Karra, 1984; Biswas i in., 1993; Vasconcelos i in., 1997; Kiéné i in., 1998):

$$C(t) = C_0 \exp(-k t) \quad (39)$$

W tabeli 21 przedstawiono stałe szybkości zaniku chloru ustalone w różnych badaniach, a na rysunku 37 przykładowe krzywe zaniku chloru ustalone w warunkach laboratoryjnych.

Kiéne i in. (1998) stwierdzili, że wartość stałej szybkości zaniku chloru k zależy od zawartość związków organicznych i temperatury i może być opisana zależnością:

$$k = a \cdot [\text{TOC}] \cdot \exp\left(\frac{-b}{T}\right) \quad (40)$$

gdzie:

$[\text{TOC}]$ zawartość węgla organicznego w wodzie; mg C/dm^3 ;

T temperatura wody; K;

a, b stałe empiryczne.

Tabela 21. Stałe szybkości zaniku chloru w objętości wody k_b ustalone w różnych badaniach

Stała zaniku chloru w objętości wody k [h^{-1}]	Źródło danych
0,07-0,11	Zhang i in. (1992)
0,02	Clark i in. (1993)
0,01-0,24	Chambers i in. (1995)
0,02-0,30	Powell i in. (2000)
0,048-0,614	AWWARF (2005)
Badania własne	
0,009-0,15	Uzdatnione wody podziemne o utlenialności poniżej 2,0 mg O_2/dm^3
0,05-0,36	Uzdatnione wody podziemne o utlenialności powyżej 2,0 mg O_2/dm^3

Badania Vieira i in. (2004) wykazały, że na wartość stałej k ma wpływ stężenie początkowego chloru C_0 . Uogólnili oni zależność (40) do postaci:

$$k = a \cdot [\text{TOC}] \cdot \frac{c}{C_0} \exp\left(\frac{-b}{T}\right) \quad (41)$$

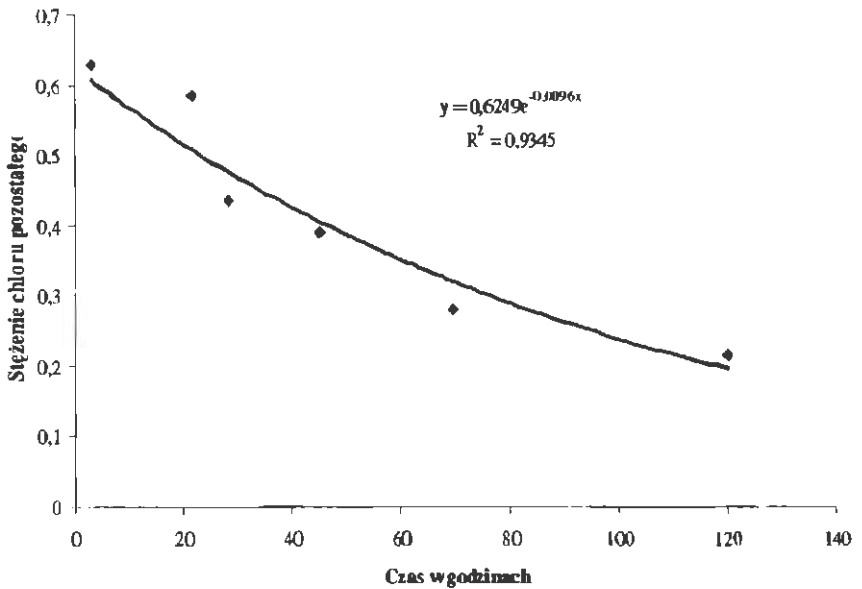
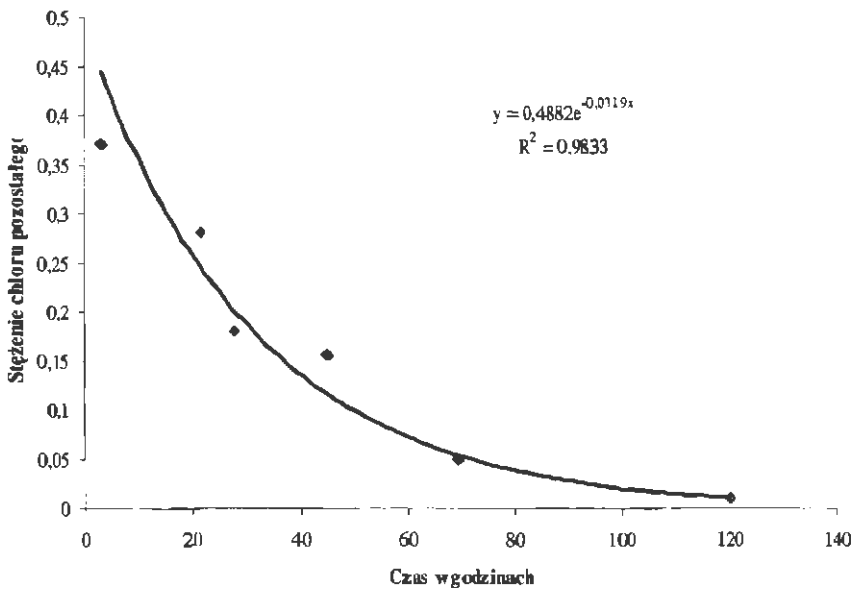
gdzie c jest stałą empiryczną.

Według Powell i in. (2000) stałą k można wyznaczać z empirycznych zależności:

$$k = \frac{c_1}{C_0} \cdot ([\text{TOC}] - f) \cdot \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right) \quad (42)$$

lub

$$k = \frac{c_2}{C_0} \cdot (\text{UV} - h) \cdot \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right) \quad (43)$$



Rysunek 37. Przykładowe wyniki badań zaniku chloru w wodzie i wyznaczenia stałej k

gdzie:

UV	absorbancja światła ultrafioletowego przy długości fali 254 nm, cm^{-1} ;
[TOC]	zawartość węgla organicznego w wodzie; mg C/dm^3 ;
E	energia aktywacji zależna od rodzaju związków będących w wodzie wyznaczana eksperymentalnie; J/mol ;
R	uniwersalna stała gazowa;
c_1, c_2, f, h	stałe empiryczne.

Rossmann (2000) do prognozowania szybkości zmian chloru w wodzie stosował równanie różniczkowe:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{kC}{C_L - C} \quad (44)$$

będące uogólnionym modelem równania Michelisa-Mentena, przy czym stałe k i C_L wyznaczał z zależności:

$$k = -0,32 \cdot UV^{1,365} \cdot \frac{100 \cdot UV}{[\text{DOC}]} \quad (45)$$

$$C_L = 4,98 \cdot UV - 1,91 \cdot [\text{DOC}] \quad (46)$$

Przy analizie zmian stężeń chloru w czasie przepływu wody przez rurociągi, należy uwzględnić zanik chloru w objętości wody oraz w osadach i biofilmach powstałych na ściankach przewodów (rys. 38):

$$\frac{dC}{dt} = \left(\frac{dC}{dt} \right)_b + \left(\frac{dC}{dt} \right)_w \quad (47)$$

gdzie indeksem dolnym b oznaczono szybkość zaniku chloru w objętości wody a indeksem dolnym w szybkość zaniku chloru na ściankach rurociągów.

Zakłada się, że stałe szybkości zaniku stężeń chloru w warunkach laboratoryjnych są równe stałym szybkości zaniku w objętości wody w urządzeniach i przewodach wodociągowych (Castro i Neves, 2003):

$$\left(\frac{dC}{dt} \right)_b = -k_b C = -k C \quad (48)$$

zużycie chloru w objętości
przepływającej wody

współczynnik k_b



zużycie chloru na
powierzni rurociągu

współczynnik k_w

Szczegół A

dyfuzyjne
wnikanie
chloru



uwalnianie
produktów
korozji i
metabolizmu



Rysunek 38. Schemat procesów wpływających na szybkość zaniku chloru w czasie przepływu wody przez rurociąg

Szybkość zaniku chloru na powierzchni ścianek opisuje się zależnością:

$$\left(\frac{dC}{dt}\right)_w = -\frac{1}{R_h} k_w^* C_w \quad (49)$$

gdzie:

k_w^* rzeczywista stała szybkości zaniku chloru na powierzchni wewnętrznej rurociągu, $m \cdot s^{-1}$;

C_w stężenie chloru na powierzchni wewnętrznej rurociągu w $mg \text{ Cl}_2/dm^3$, którego wartość zależy od dyfuzyjnego przenikania masy molekuł dezynfekanta z wody do powierzchni ścianek rurociągu.

Szybkość dyfuzyjnego przenikania masy określa zależność:

$$\left(\frac{dC}{dt}\right)_M = -\frac{1}{R_h} k_F (C - C_W) \quad (50)$$

gdzie:

C stężenie chloru w wodzie, $\text{mg Cl}_2/\text{dm}^3$

k_F współczynnik dyfuzyjnego przenikania masy w $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ wyliczony z zależności (6)

Szybkość zaniku stężenia chloru na powierzchni ścianek wewnętrznych rurociągu musi się równać szybkości transferu masy:

$$\left(\frac{dC}{dt}\right)_W = \left(\frac{dC}{dt}\right)_M \quad (51)$$

$$k_W^* C_W = k_F (C - C_W) \quad (52)$$

Równanie (52) pozwala wyliczyć stężenie chloru na powierzchni wewnętrznej rurociągu C_W :

$$C_W = \frac{k_F}{(k_W^* + k_F)} \cdot C \quad (53)$$

Podstawiając zależność (53) do równania (50) uzyskamy:

$$\left(\frac{dC}{dt}\right)_W = -\frac{1}{R_h} \cdot \frac{k_W^* k_F}{(k_W^* + k_F)} \cdot C \quad (54)$$

Wartość określoną wyrażeniem:

$$k_W = \frac{1}{R_h} \cdot \frac{k_W^* k_F}{(k_W^* + k_F)} \quad (55)$$

nazywa się stałą zaniku szybkości stężeń chloru na powierzchni ścianek rurociągu.

Uwzględniając zależności (48), (54) i (55) w równaniu (47) otrzymamy:

$$\frac{dC}{dt} = -k \cdot C - k_W \cdot C = -(k + k_W) \cdot C \quad (56)$$

Wartość:

$$k_{Cl} = k + k_w \quad (57)$$

nazywa się stałą szybkości zaniku chloru w rurociągach. Stała zaniku chloru w przewodach wodociągowych podaje się w h^{-1} .

Ustalając w warunkach laboratoryjnych wartości stałej k oraz zmiany stężeń chloru w czasie przesyłu wody można określić wpływ materiału, z jakiego jest wykonany rurociąg na szybkość zaniku chloru na ściankach rurociągów k_w . Badania takie były przeprowadzone przez Hallama i in., (2002). Wyniki tych badań przedstawiono w tabeli 22.

Tabela 22. Wpływ materiału na stałą szybkości zaniku chloru na ściankach rurociągów (Hallama i in. 2002)

Materiał	Zakres zmienności stałej k_w h^{-1}	Wartość średnia stałej k_w h^{-1}
Badania przeprowadzone na czynnej sieci wodociągowej		
Rury z żeliwa szarego	0,035-2,5	0,67
Rury żeliwne odlewane odśrodkowo	0,1-1,8	0,33
Rury z żeliwa sferoidalnego z wykładziną cementową	0,04-0,45	0,13
Rury z polietylenu o średniej gęstości (MDPE)	0,009-0,25	0,05
Rury z polichlorku winylu (PVC)	0,05-0,25	0,09
Badania przeprowadzone w warunkach laboratoryjnych		
Rury z żeliwa sferoidalnego z wykładziną cementową	0,001-0,55	0,14
Rury z polietylenu o średniej gęstości (MDPE)	0,001-0,18	0,05
Rury z polichlorku winylu (PVC)	0,001-0,22	0,09

Największe wartości k_w obserwuje się na rurociągach żeliwnych. Jest to zrozumiałe, gdyż w czasie korozji rurociągów żeliwnych powstają jony Fe^{2+} , które są szybko utleniane przez silne utleniacze. Szybkość zaniku chloru była najniższa na ściankach przewodów wykonanych z tworzyw sztucz-

nych. Również zastosowanie wykładziny cementowej kilkukrotnie zmniejsza wartość współczynnika k_W .

W USA prowadzono wieloletnie badania nad wpływem różnych czynników na stabilność biologiczną i chemiczną wody (AWWARF, 2005). Do modelowania zmian stężenia chloru w przewodach wodociągowych stosowano równanie:

$$C_{Cl}(t) = C_{Cl}(0) \cdot \exp \left[- \left(k \cdot UV + \frac{k_{W1}}{D} \right) \cdot A^{(T-20)} \cdot t \right] \quad (58)$$

gdzie:

- $C_{Cl}(0)$ stężenie początkowe chloru (chloramin) wodzie, mg Cl/dm³;
- $C_{Cl}(t)$ stężenie chloru (chloramin) po czasie t [h] przebywania wody w rurociągu, mg Cl/dm³;
- UV absorbancja światła ultrafioletowego przy długości fali 254 nm, cm⁻¹;
- k stała szybkości zaniku chloru (chloramin) w zależności od zawartości związków organicznych określonych absorbancją UV; cm/h;
- k_{W1} stała szybkości zaniku chloru (chloramin) na ściankach przewodu; m/h;
- D średnica rurociągu, m;
- A stała empiryczna określająca wpływ temperatury wody na szybkość zaniku stężenia chloru (chloramin); -;
- T temperatura wody, °C.

Ustalone eksperymentalnie parametry równania (58) dla szybkości zaniku chloru zostały zestawione w tabeli 23, a dla chloramin w tabeli 24. Również te badania wykazały, że najszybszy zanik dezynfekantów miał miejsce w rurociągach narażonych na korozję z powstawaniem wolnych jonów Fe²⁺. Rurociągi z tworzyw sztucznych oraz rurociągi żeliwne z wykładziną cementową charakteryzują się mniejszą szybkością zaniku chloru (chloramin) na powierzchniach wewnętrznych rurociągów.

Tabela 23. Wpływ materiału na parametry równania (58) określające szybkość zaniku chloru w przewodach wodociągowych (AWWARF, 2005)

Materiał	Parametr w równaniu		
	k cm/h	k_{w1} m/h	A
PVC	0,048	0,276	1,15
Żeliwo z wykładziną cementową	0,084	0,276	1,18
Żeliwo bez wykładziny	0,172	2,480	1,13
Rurociąg stalowy z rur galwanizowanych	0,614	2,126	1,04

Tabela 24. Wpływ materiału na parametry równania (58) określające szybkość zaniku chloramin w przewodach wodociągowych (AWWARF, 2005)

Materiał	Parametr w równaniu		
	k cm/h	k_{w1} m/h	A
PVC	0,020	0,276	1,16
Żeliwo z wykładziną cementową	0,017	0,433	1,16
Żeliwo bez wykładziny	0,142	3,307	1,11
Rurociąg stalowy z rur galwanizowanych	0,319	2,874	1,12

W równaniu (58) stała k zależna jest od zawartości substancji organicznych określanych pośrednio za pomocą absorbancji fal o długości 254 nm. Badania prowadzono dla tych samych wód o metodycznie zróżnicowanym składzie chemicznym. W przypadku, gdyby nie było oddziaływania substancji uwalnianych z powierzchni rurociągów do przepływającej wody, to stałe k dla różnych materiałów powinny przyjmować wartości tego samego rzędu. Badania tego nie potwierdziły. Największe wartości stwierdzono dla rurociągów stalowych i żeliwnych, przy czym w przypadku rurociągów stalowych były one kilkukrotnie większe od stałych dla rurociągów żeliwnych. Pośrednio wykazano więc, że rurociągi stalowe najbardziej wpływają nie tylko na szybkość zaniku chloru ale również na stabilność chemiczną wód wodociągowych.

Przy modelowaniu stabilności biologicznej wody w systemie wodociągowym należy brać pod uwagę materiał, z którego jest zbudowana sieć wodociągowa.

6.2. Kinetyka niszczenia mikroorganizmów w wodach wodociągowych

Zmniejszenie się liczby mikroorganizmów w badanej wodzie pod wpływem chloru można modelować (Cho i in., 2003):

a) równaniem Chich-Watsona:

$$\ln \frac{N(t)}{N(0)} = -k_d C(0)^n t \quad (59)$$

b) zmodyfikowanym równaniem Chich-Watsona uwzględniającym zanik stężenia chloru w czasie kontaktu z wodą:

$$\ln \frac{N(t)}{N(0)} = -\frac{k_d C(0)^n}{n k_{Cl}} \cdot [1 - \exp(-n k_{Cl} t)] \quad (60)$$

c) zmodyfikowanym równaniem Homa:

$$\ln \frac{N(t)}{N(0)} = -\left(\frac{m}{n k_{Cl}}\right)^m \cdot k_d \cdot C(0)^n \cdot \left[1 - \exp\left(\frac{-n k_{Cl} t}{m}\right)\right]^m \quad (61)$$

gdzie:

- $N(0)$ liczba badanych drobnoustrojów w chwili początkowej, NPL/dm³;
- $N(t)$ liczba badanych drobnoustrojów po czasie t [h], NPL/dm³;
- $C(0)$ stężenie początkowe dezynfekanta, mg/dm³;
- k_d stała szybkości zaniku drobnoustrojów, dm³/(mg·h);
- k_{Cl} stała szybkości zaniku chloru; h⁻¹;
- n, m stałe empiryczne.

Liczne badania wykazały (Barbeau i in., 2005; Cho i in. 2002, i 2003; Radziwiński i in. 2002; Rennecker i in.1999), że uniwersalna formuła sprawdzająca się dla różnych czynników dezynfekcyjnych (chloru, dwutlenku chloru, chloramin, ozonu, rodnika hydroksylowego) ma postać:

$$\ln \frac{N(t)}{N(0)} = \begin{cases} 0 & t \leq T_{lag} \\ -k_d \bar{C}(t - T_{lag}) & t \geq T_{lag} \end{cases} \quad (62)$$

gdzie:

$$\bar{C} = \frac{1}{t} \int_0^t C(t) dt \quad (63)$$

a T_{lag} jest minimalnym czasem kontaktu drobnoustrojów z czynnikiem dezynfekcyjnym, aby rozpoczął się proces ich zaniku. Przy czasach krótszych od T_{lag} nie dochodzi do dezynfekcji wody.

Z równania (62) wynika, że przy długim czasie kontaktu wody z dezynfekantem, zanik drobnoustrojów w badanej wodzie można w przybliżeniu modelować równaniem różniczkowym:

$$\frac{dN(t)}{dt} = -k_d \cdot \bar{C}(t) \quad (64)$$

W przewodach wodociągowych wtórny rozwój drobnoustrojów ma miejsce w biofilmach, z których organizmy są uwalniane do przepływającej wody. Rozwój drobnoustrojów w biofilmie można modelować równaniem Monoda:

$$\frac{dN(t)}{dt} = \mu_{\max} \cdot \frac{C_s}{K_s + C_s} \quad (65)$$

gdzie:

μ_{\max} maksymalna specyficzna dla danego mikroorganizmu szybkość wzrostu liczby drobnoustrojów, d^{-1} ;

C_s stężenie substratu limitującego wzrost mikroorganizmów, mg/dm^3 ;

K_s stała saturacji, mg/dm^3 .

Do wtórnego skażenia wody wodociągowej będzie dochodzić wtedy, gdy na powierzchni rurociągu szybkość zaniku drobnoustrojów, określona równaniem (64), będzie większa od szybkości wzrostu drobnoustrojów, czyli będzie spełniony warunek:

$$k_d \cdot \bar{C} \geq \mu_{\max} \cdot \frac{C_s}{K_s + C_s} \quad (66)$$

z którego uzyskujemy zależność:

$$\bar{C} \geq \frac{\mu_{\max}}{k_d} \cdot \left(\frac{C_s}{K_s + C_s} \right) \quad (67)$$

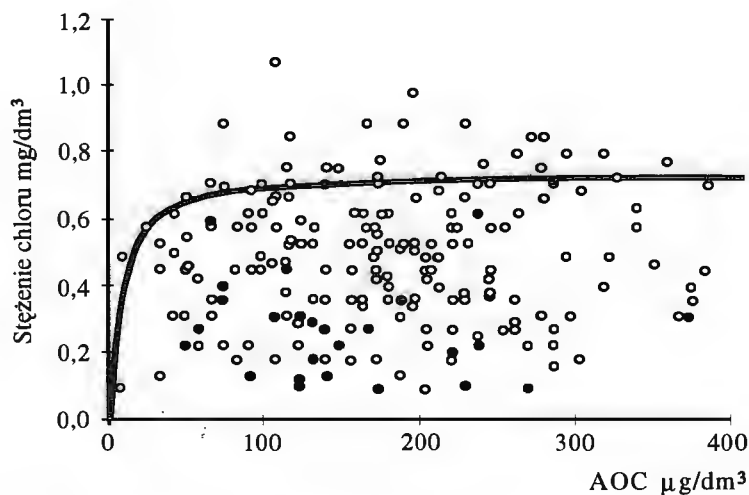
Wprowadzając zmienną:

$$R = \frac{\mu_{\max}}{k_d} \quad (68)$$

uzyskamy warunek, który musi być spełniony, aby nie dochodziło do wtórnego rozwoju drobnoustrojów w sieci wodociągowej, przy obecności czynnika dezynfekcyjnego w wodzie:

$$\bar{C} \geq R \cdot \frac{C_s}{K_s + C_s} \quad (69)$$

Zależność (69) była wykorzystywana przez Harrington i in. (2002) w badaniach nad rozwojem bakterii nityfikacyjnych w systemach wodociągowych. Srinivasan i Harrington (2007) wykorzystali ją w badaniach nad wtórnym skażeniem bakteriami heterotroficznymi wody wodociągowej (rys. 39).



Rysunek 39. Wpływ AOC na wymagane stężenie chloru w wodzie wodociągowej dla osiągnięcia jej stabilności biologicznej (punkty zaczerńnione wtórny rozwój drobnoustrojów w sieci wodociągowej, punkty białe brak rozwoju drobnoustrojów w sieci) (Srinivasan i Harrington, 2007)

Przy ustalaniu stężenia dezynfekanta gwarantującego powstrzymanie wtórnego skażenia wód wodociągowych nie można się kierować jedynie wynikami badań szybkości zaniku drobnoustrojów przeprowadzonych w warunkach laboratoryjnych, gdyż należy uwzględnić także mechanizm tworzenia biofilmów i wyplukiwania z nich drobnoustrojów oraz zaniku dezynfekanta w sieci wodociągowej. W przypadkach, gdy dojdzie do wtórnego rozwoju drobnoustrojów wskaźnikowych w sieci wodociągowej ich usunięcie wymaga zastosowania dużych stężeń dezynfekanta i długiego czasu prowadzenia procesu dezynfekcji sieci wodociągowej.

Dla przykładu, w jednym z polskich systemów wodociągowych nastąpił wtórny rozwój bakterii *Pseudomonas aeroginesa*. Wodociąg ten uzdatniał wody podziemne i było wielkim zaskoczeniem dla eksploatujących system, że do takiego skażenia doszło. Przyczyną wtórnego skażenia było okresowe podawanie do sieci wodociągowej wody z podwyższoną zawartością manganu, a jak wcześniej informowano bakterie *Pseudomonas aeroginesa* są zaliczane do bakterii manganowych. Uwolnienie systemu wodociągowego od tych bakterii trwało ponad rok. Konieczne było wprowadzenie nie tylko zwiększonych dawek chloru do wody podawanej do sieci, ale podwyższenie sprawności usuwania manganu z wody. Przykład ten obrazuje wynikający z nierówności (69) wniosek, że dezynfekcja wody jest wtedy skuteczna i zapewnia stabilność biologiczną wody w systemie, gdy w procesie uzdatniania wody obniży się poziom substancji limitujących wzrost drobnoustrojów w przewodach wodociągowych. Dotyczy to nie tylko bakterii heterotroficznych, ale przede wszystkim bakterii autotroficznych: żelazistych, manganowych, nityfikacyjnych i siarkowych.

6.3. Powstawanie ubocznych produktów dezynfekcji wody

Ogólnie znany jest fakt, że w czasie dezynfekcji wody powstają uboczne produkty tego procesu, które wpływają na ocenę sanitarną wody wodociągowej. Szczegółowe dane na ten temat można znaleźć w pracy Kowala i Świdorskiej-Brózdź (1996), w pracy zbiorowej pod. red. Nowackiego i Biłozora (2000) oraz w przeglądowym artykule autorstwa Sadiq i Rodriguez (2004). W tabeli 25 przedstawiono wykaz związków powstających w czasie dezynfekcji wody o najwyższych klasach toksyczności dla organizmu człowieka.

Tabela 25. Wykaz związków powstających w czasie dezynfekcji wody o najwyższych klasach toksyczności dla organizmów ludzkich (US EPA, 1999)

Grupa ubocznych produktów dezynfekcji wody (DPBs)	Związek	Klasa toksyczności*	Potencjalne szkodliwe oddziaływanie na organizm ludzki
Trihalometany (THM)	Chloroform	B2	Nowotwory wątroby i nerek, oddziaływanie na układ rozrodczy
	Dibromochlorometan	C	Oddziaływanie na układ nerwowy i rozrodczy, wątrobę oraz nerki
	Bromodichlorometan	B2	Nowotwory wątroby i nerek, oddziaływanie na układ rozrodczy
	Bromoform	B2	Nowotwory, oddziaływania na wątrobę, nerki, układ nerwowy i rozrodczy
Haloacetonitryle (HAN)	Trichloroacetonitryl	C	Nowotwory, oddziaływania mutagenne i clastogeniczne
Związki organiczne	Formaldehyd	B1	Mutogenne przy inhalacyjnym wchłanianiu
	2-Chlorophenol	D	Nowotwory, czynnik przyczyniający się do powstawania guzów
Kwasy haloacetowe (HAA)	Kwas dichloroacetowy	B2	Nowotwory, oddziaływania na układ rozrodczy i rozwój organizmu człowieka
	Kwas trichloroacetowy	C	Oddziaływanie na wątrobę i nerki, śledzionę i rozwój organizmu człowieka
Związki nieorganiczne	Bromiany	B2	Nowotwory
	Chlorany	D	Oddziaływania na układ rozrodczy i rozwój organizmu człowieka

*A – działanie kancerogenne na organizm człowieka, B1 – prawdopodobne działanie kancerogenne na organizm człowieka z epidemiologicznymi dowodami, B2 – prawdopodobne działanie kancerogenne na organizm człowieka z dowodami ustalonymi w skali laboratoryjnej, C – możliwe działanie kancerogenne, D – brak klasyfikacji.

Największe znaczenie sanitarne ma powstawanie w czasie dezynfekcji wody trihalometanów (THM). Są to związki lotne i do organizmu człowieka przedostają się w małych ilościach wraz ze spożywaną wodą, a ich dobową dawkę związaną jest z wnikaniem przez drogi oddechowe i skórę w czasie kąpieli, mycia naczyń i utrzymania higieny osobistej. Podgrzewanie wody zwiększa szybkość dyfuzji THM do powietrza i każda kąpiel to toksyczna inhalacja, w przypadku, gdy związki te występują w dużych stężeniach w wodzie wodociągowej. Wykazały to badania prowadzone przez Jo i in. (1990).

Sumę wszystkich THM (TTHM) powstających w czasie dezynfekcji wody chlorem, można określić z ogólnej zależności (Hrynaszkiewicz i Kucharski, 2000):

$$[\text{TTHM}] = k_{\text{THM}} \cdot [\text{Pre}]^a \cdot [\text{Cl}_2]^b \cdot t^c \cdot \sqrt[1]{10^d} \cdot (\text{pH} - e) \quad (70)$$

gdzie:

- [TTHM] stężenie sumy THM oznaczanych w wodzie, mg/dm^3 ;
 k_{THM} stała szybkości tworzenia THM, h^{-1} ;
 [Pre] wskaźnik jakości wody określający poziom prekursorów tworzenia THM, najczęściej określany za pomocą absorpcji promieniowania o długości 254 nm [cm^{-1}], OWO [$\text{mg C}/\text{dm}^3$] lub ChZT [$\text{mg O}_2/\text{dm}^3$];
 [Cl_2] stężenie chloru w chwili rozpoczęcia dezynfekcji, mg/dm^3 ;
 t czas trwania kontaktu wody z chlorem, h;
 T temperatura wody, K;
 pH odczyn wody;
 a, b, c, d, e stałe empiryczne.

W przypadku wody dezynfekowanej chlorem lub chloraminą, zmiany stężenia TTHM w sieci wodociągowej określa się ogólnym modelem (Hastad Methods..., 2003-2004):

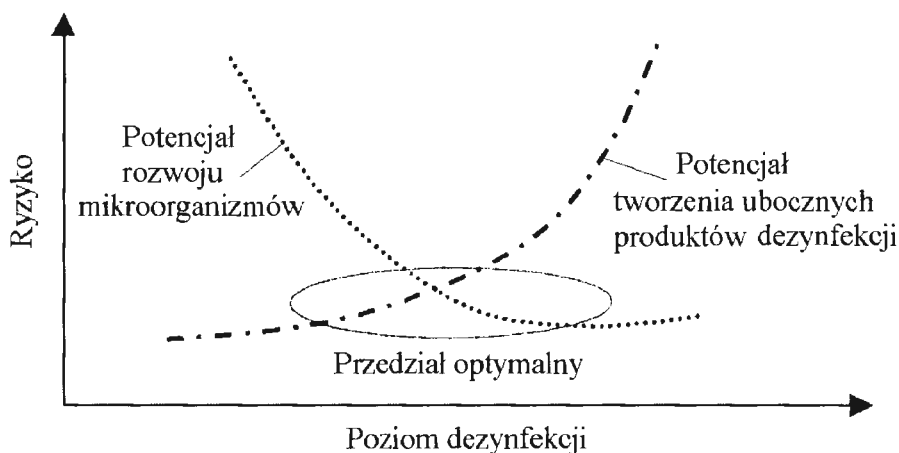
$$[\text{TTHM}](t) = C_0^{\text{TTHM}} + (P_{\text{TTHM}} - C_0^{\text{TTHM}}) \cdot [1 - \exp(-k_{\text{TTHM}}^* \cdot t)] \quad (71)$$

gdzie:

- [TTHM](t) stężenie TTHM. po czasie t [h]; mg/dm^3 ;
 C_0^{TTHM} stężenie początkowe TTHM. w wodzie podawanej do sieci, mg/dm^3 ;

- P_{TTHM} potencjał powstawania TTHM. w wodzie, mg/dm^3 ;
- k^*_{TTHM} doświadczalna stała szybkości tworzenia THM. w sieci wodociągowej, h^{-1} .

Przy ustalaniu dawki dezynfektanta należy brać pod uwagę potencjał tworzenia się ubocznych produktów dezynfekcji wody oraz ograniczenie możliwości wtórnego rozwoju drobnoustrojów w sieci wodociągowej (rys. 40). Jest to specyficzne zadanie optymalizacyjne, gdyż o poziomie dezynfektanta decyduje skład wody podawanej do sieci zależny od jakości wody ujmowanej na cele wodociągowe oraz sprawności działania układu technologicznego zakładu produkującego wodę.



Rysunek 40. Ogólna zasada optymalizacji poziomu dezynfekcji wody w oparciu o potencjał wtórnego rozwoju mikroorganizmów w sieci wodociągowej oraz potencjału tworzenia produktów ubocznych (Sadiq i Rodriguez, 2004)

Obniżenie potencjału tworzenia się ubocznych produktów dezynfekcji w sieci wymaga usunięcia z wody prekursorów ich tworzenia, do których zalicza się głównie związki organiczne.

Dużą skuteczność usuwania z wód powierzchniowych prekursorów THM uzyskuje się na ujęciach infiltracyjnych. Usuwanie związków organicznych zachodzi również z dużą sprawnością na filtrach powolnych oraz na biologicznie czynnych filtrach z węglem aktywnym. Zastosowanie tych technologii uzdatniania wód powierzchniowych ogranicza dawkę dezynfektanta, obniża potencjał tworzenia się ubocznych produktów dezynfekcji i podwyższa stabilność biologiczną wody wodociągowej.

Tabela 26. Ważniejsze grupy ubocznych produktów powstających podczas stosowania różnych utleniaczy w czasie uzdatniania wody (znak + oznacza tworzenie się danego związku)(Sadiq i Rodriguez, 2004)

Grupa ubocznych produktów dezynfekcji wody (DPBs)	Charakterystyczny związek danej grupy	Chlor	Ozon	ClO ₂	Chloraminy
Trihalometany (THM) Inne haloalkany Haloalkeny	Chloroform	+	+*		+
Kwasy halooctowe (HAA) Kwasy haloaromatyczne Inne kwasy halomonokarboksyłowe Nienasycone kwasy halo-karboksyłowe Kwasy halodikarboksyłowe Kwasy halotrikarboksyłowe MX i analogi Inne halofurany Haloketony	Kwas chlorooctowy	+			+
Haloacetonitryle (HAN) Inne halonitryle Haloaldehydy Haloalkohole Fenole Halonitrometany	Chloroacetonitryl Chlorek cyjanu Wodzian chloralu 2-chlorofenol Chloropikryna	+	+		+
Związki nieorganiczne	Bromiany, podbromiany, chloryny, chlorany		+	+	
Związki organiczne Aldehydy alifatyczne Inne aldehydy Ketony alifatyczne i aromatyczne Kwasy karboksylowe Kwasy aromatyczne Aldehydo- i ketonokwasy Kwasy hydroksykarboksylowe Inne	Formaldehyd Aceton Kwas octowy Kwas benzoesowy	+	+	+	+

*przy ozonowaniu powstaje bromoform, gdy w wodzie są obecne bromki

Poprawę składu chemicznego wody poddanej dezynfekcji można uzyskać także przez zmianę czynnika dezynfekcyjnego (tabela 26). Zastosowa-

nie dwutlenku chloru w miejsce chloru ogranicza powstawanie THM., kwasów haloctowych i haloacetonitryli. Ten czynnik dezynfekcyjny, z tych powodów, jest coraz częściej stosowany na dużych zakładach wodociągowych uzdatniających wody powierzchniowe.

6.4. Modelowanie zmian stężeń chloru w systemach wodociągowych

W Polsce jest małe zainteresowanie ciągłą kontrolą stężeń dezynfektantów w sieci wodociągowej. Za granicą problem ten jest dostrzegany w dużych systemach wodociągowych uzdatniających wody powierzchniowe. Wraz z wielkością systemu wzrasta odpowiedzialność właściciela wodociągu za stan sanitarny wody dostarczanej odbiorcom.

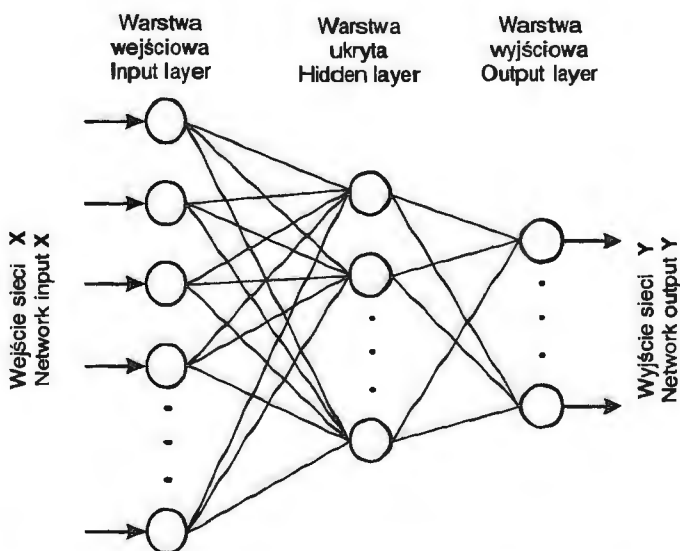
Modelowanie zmian stężeń chloru w sieci wodociągowej w oparciu o modele mechanistyczne, oparte o równania różniczkowe opisujące przemiany chemiczne, jest zadaniem karkołomnym. Związane jest to z dynamicznymi zmianami rozbioru wody, jakości wody podawanej do sieci i jej temperatury, przemieszczaniem się mikrozwiesin pochodzących z biofilmów i produktów korozji do transportowanej lub magazynowanej wody w zbiornikach wodociągowych oraz wieloma innymi dynamicznie się zmieniającymi czynnikami.

W przypadku modelowania zmian stężeń chloru w systemie wodociągowym konieczne jest posiadanie skalibrowanego modelu hydraulicznego sieci, którego wykonanie dla rozbudowanych sieci wodociągowych wymaga znacznych nakładów finansowych i czasu. Modele hydrauliczne systemu najczęściej sporządza się jedynie dla sieci magistralnych, a jak wykazano wcześniej, o stężeniu chloru u odbiorcy decydują w dużym stopniu zjawiska zachodzące w sieci rozdzielczej i instalacjach wewnętrznych.

Ostatnie badania wykazały, że z powodzeniem dynamiczne zmiany stężeń chloru w systemach wodociągowym lub ich elementach można prognozować z zastosowaniem sieci neuronowych (Rodriguez i Sérodes, 1999; Sérodes i in. 2001; Gibbs i in., 2006).

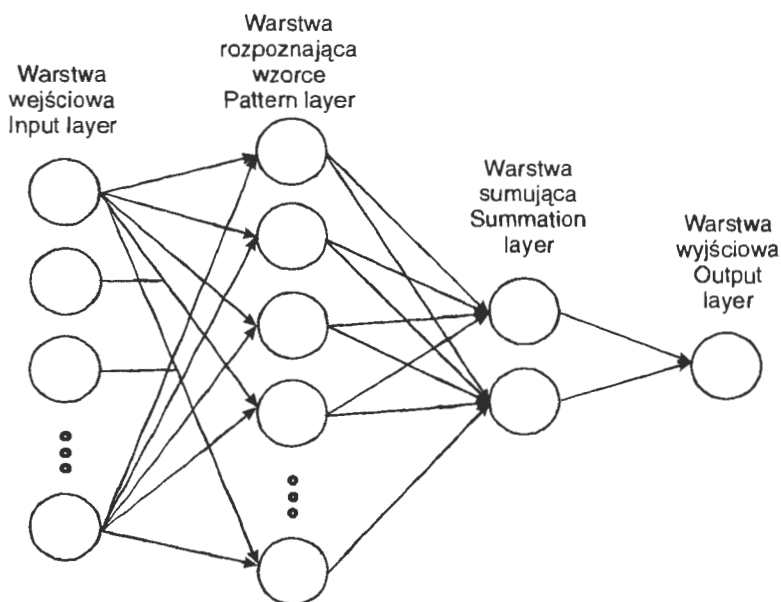
Rodriguez i Sérodes (1999) zastosowali do modelowania zmian stężeń chloru perceptronową sztuczną sieć neuronową o pojedynczej warstwie ukrytej (rys. 41). Przeanalizowano trzyletni szereg czasowy dobowych zmian stężeń chloru pozostającego w zbiornikach wody czystej w systemach wodociągowych miasta Saint-Foy (Kanada) oraz dwumiesięczny (jeden miesiąc zimowy i jeden letni) szereg pomiarów stężeń chloru wykonywanych co dwie godzinny w sieci magistralnej miasta Quebec (Kanada),

w kilku punktach na głównej magistrali wodociągowej. W przypadku pierwszym prognozowane było stężenie chloru pozostałego w wodzie na odpływie ze zbiornika, na podstawie stężenia chloru w wodzie dopływającej, temperatury wody i dawki chloru stosowanej w zakładzie wodociągowym. W przypadku drugiego wodociągu prognozowano stężenie chloru pozostałego w wodzie w dalej położonych punktach magistrali, na podstawie natężenia przepływu wody w rurociągu oraz dawek chloru stosowanych w stacji uzdatniania wody. Mimo bardzo prostej struktury sieci neuronowej uzyskano bardzo dobre wyniki prognoz.



Rysunek 41. Schemat sieci perceptronowej o pojedynczej warstwie ukrytej

Sérodes i in. (2001), przeanalizowali poszerzony zbiór danych pochodzących z omawianego wcześniej wodociągu Saint-Foy w Kanadzie i do prognozy stężeń chloru pozostałego w wodzie wypływającej ze zbiornika wody czystej zastosowali sieć neuronową GRNN (*Generalized Regression Neural Networks*) realizującej regresję uogólnioną (rys. 42). Najlepsza z opracowanych sieci prognozowała stężenie chloru pozostałego w wodzie na 4 godziny wcześniej na podstawie 5 poprzedzających pomiarów. Predykcja stężeń chloru pozwoliła na wyeliminowanie stosowania zbyt dużych lub zbyt małych dawek chloru koniecznych dla osiągnięcia zadowalającego stopnia dezynfekcji wody.



Rysunek 42. Schemat sztucznej sieci neuronowej GRNN realizującej regresję uogólnioną

Określenie przydatności sieci GRNN i bazujących na perceptronie wielowarstwowym MLP (*Multi Layer Perceptron*) o pojedynczej warstwie ukrytej do modelowania zmian stężeń chloru w systemach wodociągowych było przedmiotem badań przeprowadzonych przez Gibbsa i in. (2006). Autorzy ci dysponowali 5. letnim ciągiem pomiarów z lat 1996-2001, pochodzących z systemu wodociągowego Hope Valley, (Adelaide, Australia). Zbiór danych pomiarowych obejmował temperaturę wody i stężeń chloru w różnych punktach sieci wodociągowej, wyniki pomiarów natężenia przepływu w wybranych punktach sieci oraz badań stężenia rozpuszczonego węgla organicznego i absorpcji promieniowania UV_{254} wody ujmowanej na cele wodociągowe. Najlepsze wyniki prognoz uzyskano dla sztucznych sieci neuronowych typu MLP.

Podobne badania przeprowadził Bowden i in. (2006). Autorzy ci przeanalizowali szereg czasowy pomiarów stężenia chloru w wodzie w różnych punktach sieci wodociągowej miasta Adelaide (Australia) zasilanej z ujęcia Mypong, zmiany natężeń przepływu w sieci wodociągowej oraz mętności, temperatury i odczynu wody na ujęciu z okresu od marca do sierpnia 2002 r.. Sieci typu GRNN pozwalały prognozować stężenie chloru nawet z 72-godzinnym wyprzedzeniem z bardzo wysokim współczynnikiem determinacji (R^2) wynoszący 0,96 dla korelacji wartości obserwowanych i prognozowanych wartości stężeń chloru.

Prognozowanie koniecznych do zastosowania dawek chloru w oparciu o skład i rozbiór wody ma duże znaczenie technologiczne i sanitarne. Jest to element optymalizacji wielokryterialnej, w której należy brać pod uwagę aspekt ekonomiczny (minimalizacja kosztu zużytego dezynfekanta) oraz sanitarny (minimalizacja ilości powstających ubocznych produktów dezynfekcji wody oraz ograniczenie potencjału wtórnego rozwoju mikroorganizmów w sieci wodociągowej). Opracowanie algorytmów sieci neuronowych jest możliwe jedynie wtedy, gdy prowadzony jest ciągły monitoring pracy zakładu uzdatniania wody oraz sieci wodociągowej. W Polsce nie zwraca się uwagi na fakt, że wiedzę o systemie zdobywa się w oparciu o analizę danych archiwalnych uzyskanych z eksploatacji danego systemu.

10. PODSUMOWANIE

Eksploatując system wodociągowy należy zwracać uwagę nie tylko na koszt produkcji i dystrybucji wody, ale również na procesy, które zachodzą w przewodach wodociągowych. Utrzymanie stabilności chemicznej i biologicznej wody jest problemem światowym. W Polsce problem ten jest zauważany tylko wtedy, gdy dojdzie do drastycznych zmian jakości wody wodociągowej u odbiorców, szczególnie w zakresie domieszek biologicznych.

Istnieje pilna potrzeba, aby eksploatujący systemy wodociągowe a także właściciele systemów komunalnych, głównie władze samorządowe, zrozumiały, że racjonalna gospodarka każdego systemu powinna być oparta na wiedzy, doświadczeniach, a przede wszystkim na ciągłej analizie danych pochodzących z monitoringu obiektów wchodzących w skład systemu. W Polsce sytuacja w tym zakresie nie jest najlepsza.

Przedstawione w pracy materiały są wynikiem wieloletnich badań i studiów. Nie jest to cała wiedza autora o stabilności wody w systemach wodociągowych. Przedstawione w pracy tezy mają na celu wyartykułowanie tych zjawisk i metod badawczych, które powinny być powszechnie znane wśród pracowników odpowiedzialnych za eksploatację wodociągów. Przedstawiają one również kierunki dalszych badań naukowych nad złożonymi procesami mającymi miejsce w każdym systemie wodociągowym.

Literatura

- Adrien R., Ellaway M., Lin J. (2001): Study of corrosion material accumulated on the inner wall of steel water pipe. *Corrosion Science*, **43**, 11: 2065-2081.
- Akanle O.A., Asubiojo O.I., Nkono N.A., Ogunsua A.O., Oluwole A.F., Spyrou N.M., Ward N.I (1997): Trace elements in drinking water and groundwater samples in Southern Nigeria. *The Science of the Total Environment*, **208**, 1-2: 1-8.
- Aleksejew W.S. (1975): Biologičeskij kolmataž skwažyn. *Gidrotehnika i Melioracije*, **4**: 240-245.
- American Society of Civil Engineers (ASCE): Sedimentation engineering. *Manuals and Reports on Engineering Practice*, No. 54, Vito A. Vanoni ed., New York 1975.
- Andrzejewski G., Borkowski M., Łomotowski J., (2000): Stabilność chemiczna wody wodociągowej na przykładzie miasta Strzelina. *Mat. IV Ogólnopolskiego Sympozjum Naukowo-Szkoleniowego nt.: Wspomaganie komputerowe w projektowaniu i eksploatacji systemów wodociągowych i kanalizacyjnych*, PZITS Poznań, Świnoujście-Kopenhaga.
- Arora D.R., Gautam V., Arora B. (2002): Biological warfare: Bioterrorism. *Indian Journal of Medical Microbiology*, **20**, 1: 6-11.
- AWWARF (2005): Effects of blending on distribution system water quality. AWWA, USA.
- Bajer A. (2001): Naturalne źródła inwazji oportunistycznych. *Mat. Konf. nt.: Skazenie wody, gleby i żywności przez pasożytnicze pierwotniaki: konsekwencje epidemiologiczne*. Warszawa, s.21-25.
- Balcerzak W. (2002): Zmiany jakości wody w systemie jej dystrybucji. *Mat. Konf. „Zaopatrzenie w wodę i jakość wód”*, PZITS Gdańsk, ss. 815-823.
- Balcerzak W., Knapik K., Kubala K.(1999): Modelowanie zjawiska zanieczyszczenia wody w sieci wodociągowej. *GWITS*, **6**: 201-206.
- Barbeau B., Desjardins R., Mysoreb C., Prévost M., (2005): Impacts of water quality on chlorine and chlorine dioxide efficacy in natural waters. *Water Research*, **39**: 2024-2033.
- Beebe E., Clement J.A., Kriven W.M., Sarin P., Snoeyink V.L. (2001): Physico-chemical characteristics of corrosion scales in old iron pipes. *Water Research*, **35**, 12: 2961-2969.
- Beech I.B, Coutinho C.L.M. (2003): Biofilms on corroding materials. In: *Biofilms in Medicine, Industry and Environmental Biotechnology - Characteristics, Analysis and Control*. Edited by Lens P, Moran A.P., Mahony T, Stoodly P, O'Flaherty V: IWA Publishing of Alliance House; pp. 115-131.
- Beech I.B., Sunner J. (2004): Biocorrosion: towards understanding interactions between biofilms and metals. *Current Opinion in Biotechnology*, **15**: 181-186.

- Beger K. (1966): *Leitfaden der Trink und Brauchwasser Biologie*. VEB Gustav Fischer Verlag, Jena.
- Berghult B., Broo A., Elfstrom A., Hedberg T., Johannsson E.L., Sander A. (1997): Iron corrosion in drinking water distribution systems - surface complexation aspects. *Water Research*, **39**, 12: 77-93.
- Bielawa J., Michałkiewicz M. (2002): Ocena zmian jakości wody pitnej na przykładzie wodociągu w Zbąszyniu. *Mat. Konf. „Zaopatrzenie w wodę i jakość wód”*, PZITS, Gdańsk 2002, 330-343.
- Bielski A., Zymon W. (1991): Analiza możliwości stabilizacji agresywnych wód powierzchniowych. *Ochrona Środowiska*, 2(43): 25-27.
- Biswas, P., Lu, C., Clark, R. M., (1993): A model for chlorine concentration decay in pipes. *Water Research*, **27**, 12: 1715-1724.
- Bonetyński K., Kowalski D., Stelmach K. (1999): Skutki stosowania normy 0,5 gFe/m³ w wodzie uzdatnionej na przykładzie wybranego wodociągu komunalnego. *Ochrona środowiska*, 4(75): 9-11.
- Boulay N., Edwards M. (2001): Role of temperature, chlorine and organic matter in copper corrosion by - product release in soft water. *Water Research*, **35**, 3: 683-690.
- Bowden G. J., Nixon J. B., Dandy G. C., Maier H. R., Holmes M. (2006): Forecasting chlorine residuals in a water distribution system using a general regression neural network. *Mathematical and Computer Modelling*, **44**: 469-484.
- Bowers E., Fox K.P., Tate C.H. (1983): The interior surface of galvanized steel pipe: a potential factor in corrosion resistance. *JAWWA*, 2: 83-86.
- Bryzewska M., Leyko W. (2000): *Biofizyka kwasów nukleinowych dla biologów*, Warszawa: PWN.
- Chambers V. K., Creasy J. D., Joy J. S. (1995): Modelling free and total chlorine decay in potable water distribution systems. *Journal of Water Supply: Research and Technology – AQUA*, **44**: 60-69.
- Catlin J.O., Douglas B.D., Merrill D.T. (1996): Water quality deterioration from corrosion of cement - mortar linings. *JAWWA*, 3: 99-107.
- Castro P., Neves M. (2003): Chlorine decay in water distribution systems case study -Lousada network. *Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry*, **2**, 2: 261-266.
- Cho S., Choi Y., Chung Y., Hwang M., Lee H., Lim Y., Park S., Park Y., Shin D., Yang H. (1997): Risk assessment and management of drinking water pollutants in Korea. *Water Science and Technology*, **36**, 12: 309-323
- Cho M., Chung H., Yoon. J. (2002): Effect of pH and importance of ozone initiated radical reactions in inactivating *Bacillus subtilis* spore. *Ozone Sci. Eng.* **24**: 145-150.

- Cho, M., Chung H., Yoon. J. (2003): Disinfection of water containing natural organic matter by using ozone-initiated radical reactions. *Applied and Environmental Microbiology*, **69**, 4: 2284-2291.
- Clark R. M., Grayman W. M., Males R. M., Hess A. F. (1993): Modeling contaminant propagation in drinking-water distribution systems. *J. Environ. Eng.* **119**: 349-364.
- Comment on „An ATP-based method for monitoring the microbiological drinking water quality in a distribution network” by E. Delahaye et al., 2003. *Water Research*, **37**: 3689-3696. *Water Research*, 2005, **39**: 2778-2779.
- de Beer D, Kühl M. (2001): *Interfacial microbial mats and biofilms*. In Boudreau B.P., Jørgensen B.B. (eds.) *The Benthic Boundary Layer*. Oxford University Press, New York.
- Delahaye E., Welté B., Levic Y., Leblond G., Montiel A. (2003): An ATP-based method for monitoring the microbiological drinking water quality in a distribution network. *Water Research*, **37**: 3689-3696.
- Dembińska J. (1993): Ocena agresywności korozyjnej wód wodociągowych w stosunku do materiałów instalacyjnych. *GWITS*, **11**: 274-276.
- Denczew S. (2003): Wpływ sposobu zaopatrzenia przeciwpożarowego na jakość wody w sieci wodociągowej. *Ochrona Środowiska*, **4**: 37-38.
- Donlan R.M. (2002): Biofilms: Microbial life on surfaces. *Emerging Infectious Diseases*, **8**, 9: 881-890.
- Doggett M.S. (2000): Characterization of fungal biofilms within a municipal water distribution system. *Appl. Environ. Microbiol.*, **66**, 3: 1249-1251.
- Dubiel M., Hsu C.H, Chien C.C., Mansfeld F., Newman D.K. (2002): Microbial iron respiration can protect steel from corrosion. *Appl. Environ. Microbiol.*, **68**: 1440-1445.
- Dundore E., Le Chevallier M., Schierman J., Volk Ch. (2000): Practical evaluation of iron corrosion control in a drinking water distribution system. *Water Research*, **34**, 6: 1967-1974.
- Edyvean G.J., Knapp J.S., Percival S.L., Wales D.S. (1998a): Biofilm development on stainless steel in mains water. *Water Research*, **32**, 1: 243-253.
- Edyvean G.J., Knapp J.S., Percival S.L., Wales D.S. (1998b): Biofilms, mains water and stainless steel. *Water Research*, **32**, 7: 2187-2201.
- Fleming K.K., Harrington G.W., Noguera. D.R. (2005): Nitrification potential curves: A new strategy for nitrification prevention. *JAWWA*, **97**, 8: 90-99.
- Forster C.F., Hallam N.B., Simms J., West J.R. (2001): The potential for biofilm growth in water distribution systems. *Water Research*, **35**, 17: 4063-4071.
- Frankel R. B., Bazylnski D. A. (2003): Biologically induced mineralization by bacteria. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **54**, 1: 95-114.
- Frigenbaum, C., Gal-Or L., Yahalom, J., (1978): Scale protection criteria in natural waters. *Corrosion*, **34**, 4: 133-137.

- Gamrot B., Kuś K., Malicka K., Ścieranka G. (2001): Wpływ eksploatacji i stanu technicznego sieci na jakość wody wodociągowej. *Ochrona Środowiska*, 3(82): 17-20.
- Gauthier V., Gérard B., Portal J-M., Block J-C. Gatel D., (1999): Organic matter as loose deposits in a drinking water distribution system. *Water Research*, **33**, 4: 1014-1026.
- Geldreich, E.E.(1996): *Microbial quality of water supply in distribution systems*. Lewis Publishers, Boca Raton.
- Gibbs M. S., Morgan N., Maier H.R., Dandy G.C., Nixon J.B., Holmes M. (2006): Investigation into the relationship between chlorine decay and water distribution parameters using data driven methods. *Mathematical and Computer Modelling*, **44**: 485-498.
- Goldsztejn P., Skrzypek G. (2004): Wykorzystanie metod interpolacji do numerycznego kreślenia map powierzchni geologicznych na podstawie nieregularnie rozmieszczonych danych. *Przegląd Geologiczny*, **52**, 3: 233-236.
- Grabińska-Łoniewska A., Wąsowski J. (1995): Wtórne zanieczyszczenie wody w warszawskiej sieci wodociągowej. *Ochrona Środowiska*, 3(58): 56-62.
- Grajper P., Kuś K., Ścieranka G., Wyczarska - Kokot J., Zakrzewska G. (2003): Wpływ spadku zużycia wody w miastach zaopatrywanych przez wodociąg grupowy GPW w Katowicach na jakość wody w systemie dystrybucji. *Ochrona Środowiska*, 3: 29-34.
- Haas, C. N., Karra, S. B., (1984): Kinetics of wastewater chlorine demand exertion. *J. WPCF*, **56**, 2: 170-173.
- HAESTAD METHODS. *Advanced water distribution modeling and management*. Haestad Press, Waterbury, CT USA, 2003-2004.
- Hallam N.B., West J.R., Forster C.F., Powell J.C., Spencer I., (2002): The decay of chlorine associated with the pipe wall in water distribution systems. *Water Research*, **36**: 3479-3488.
- Hang D.T. (2003): *Microbiological study of the anaerobic corrosion of iron*. Max Planck Institut für Marine Mikrobiologie, Bremen (tezy rozprawy doktorskiej).
- Harrington G.W., Noguera D.R., Kandou A.I., VanHoven D.J. (2002): Pilot scale evaluation of nitrification control strategies. *JAWWA*, **94**, 11: 78-89.
- Hermanowicz S. W. (2001): A simple 2D biofilm model yields a variety of morphological features. *Mathematical Biosciences*, **169**: 1-14.
- Hermanowicz S. W. (1999): Two-dimensional simulations of biofilm development: effects of external environmental conditions. *Wat. Sci. Tech.* **39**, 7: 107-114.
- Hoffman M., Nager H.D., Suchański W. (2000): Teoria i praktyka fosforanowej ochrony sieci wodociągowych. *IV Międzyn. Konf., „Zaopatrzenie w wodę, jakość i ochrona wód”*, Kraków, 647-660.

- Horn H., Hempel D.C. (1997): Growth and decay in an auto-/heterotrophic biofilm. *Water Research*, **31**, 9: 2243-2252.
- Hrynaszkiewicz t., Kucharski M. (2000): Model matematyczny do obliczania stężenia THM w chlorowanej wodzie. *Ochrona Środowiska*, 3(78): 9-12.
- Imran S.A., Dietz J.D., Mutoti G., Taylor J.S., Randall A.A. (2005): Modified Larsons ratio incorporating temperature, water age, and electroneutrality effects on red water release. *Journal of Environmental Engineering ASCE*, 11: 1514-1520.
- Jo W.K., Weisel C.P., Liroy P.J. (1990): Chloroform exposure and the health risk associated with multiple uses of chlorinated tap water. *Risk Anal.* **10**, 4: 581-585.
- Jolis D., Faber W.W., Diyamandoglu V. (1998): Biological stability of drinking water in New York City. *Wat. Sci. Tech.*, **38**, 6: 181-190.
- Kazubski S.L. (2001): Wiciowce i pełzaki. Biologia wybranych gatunków: Giadzia, Entameba, Acanthamoeba, Neglera. *Mat. Konf. nt.: Skażenie wody, gleby i żywności przez pasożytnicze pierwotniaki: konsekwencje epidemiologiczne*. Warszawa, 8-10.
- Kielemenos J., De Boever P., Verstraete W. (2000): Influence of denitrification on corrosion of iron and stainless steel powder. *Environ. Sci. Technol.*, **34**: 663-671.
- Kiéné L., Lu W., Lévi Y.. (1998): Relative importance of the phenomena responsible for chlorine decay in drinking water distribution systems. *Wat. Sci. Tech.*, **38**, 6: 219-227.
- Kitanidis P. K. (1997): *Introduction to Geostatistics: Applications to Hydrogeology*. Cambridge University Press, Cambridge.
- Kortepeter M.G., Parker G.W. (1999): Potential biological weapons threats. *Emerging Infectious Diseases*, **5**, 4: 523-527.
- Kowal A.L. (1997): Ochrona sieci wodociągowej przed korozją i zarastaniem. *Ochrona Środowiska*, 4(67): 3-6.
- Kowal A.L. (2003): Przyczyny i zapobieganie zmianom jakości wody w systemach wodociągowych. *Ochrona Środowiska*, 4: 3-6.
- Kowal A.L., Świdarska-Bróż M. (1996): *Oczyszczanie wody*. PWN, Warszawa-Wrocław.
- Kuch A. (1988): Investigations of the reduction and re-oxidation kinetics of iron (III) oxide scales formed in waters. *Corrosion Sci.*, **28**, 3: 221-231.
- Kuś K., Okoń D., Piechurski F. (1993): Badania nad obniżeniem agresywności korozyjnej wód. *Ochrona Środowiska*, 4(51): 19-21.
- Larson, T.E., Skold, R. V., (1958): Laboratory studies relating mineral water quality of water to corrosion of steel and cast iron. *Corrosion*, **14**, 6: 285-288.

- LeChevallier M.W., Babcock T.M., Lee R.G. (1987): Examination and characterization of distribution system biofilms. *Appl. Environ. Microbiol.*, **53**: 2714-2724.
- Lehtola M.J., Nissinen T.K., Miettinen I.T., Martikainen P.J., Vartiainen T., (2004): Removal of soft deposits from the distribution system improves the drinking water quality. *Water Research*, **38**: 601-610.
- Lehtola M.J., Juhna T., Miettinen I.T., Vartiainen T., Martikainen P.J. (2004): Formation of biofilms in drinking water distribution networks, a case study in two cities in Finland and Latvia. *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* **31**: 489-494.
- Lin Y-P., Singer P.C. (2005): Effects of seed material and solution composition on calcite precipitation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **69**, 18: 4495-4504.
- Lipponen, M.T.T., Suutari, M.H., Martikainen, P.J., (2002): Occurrence of nitrifying bacteria and nitrification in Finnish drinking water distribution systems. *Water Research*, **36**: 4319-4329.
- Lipponen M.T.T., Pertti J., Martikainen P.J., Ritva E., Vasara R.E., Servomaa K., Outi Zacheusa O., Kontroa M.H., (2004): Occurrence of nitrifiers and diversity of ammonia-oxidizing bacteria in developing drinking water biofilms. *Water Research*, **38**: 4424-4434.
- Lu C., Biswas P., Clark R.M., (1995): Simultaneous transport of substrates, disinfectants and microorganisms in water pipes. *Water Research*, **29**, 3: 881-894.
- Lund V., Ormerod K., (1995): The influence of disinfection processes on biofilm formation in water distribution systems. *Water Research*, **29**, 4: 1013-1021.
- Łomotowski J., Haliniak J., (1997a): Usuwanie amoniaku z wód podziemnych na filtrach biologicznie aktywnych. *Ochrona Środowiska*, 3: 15-17.
- Łomotowski J., Haliniak J. (1997b): Wybrane problemy uzdatniania wód podziemnych z podwyższoną zawartością amoniaku. *Mat. IV konferencji naukowo-technicznej nt. Ujmowanie i uzdatnianie wód*, Zielona Góra.
- Łomotowski J., Radosz M., (2000): Stabilność wody w systemach wodociągowych. *Mat. IV Ogólnopolskiego Sympozjum Naukowo-Szkoleniowego nt.: Wspomaganie komputerowe w projektowaniu i eksploatacji systemów wodociągowych i kanalizacyjnych*, PZITS Poznań, Świnoujście-Kopenhaga.
- Łomotowski J., Piechura B., Piechura E., Skwarek J. (2001): *Analiza możliwości dostosowania ujęć i sieci wodociągowej w Piotrkowie trybunalskim do wymogów Rozporządzenia Ministra Zdrowia z dnia 4 września 2004 roku w sprawie warunków jakim powinna odpowiadać woda do picia i na potrzeby gospodarcze*. Akademia Rolnicza we Wrocławiu, Wrocław 2001 (maszynopis, Opracowanie na zlecenie Urzędu Miejskiego w Piotrkowie Trybunalskim).
- Łomotowski J., Skwarek J., (2003): Zastosowanie metod geostatystycznych do analizy zmienności składu wody w systemach wodociągowych. *Ochrona Środowiska*, 3: 45-48.

- Łomotowski J., Siwoń Z., (2004): Wykorzystanie programów symulujących skład jonowy wody do oceny stabilności chemicznej wody wodociągowej. *Ochrona Środowiska*, 4: 13-16.
- Łomotowski J., Siwoń Z., (2005): Metodyka badań eksploatowanych przewodów sieci wodociągowych. *Mat. II Kongresu Inżynierii Środowiska, tom I. Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN*, 32: 439-451.
- Łomotowski J. (2006): Biofilmy w systemach wodociągowych. *Mat. XIX Krajowa, VII Międzynarodowej Konferencji Naukowo-Technicznej nt. „Zaopatrzenie w wodę, jakość i ochrona wód”*, Zakopane, tom I: 819-827.
- Manuel C.M., Nunes O.C., Melo L.F. (2007): Dynamics of drinking water biofilm in flow/non-flow conditions. *Water Research*, 41: 551-562.
- Marjanowski J. (2002): Zanieczyszczenie wody w instalacjach z rur ocynkowanych produktami korozji i możliwości ich eliminacji. *Mat. Konf. „Utrzymanie jakości wody w sieci wodociągowej”*, Gdańska Fundacja Wody, Gdańsk 2002, ss. 2-17.
- Mara D.D., Williams D.J. (1971): Corrosion of mild steel by nitrate reducing bacteria. *Chem. & Indus.*, 22: 566-567.
- Mattila K. (2002): *Biofilms on stainless steels exposed to process waters*, Department of Applied Chemistry and Microbiology Division of Microbiology, University of Helsinki (tezy rozprawy doktorskiej).
- Merrill D.T., Sanks R.L. (1977): Corrosion control by deposition of calcium carbonate films: part 1, a practical approach for plant operators. *JAWWA*, 11: 592-599.
- Merrill D.T., Sanks R.L. (1977): Corrosion control by deposition of calcium carbonate films: part 2, a practical approach for plant operators. *JAWWA*, 12: 634-640.
- Merrill D.T., Rossum J.R. (1983): An evaluation of the calcium carbonate saturation indexes. *JAWWA*, 2: 95-100.
- Miettinen I., Vartiainen T., Martikainen P.J. (1997): Microbial growth and assimilable organic carbon in finnish drinking waters. *Wat. Sci. Tech.*, 35, 11-12: 301-306.
- McNeill L. S. (2000): *Water quality factors influencing iron and lead corrosion in drinking water*. Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg (tezy rozprawy doktorskiej).
- McNeill L. S., Marc E. (2002): The importance of temperature in assessing iron pipe corrosion in water distribution systems. *Environmental Monitoring and Assessment*, 77, 3: 229-242.
- Model for Corrosion Control and Process Chemistry v.4.0*. Strona internetowa: <http://www.awwa.org/bookstore/product.cfm?id=53043>.
- Momba M.N.B. Cloete T.E. Venter S.N., Kfir R. (1999): Examination of the behaviour of *Escherichia coli* in biofilms established in laboratory- scale units re-

- ceiving chlorinated and chloraminated water. *Water Research*, **33**, 13: 2937-2940.
- Mouchet, P. (1992): From conventional to biological removal of iron and manganese in France. *JAWWA*, **84**, 4: 158-167.
- Mucha J. (1991): *Wybrane metody matematyczne w geologii górniczej* Wydaw. AGH, Kraków.
- Murga R., Forster T.S., Brown E., Pruckler J.M., Fields B.S., Donlan R.M. (2001): The role of biofilms in the survival of *Legionella pneumophila* in a model potable water system. *Microbiology*, **147**: 3121-3126.
- Norton C.D., LeChevallier M.W. (2000): A pilot study of bacteriological population changes through potable water treatment and distribution. *Appl. Environ. Microbiol.*, **66**: 268-276.
- O'Brien M., Daily B., Schurria M., Riss T. (2005): Assay for DPP IV activity using a homogeneous, luminescent method. *Cell Notes*, Issue 11: 8-11.
- Obuckwe C.O, Westlake D.W.S., Cook F.D., Costerton (1981): *Surface change in mild steel coupons from the action of corrosion-causing bacteria*. *Appl. Environ. Microbiol.*, **41**: 766-774.
- Ohgaki S., Sathasivan A. (1999): Application of new bacterial regrowth potential method for water distribution system - a clear evidence of phosphorus limitation. *Water Research*, **33**, 1: 137-144.
- Pal B.N. (2001): *Granular ferric hydroxide for elimination of arsenic from drinking water*. BUET-UNU International Workshop on Technologies for Arsenic Removal from Drinking Water, Dhaka, Bangladesh, pp. 59-69.
- Palarski J. (1982): *Hydrotransport*. Wydaw. Naukowo-Techniczne, Warszawa.
- Pannatier Y. (1996): *VARIOWIN Software for Spatial Data Analysis in 2D*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.
- Parkhurst D.L., Apello C.A.J. (1999): Water guide to PHREEQC (Version 2). *Water Resources Investigations Report 99-4259*. US Department of the Interior, US Geological Survey, Colorado.
- Pazdro Z. (1977): *Hydrogeologia ogólna*. Wydaw. Geologiczne, Warszawa.
- Percival S.L., Knapp J.S., Edyvean R.G.J., Wales D.S. (1998): Biofilms, mains water and stainless steel. *Water Research*, **32**, 7: 2187-2201.
- Piriou P., Dukan S., Kiene L. (1998): Modelling bacteriological water quality in drinking water distribution systems. *Wat. Sci. Tech.*, **38**, 8-9: 299-307.
- Powell J.C., Hallam N.B., West J.R., Forster C.F., Simms J. (2000): Factors which control bulk chlorine decay rates. *Water Research*, **34**, 1: 117-126.
- Potter M.C., Wiggert D.C., (1991): *Mechanics of fluids*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey.
- Praca zbiorowa pod Red. Nowackiego J. i Biłozora S. (2000): *Uzdatnianie wody. Procesy chemiczne i biologiczne*. PWN, Warszawa-Poznań.

- Radziminski C., Ballantyne L., Hodson J., Creason R., Andrews R.C., Chauret C., (2002): Disinfection of *Bacillus subtilis* spores with chlorine dioxide: a bench-scale and pilot-scale study. *Water Research*, **36**: 1629-1639.
- Rennecker J.L., Marinas, B.J. Owens J.H., Rice E.W. (1999): Inactivation of *Cryptosporidium parvum* oocysts with ozone. *Water Research*, **33**: 2481-2488.
- Rodriguez M.J., Sérodes J.-B. (1999): Assessing empirical linear and non-linear modelling of residual chlorine in urban drinking water systems. *Environmental Modelling & Software*, **14**: 93-102.
- Rosenzweig W.D., Minnigh H., Pipes W.O. (1986): Fungi in potable water distribution systems. *JAWWA*, **78**: 53-55.
- Rosenzweig W.D., Pipes W.O. (1988): Fungi from potable water: interaction with chlorine and engineering effects. *Wat. Sci. Tech.*, **20**: 153-159.
- Rossman L.A. (2000): *EPANET 2. User manual*. EPA/600/R-00/057. Water Supply and Water Resources Division National Risk Management Research Laboratory Cincinnati, OH 45268.
- Sadiq R., Rodriguez M.J. (2004): Disinfection by-products (DBPs) in drinking water and predictive models for their occurrence: a review. *Science of the Total Environment*, **321**: 21-46.
- Sarina P., Snoeyink V.L., Bebee J., Kriven W.M., Clement J.A. (2001): Physico-chemical characteristics of corrosion scales in old iron pipes. *Water Research*, **35**, 12: 2961-2969.
- Sarina P., Snoeyink V.L., Bebee J., Jim K.K., Beckett M.A., Kriven W.M., Clement J.A. (2004): Iron release from corroded iron pipes in drinking water distribution systems: effect of dissolved oxygen. *Water Research*, **38**, 5: 1259-1269.
- Schaule G., Flemming H.-C., Ridgway H.F. (1993): Use of 5-cyano-2, 3-ditoly tetrazolium chloride for quantifying planctonic and sessile respiring bacteria in drinking water. *Appl. Envir. Microbiology*, **59**: 3850-3857.
- Schreppel C.K., Tangorra P.A., Eaton D.D., Stephan P. Donovan S.T. (2003): On-line real time monitoring - peace of mind? *Proceeding UCOWR Annual Conference Water Security in the 21st Century*, Washington D.C.
- Sérodes J.-B., Rodriguez M.J., Ponton A. (2001): Chlorcast®: a methodology for developing decision-making tools for chlorine disinfection control. *Environmental Modelling & Software*, **16**: 53-62.
- Setayeshgar S., Cross M.C. (1999): Numerical bifurcation diagram for the two-dimensional boundary-fed chlorine-dioxide-iodine-malonic-acid system. *Physical Review E*, **59**, 1: 4258-4264.
- Siwiec T. (2002): Wpływ normatywów przeciwpożarowego zaopatrzenia w wodnego na projektowanie i eksploatację sieci oraz na parametry jakościowe wody. *Mat. Konf. „Utrzymanie jakości wody w sieci wodociągowej”*, Gdańska Fundacja Wody, Gdańsk 2002, ss. 2-18.

- Siwoń Z., Łomotowski J. (2003): *Ekspertyza dot. możliwości dalszej eksploatacji grawitacyjnego układu przesyłu wody między stacją uzdatniania w Kalinku a pompownią Chojny oraz propozycje rozwiązań docelowych*. Wrocław. (Praca niepublikowana).
- Siwoń Z., Łomotowski J. (2004): *Problemy modernizacji eksploatowanych układów przesyłu wody wodociągowej*. Mat. VI międzynarodowej konferencji naukowo-technicznej nt. Water supply and water quality., Poznań, II: 175-183.
- Skadsen J. (1993): Nitrification in a distribution system. *JAWWA*, 7: 95-103.
- Skwarek J. (2005): *Stabilność chemiczna wody na przykładzie wybranego wodociągu*. Rozprawa doktorska, Politechnika Świętokrzyska, Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska (maszynopis).
- Sozański M.M., Olańczuk-Neyman K. (2002): Technologia uzdatniania wody jako współczesna dyscyplina nauki. *Mat. Konf. „Zaopatrzenie w wodę i jakość wód”*, PZITS, Gdańsk 2002, 103-141.
- Srinivasan S., Harrington G.W. (2007): Biostability analysis for drinking water distribution systems. *Water Research*, 41: 2127-2138.
- Stark R.M., Gerwig G.J., Pitman R.S., Potts L.F., Williams N.A., Greenman J. (1999): Biofilm formation by *Helicobacter pylori*. *Lett. Apell. Microbiol.*, 28: 121-126.
- Starmach K., Wróbel S., Pasternak K. (1976): *Hydrobiologia*. PWN, Warszawa.
- Stewart P.S. (1998): A review of experimental measurements of effective diffusive permeabilities and effective diffusion coefficients in biofilms. *Biotechnol. Bioeng.*, 59, 5: 261-272.
- Stewart P.S. (2003): Diffusion in biofilms. *Journal of Bacteriology*, 185, 5: 1485-1491.
- Sozański M.M., Olańczuk-Neyman K. (2002): Technologia uzdatniania wody jako współczesna dyscyplina nauki. *Mat. V międzynarodowej konferencji naukowo-technicznej „Zaopatrzenie w wodę i jakość wód”*, Poznań-Gdańsk, I: 103-131.
- Szewczyk U., Szewczyk R., Manz W., Schleifer K.H. (2000): Microbiological safety of drinking water. *Annu. Rev. Microbiol.*, 54: 81-127.
- Szyper H. i in.: *Ustalenie przyczyn zmniejszania się przepustowości rurociągów przesyłowych Sulejów-Łódź i Tomaszów Mazowiecki-Łódź*. Instytut Kształtowania Środowiska, Oddział w Poznaniu, Poznań 1983 (maszynopis).
- Świdarska-Bróż M. (1998): Przyczyny i skutki braku równowagi węglanowo-wapniowej w wodzie wodociągowej. *GWITS*, 12: 516-519.
- Świdarska-Brózdź M. (2000): Zmiany jakości wody wodociągowej w systemie dystrybucji. *Mat. Konf. „Problemy inżynierii środowiska u progu nowego tysiąclecia”*, Wrocław-Szkłarska Poręba ss. 689-694.
- Świdarska-Bróż M. (2003): Skutki braku stabilności biologicznej wody wodociągowej. *Ochrona Środowiska*, 4: 7-12.

- Świdarska-Bróż M., Wolska M. (2003): Wpływ przerw w dostawie wody wodociągowej na zmiany jej składu fizyczno – chemicznego. *Ochrona Środowiska*, 4: 69-73.
- Tatara M. (2001): Wtórne zanieczyszczenie wody wodociągowej podczas jej dystrybucji w aspekcie pogorszenia fizykochemicznej jakości wody. *GWITS*, 6: 201-205.
- The Prokaryotes*. 2nd Ed. Springer Verlag 1990.
- Till B.A., Weathers L.J., Alvarez P.J.J. (1998): Fe⁰-supported autotrophic denitrification. *Environ. Sci. Technol.*, 32: 634-639.
- Tolker-Nielsen T., Brinch U.C., Ragas P.C., Andersen J.B., Jacobsen C.S., Molin S. (2000): Development and dynamics of *Pseudomonas* sp. biofilms. *J. Bacteriol.*, 182: 6482-6489.
- Uhlmann D. (1982): *Hydrobiologie*. VEB Gustav Fischer Verlag, Jena.
- US EPA (1999): *Disinfection Profiling and Benchmarking Guidance Manual*, United States Environmental Protection Agency, EPA 815-R-99-013.
- van der Kooij D., Vrouwenvelder H.S., Veenendaal H.R. (1995): Kinetic aspects of biofilm formation on surfaces exposed to drinking water. *Wat. Sci. Tech.*, 32, 8: 61-65.
- van der Kooij D., Veenendaal H.R., Scheffer W.J.H. (2005): Biofilm formation and multiplication of *Legionella* in a model warm water system with pipes of copper, stainless steel and cross-linked polyethylene. *Water Research*, 39: 2789-2798.
- Vasconcelos J.J., Rossman L.A., Grayman W.M., Boulou P.F. Clark R.M. (1997): Kinetics of chlorine decay. *JAWWA*, 89, 7: 54-65.
- Vieira P., Coelho S.T., Loureiro D. (2004): Accounting for the influence of initial chlorine concentration, TOC, iron and temperature when modelling chlorine decay in water supply. *Journal of Water Supply: Research and Technology – AQUA*, 53, 7: 457-467.
- Vikesland P.J., Valetine R.L. (2002a): Iron oxide surface-catalyzed oxidation of ferrous iron by monochloramine: Implications of oxide type and carbonate on reactivity. *Envir. Sci. and Technol.*, 36, 3: 512-519.
- Vikesland P.J., Valetine R.L. (2002b): Modeling the kinetics of ferrous iron oxidation by monochloramine. *Envir. Sci. and Technol.*, 36, 4: 662-668.
- Wackernagel H. (1998): *Multivariate Geostatistics – An Introduction with Applications*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.
- Wark K., Richards D.E. (1999): *Thermodynamics*. WCB McGraw-Hill.
- Wentzel R.G. (1969): *Technische Hydrobiologie*. Akademik Verlag, Leipzig.
- Wilke C.R., Chang P. (1955): Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. *AIChE Journal*, 1, 2: 264-270.

- Wolfe R.S. (1960): *Observations and studies of Crenothrix polyspora*. JAWWA, Vol. 52, 915-918.
- Wolfe R.L. Means. E.G., Davis M.K., Barrett S.E. (1988): Biological nitrification in covered reservoirs containing chloraminated water. *JAWWA*, 9: 109-114.
- Zacheus O.M., Iivanainen E.K., Nissinen T.K., Lehtola M.J. Martikainen P.J. (2000): Bacterial biofilm formation on polyvinyl chloride, polyethylene and stainless steel exposed to ozonated water. *Water Research*, **34**, 1: 63-70.
- Zacheus O.M., Lehtola M.J., Korhonen L.A., Martikainen P.J. (2001): Soft deposits, the key site for microbial growth in drinkingwater distribution networks. *Water Research*, **35**, 7: 1757-1765.
- Zhang G.R., Kiene L., Wable O., Chan U.S., Duguet J.P. (1992): Modelling of chlorine residual in the water distribution network of Macao. *Environ. Technol.*, **13**, 10: 937-946.
- 4230-MI4170 *Scale-Forming Tendency of Water*. Edstrom Industries, 819 Bakke Ave, Waterford, Wisconsin 53185, www.edstrom.com





IBS PAN *Seria*

45794

Bibl. podręczna

ISBN 978-83-89475-11-4

ISSN 0208-8029
