



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

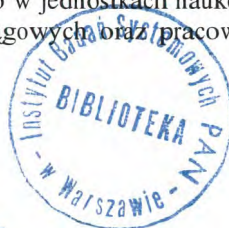
Publikacja wydana ze środków projektu badawczego MINISTERSTWA NAUKI i SZKOLNICTWA WYŻSZEGO: nr 3T11A 010 26.

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 wodociagowych prowadzi się w wielu krajach (Akanle i in. 1997; AWWARF, 2005; Cho i in., 1997; Kowal, 2003; Sozański i Olańczuk-Neyman, 2002; Świdorska-Brózdź, 2000; Tataro 2001). W Polsce stabilność wody ma szczególnie znaczenie w dużych systemach wodociagowych (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 wodociagowych 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 wodociagowej 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 wodociagowych (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; Świdorska-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 wodociagowej (tabela 2). Obowiązujące przez wiele lat w Polsce przepisy dopuszczające w wodzie wodociagowej 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 wodociagowej jest mocno zainkrustowana osadami żelazisto-manganowymi (Bonetyński i in., 1999). Osady te stwierdza się w wielu wiejskich systemach wodociagowych 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.



7. WYTRĄCANIE I ROZPUSZCZANIE SUBSTANCJI MINERALNYCH

7.1 Podstawy termodynamiczne

Wody wodociągowe są mieszaninami wieloskładnikowymi zawierającymi wiele rozpuszczonych soli ulegających dysocjacji, jak również molekuł tworzących roztwory rzeczywiste, które nie są elektrolitami i w wyniku ich rozpuszczania w wodzie nie powstają jony. Przykładem tych ostatnich są cząstki tlenu i azotu, a z substancji organicznych np. alkohol etylowy. Stężenia substancji rozpuszczonych w wodzie zwyczajowo przez inżynierów sanitarnych podaje się w mg/dm^3 . Przy termodynamicznym opisie roztworów podstawową jednostką jest molalność $c_{m,i}$ [mol/kg], wyrażająca się stosunkiem ilości moli danego indywiduum n_i [mol] do masy wody m_{H_2O} [kg], w której jest ono rozpuszczone. Zwykle, po przeliczeniu na objętość roztworu w temperaturze 20°C , zamiast molalności wyniki badań lub obliczeń podaje się jako stężenie molowe c_i [mol/ dm^3] wyrażające ilość moli danego indywiduum w objętości 1 dm^3 roztworu.

Doświadczenia wykazały, że po dodaniu do wody elektrolitu (substancji ulegającej dysocjacji) pewna jego część pozostanie w formie molekuł a część ulega dysocjacji na jony. Stopień dysocjacji elektrolitu uzależniony jest od siły jonowej wody zdefiniowanej zależnością:

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 = \frac{1}{2} (c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2 + \dots) \quad (72)$$

gdzie:

c_1, c_2, \dots - stężenia molowe i -tego jonu obecnego w roztworze,

z_1, z_2, \dots - wartościowości tych jonów.

Dla danych warunków określonych temperaturą, ciśnieniem, składem substancji rozpuszczonych w wodzie definiuje się współczynnik aktywności i -tego składnika roztworu rzeczywistego γ_i jako stosunek aktywności składnika a_i , rozumianego jako stężenie molowe pozostające w roztworze w formie i -tego indywiduum, do jego stężenia molowego oznaczanego analitycznie:

$$\gamma_i = \frac{a_i}{c_i} \quad (73)$$

Dla siły jonowej $I < 0,1$ mol/dm³ współczynnik aktywności dla i -tego jonu o wartościowości z_i można wyliczyć z równania Debye-Hückela (Parkhurst i Apello, 1999):

$$\lg \gamma_i = - \frac{A(T) \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + a \cdot B(T) \cdot \sqrt{I}} \quad (74)$$

gdzie:

$A(T), B(T)$ współczynniki zależne od temperatury T (dla wody o temperaturze 25°C wartości te wynoszą odpowiednio 0,509 i 0,328);

a parametr Kiellanda zależny od rodzaju jonu.

Dla elektrolitu złożonego z kationów z_{i+} i anionów z_{i-} współczynnik aktywności wyliczyć można ze wzoru:

$$\lg \gamma_{i\pm} = - \frac{A(T) \cdot z_{i+} \cdot z_{i-} \cdot \sqrt{I}}{1 + a \cdot B(T) \cdot \sqrt{I}} \quad (75)$$

lub z zależności:

$$\gamma_{i\pm} = \left(\gamma_{i+}^{n_{i+}} \cdot \gamma_{i-}^{n_{i-}} \right)^{\frac{1}{n_{i+} + n_{i-}}} \quad (76)$$

gdzie:

γ_{i+}, γ_{i-} współczynniki aktywności odpowiednio kationu i anionu wyliczone z zależności (73);

n_{i+}, n_{i-} współczynniki stechiometryczne liczby kationów i anionów powstających w wyniku dysocjacji elektrolitu.

Dla roztworów wodnych o temperaturze od 20-30°C i sile jonowej mniejszej od 0,5 mol/dm³ współczynnik aktywności jonów można wyliczać ze wzoru Daviesa (Ufnalski, 2004):

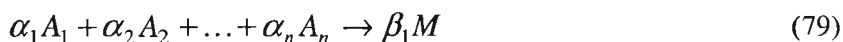
$$\lg \gamma_i = -0,5 \cdot z_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,3 \cdot I \right) \quad (77)$$

Merrill i Sanks (1977) do obliczania współczynników aktywności jonów w zakresie temperatur 0-50 °C i sile jonowej mniejszej od 0,1 mol/dm³ zalecają stosowanie formuły:

$$\lg \gamma_i = -z_i^2 \cdot \left[1,825 \cdot 10^6 \cdot \left(\frac{60954 \cdot T}{T + 116} - 68,937 \cdot T \right)^{-1,5} \right] \cdot \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2 \cdot I \right) \quad (78)$$

Z przedstawionych zależności wynika, że o składzie jonowym wody oraz rozpuszczalności niejonowej danej soli decydują inne sole pozostające w stanie rozpuszczonym.

Dla reakcji chemicznej powstawania trudno rozpuszczalnego w wodzie związku (minerału) M opisanej ogólnym równaniem:



gdzie:

A_1, A_2, \dots, A_n jony obecnego w roztworze biorące udział w reakcji wytrącania się minerału lub substancji M ;
 $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n, \beta_1$ współczynniki stechiometryczne

wprowadza się pojęcie iloczynu rozpuszczalności substancji (minerału) M zdefiniowanego zależnością:

$$K_M^* = \prod_{i=1}^n [A_i]^{a_i} \quad (80)$$

gdzie: $[A_i]$ to stężenia molowe i -tego jonu z udziałem którego tworzy się związek M .

Dla warunków równowagi pomiędzy fazą nierozpuszczoną a indywidualami pozostającymi w roztworze, wartość iloczynu rozpuszczalności K_M^* przyjmuje wartość stałej rozpuszczalności K_M , która zależy od

temperatury. Wpływ temperatury na stałą rozpuszczalności K_M określa się z zależności (Wark i Richards, 1999):

$$K_M(T) = \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \quad (81)$$

gdzie:

ΔH - ciepło reakcji,

R - stała gazowa,

T - temperatura w stopniach Kelvina,

lub z równania van Hoffa:

$$\log(K_M(T_2)) = \log(K_M(T_1)) + \frac{\Delta H}{2,303R} \left(\frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_1} \right) \quad (82)$$

Stałe rozpuszczalności przyjmują małe wartości. Z tego powodu, analogicznie do stężenia jonów wodoru w wodzie, które podawane jest w postaci pH czyli ujemnego logarytmu dziesiętnego ze stężenia jonów wodorowych, ich wartości podaje się często jako pK_M :

$$pK_M = -\log(K_M) \quad (83)$$

W tabeli 27 przedstawiono wartości pK_M i ΔH minerałów i związków, które najczęściej są identyfikowane w osadach zalegających w przewodach wodociągowych.

Przy analizie procesów wytrącania się substancji z wody stosuje się pojęcie indeksu nasycenia zdefiniowanego zależnością:

$$\Omega_M = \frac{\prod_{i=1}^n [A_i]^{a_i}}{K_M} \quad (84)$$

W przypadku, gdy indeks nasycenia danej substancji jest mniejszy od 1, substancja ta pozostając w kontakcie z wodą jest przez nią rozpuszczana. Wytrącanie się substancji z wody następuje, gdy Ω_M jest większe od 1 z szybkością określoną w przeliczeniu na jednostkę kontaktującej się z nią powierzchni, opisaną ogólnym równaniem Morse'a (Lin i Singer, 2005):

$$r = k_r \cdot (1 - \Omega_M)^n \quad (85)$$

Tabela 27. Stałe termodynamiczne związków najczęściej wytrącających się z wody wodociągowej (opracowanie własne na podstawie Parkhurst i Apello, 1999)

Nazwa minerału lub substancji	Wzór chemiczny	$pK_M = -\log(K_M)$ dla temperatury 25°C	ΔH kJ/mol
Kalcyt	CaCO ₃	8.48	-9,62
Aragonit	CaCO ₃	8.33	-10,84
Dolomit	CaMg(CO ₃) ₂	17.09	-39,51
Syderyt	FeCO ₃	10.89	-45,59
Rodochryz	MnCO ₃	11,13	-5,99
Anhydryt	CaSO ₄	4,36	-7,16
Gips	CaSO ₄ ·2H ₂ O	4,58	-0,46
Ferrohydraty	Fe(OH) _{3(aq.)}	-4,891	-
Getyt	FeOOH	1,0	-60,62
Hematyt	Fe ₂ O ₃	4,008	-129,14
Piryt	FeS ₂	18,479	47,31
Manganit	MnOOH	-25,340	-
Piroluzyt	MnO ₂	-41,38	-272,60
Hausmannit	Mn ₃ O ₂	-61,03	-421,36

gdzie:

r szybkość wytrącania się substancji M , mol·m⁻²·h;

k_r stała szybkości wytrącania się substancji z wody, mol·m⁻²·h; ;

n stała empiryczna.

Należy zwrócić uwagę, że o szybkości wytrącania się danych substancji z wody nie decydują stężenia molowe danego indywiduum n_i oznaczonego analitycznie w wodzie, ale stężenia molowe jonów biorących udział w reakcji (79). Przy wyliczaniu indeksu nasycenia należy więc, w oparciu o siłę jonową wody, wyliczyć wartości współczynników aktywności γ_i i w oparciu o nie wyliczyć stężenia jonów A_i . Do tego celu wykorzystuje się najczęściej programy komputerowe, których przegląd można znaleźć w pracy Łomotowskiego i Siwonia (2004).

Oceny zdolności wytrącania się substancji M można dokonać również w oparciu o indeks stabilności zdefiniowany zależnością:

$$I_M = \log \frac{\prod_{i=1}^n [A_i]^{a_i}}{K_M} \quad (86)$$

a po przekształceniu, z uwzględnieniem zależności (82), uzyskamy:

$$I_M = pK_M + \sum_{i=1}^n \alpha_i \cdot \log[A_i] \quad (87)$$

W przypadku równowagi pomiędzy składem jonowym wody a substancją pozostającą w kontakcie z nią, indeks stabilności I_M przyjmuje wartość 0. Dla warunku $I_M > 0$ dochodzi do wytrącania substancji z wody, a w przypadku przeciwnym do jej rozpuszczania.



Rysunek 43. Wpływ czasu trwania procesu wytrącania się substancji na jej krystalizację

Wytrącanie się substancji z wody nie jest równoznaczne z powstawaniem struktur krystalicznych. Dla osiągnięcia krystalizacji konieczny jest odpowiedni czas niezbędny dla uformowania się zarodków kryształów (rys. 43). Przy zbyt krótkim czasie przesylenia wody substancją M może nie dochodzić do powstania jej kryształów. W tym przypadku substancje wytrącające się z wody tworzą ciała o nieregularnej molekularnej budowie

przestrzennej, co utrudnia ich identyfikację z zastosowaniem analizy rentgenograficznej. Jest to powszechne zjawisko w czasie wytrącania się osadów z wody w systemach wodociągowych. Potwierdziły to badania przeprowadzone przez Skwarek (2005) na sieci wodociągowej miasta Strzelina.

Tabela 28. Zestawienie zakresu zmienności indeksów stabilności aragonitu, kalcytu, dolomitu, ferohydratów i getytu w wybranych punktach sieci wodociągowej miasta Strzelina (Skwarek, 2005)

Punkt kontrolny	Minerały									
	Aragonit		Kalcyt		Dolomit		Ferohydraty		Getyt	
	min	max	min	max	min	max	min	max	min	max
1	-0,18	0,22	-0,18	0,33	-0,62	0,35	0,22	1,72	6,12	7,61
2	-0,16	0,49	-0,02	0,63	-0,62	0,85	-1,03	1,83	4,86	7,72
3	-0,13	0,32	0,02	0,47	-0,42	0,68	-0,73	1,96	5,16	7,85
4	-0,12	0,34	0,03	0,48	-0,32	0,63	-0,87	1,78	5,02	7,67
5	0,01	0,41	0,15	0,56	-0,26	0,69	-0,44	1,95	5,45	7,84
6	-0,08	0,41	0,06	0,56	-0,31	0,69	-0,73	2,54	5,16	8,43
7	-0,11	0,43	0,03	0,58	-0,51	0,81	-0,25	1,96	5,65	7,85
8	-0,08	0,47	0,06	0,61	-0,23	0,88	-0,24	2,11	5,65	8,01
9	-0,28	0,42	-0,13	0,57	-0,56	0,85	-0,64	1,51	5,25	7,40
10	-0,09	0,40	0,06	0,54	-0,23	0,74	-0,73	1,54	5,16	7,43
11	-0,17	0,49	-0,02	0,52	-0,41	0,66	-0,27	2,20	5,63	8,09
12	0,03	0,49	0,18	0,63	0,02	0,84	-0,19	1,65	5,70	7,55
13	-0,07	0,49	0,07	0,63	-0,08	0,82	-0,46	1,83	5,43	7,72
14	-0,31	0,51	-0,16	0,65	-0,58	0,88	-0,15	2,51	5,74	8,40
15	-0,27	0,45	-0,13	0,59	-0,27	0,76	-0,75	1,91	5,14	7,80
16	-0,10	0,53	0,04	0,68	-0,21	0,93	-0,07	2,57	5,82	8,46
17	0,00	0,46	0,14	0,60	-0,04	0,81	-0,67	1,71	5,22	7,60
18	-0,10	0,33	0,04	0,48	-0,35	0,81	-0,76	2,55	5,13	8,44
19	-0,65	0,37	-0,50	0,52	-1,21	0,80	-0,14	2,35	5,76	8,24
SUW	-0,05	0,53	0,13	0,67	-0,15	0,81	-0,05	2,39	5,84	8,28

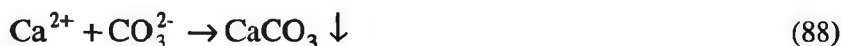
W tabeli 28 przedstawiono wyniki obliczeń indeksów stabilności ustalonych w oparciu o trzyletnie badania składu wody w 20 punktach strzeleńskiego systemu wodociągowego (Skwarek, 2005). Indeksy te zmieniały się w znacznym zakresie. Wykonane analizy rentgenograficzne i termiczne osadów pobranych z sieci wodociągowej w pobliżu punktów monitoringu jakości wody wykazały, że w osadach przeważały substancję bezpostaciowe, przy czym, gdy stwierdzono przewagę wartości indeksów stabilności mine-

rałów większych od 0, analizy te wykazywały obecność tych minerałów w osadach. We wszystkich próbach obecny był getyt i ferrohydraty. W osadach pobranych z sieci wodociągowej, gdzie w wodzie często obserwowano dodatnie wartości indeksów stabilności minerałów węglanowych, stwierdzano obecność kalcytu.

7.2. Równowaga węglanowo-wapniowa

W technologii wody najczęściej uwagi zwraca się na równowagę węglanowo-wapniową, z którą związane jest wytrącanie się osadów węglanowych w rurociągach oraz oddziaływanie agresywnego dwutlenku węgla na osady pochodzenia korozyjnego powstające w przewodach stalowych i żeliwnych. Przy ocenie zdolności wody do wytrącania węglanów wapnia posługuje się wprowadzonym do chemii wody przez Langelier w 1936 roku pojęciem odczynu równowagi węglanowo-wapniowej (Merrill i Rossum; 1983), rozumianym jako teoretyczny odczyn wody, przy którym nie dochodzi do wytrącania z wody węglanu wapnia, ani też węglan wapnia nie jest rozpuszczany przez wodę kontaktującą się z nim.

Przy wyznaczaniu wartości odczynu równowagi węglanowo-wapniowej Langelier uwzględnił stężenia molowe: $[\text{CO}_2]$, $[\text{HCO}_3^-]$, $[\text{H}_2\text{CO}_3]$, $[\text{CO}_3^{2-}]$, $[\text{OH}^-]$, $[\text{H}^+]$, $[\text{Ca}^{2+}]$. Wytrącanie się węglanu wapnia można opisać równaniem:



Stężenie jonów $[\text{CO}_3^{2-}]$ zależy od reakcji dysocjacji kwasu węglowego:



Dla reakcji (88) iloczyn rozpuszczalności węglanów określa zależność:

$$K_S^{\text{CaCO}_3} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] \cdot \gamma_{\text{Ca}^{2+}} \cdot \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} \quad (91)$$

a stałe dysocjacji kwasu węglowego opisane równaniami (89) i (90) określają zależność:

$$K^{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \cdot \frac{\gamma_{\text{Ca}^{2+}} \cdot \gamma_{\text{CO}_3^{2-}}}{\gamma_{\text{HCO}_3^-}} \quad (92)$$

$$K^{\text{HCO}_3} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \cdot \gamma_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{HCO}_3^-} \quad (93)$$

W tabeli 29 podano wartości iloczynu rozpuszczalności i stałych dysocjacji kwasu węglowego dla różnych temperatur wody.

Tabela 29. Wpływ temperatury wody na wartości stałych K^{HCO_3} , $K^{\text{CO}_3^{2-}}$, $K_S^{\text{CaCO}_3}$

Temperatura °C	K^{HCO_3} mol/dm ³	$K^{\text{CO}_3^{2-}}$ mol/dm ³	$K_S^{\text{CaCO}_3}$ mol ² /dm ⁶
5	$3,02 \cdot 10^{-7}$	$2,75 \cdot 10^{-11}$	$8,13 \cdot 10^{-9}$
10	$3,46 \cdot 10^{-7}$	$3,24 \cdot 10^{-11}$	$7,08 \cdot 10^{-9}$
15	$3,80 \cdot 10^{-7}$	$3,72 \cdot 10^{-11}$	$6,03 \cdot 10^{-9}$
20	$4,17 \cdot 10^{-7}$	$4,17 \cdot 10^{-11}$	$5,25 \cdot 10^{-9}$
25	$4,47 \cdot 10^{-7}$	$4,68 \cdot 10^{-11}$	$4,57 \cdot 10^{-9}$
40	$5,07 \cdot 10^{-7}$	$6,03 \cdot 10^{-11}$	$3,09 \cdot 10^{-9}$
60	$5,87 \cdot 10^{-7}$	$7,24 \cdot 10^{-11}$	$1,82 \cdot 10^{-9}$

Przy określaniu odczynu równowagi węglanowo-wapniowej wykorzystuje się iloczyn jonowy wody:

$$K^{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] \cdot \gamma_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{OH}^-} \quad (94)$$

oraz definicję zasadowość wody:

$$[\text{zas}] = 2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] \quad (95)$$

Korzystając z równań (91)-(95) i wprowadzając pewne uproszczenia Langelier wykazał, że odczyn równowagi węglanowo-wapniowej można wyliczyć z równania:

$$\text{pH}_S = -\log \left(\frac{K^{\text{CO}_3^{2-}}}{K_s^{\text{CaCO}_3}} \cdot [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{zas}] \cdot \gamma_{\text{Ca}^{2+}} \cdot \gamma_{\text{HCO}_3^-} \right) \quad (96)$$

które może być stosowane, dla zakresu wody o temperaturze 0-50°C i sile jonowej $I < 0,1 \text{ mol/dm}^3$ (Merrill i Rossum; 1983).

Pomijając wpływ kompleksów nieorganicznych jonów wapnia i magnezu, odczyn równowagi węglanowo-wapniowej można określić z równania wyprowadzonego przez Snoeyinka-Jenkinsa. Wprowadzając zmienne:

$$K_S = \frac{K^{\text{CaCO}_3}}{\gamma_{\text{Ca}^{2+}} \cdot \gamma_{\text{CO}_3^{2-}}} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] \quad (97)$$

$$K_2 = \frac{K^{\text{CO}_3^{2-}} \cdot \gamma_{\text{HCO}_3^-}}{\gamma_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{CO}_3^{2-}}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad (98)$$

$$K_1 = \frac{K^{\text{HCO}_3}}{\gamma_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{HCO}_3^-}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \quad (99)$$

$$K_w = \frac{K^{\text{H}_2\text{O}}}{\gamma_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{OH}^-}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] \quad (100)$$

i podstawiając do równania (95), wyliczone z równania (100) wartości stężeń jonów $[\text{OH}^-]$ oraz $[\text{CO}_3^{2-}]$ z równania (97), otrzymamy:

$$[\text{zas}] = 2 \cdot \frac{K_2 \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}^+]} + [\text{HCO}_3^-] + \frac{K_w}{[\text{H}^+]} - [\text{H}^+] \quad (101)$$

z której można wyznaczyć stężenie jonów wodorowęglanowych:

$$[\text{HCO}_3^-] = \left([\text{zas}] + [\text{H}^+] - \frac{K_w}{[\text{H}^+]} \right) \cdot \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + 2 \cdot K_2} \quad (102)$$

Dzieląc stronami równanie (97) przez równanie (98) otrzymamy:

$$\frac{K_S}{K_2} = \frac{[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}^+]} \quad (103)$$

z której można wyznaczyć stężenie $[\text{HCO}_3^-]$, a po wyznaczeniu tej wartości i podstawieniu do równania (101), otrzymamy równanie na odczyn równowagi węglanowej-wapniowej:

$$[\text{H}^+]_s = [\text{Ca}^{2+}] \cdot \left([\text{zas}] + [\text{H}^+]_s - \frac{K_w}{[\text{H}^+]_s} \right) \cdot \frac{K_2}{K_s} \cdot \frac{[\text{H}^+]_s}{[\text{H}^+]_s + 2 \cdot K_2} \quad (104)$$

które po uporządkowaniu zmiennych przyjmie postać równania kwadratowego:

$$[\text{H}^+]_s^2 \cdot \left(1 - [\text{Ca}^{2+}] \cdot \frac{K_2}{K_s} \right) + [\text{H}^+]_s \cdot K_2 \cdot \left(2 - \frac{[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{zas}]}{K_s} \right) + \frac{K_w \cdot K_2}{K_s} \cdot [\text{Ca}^{2+}] = 0 \quad (105)$$

noszącego nazwę równania Snoeynika-Jenkinsa. Równanie (105) ma dwa rozwiązania. Za stężenie jonów wodorowych w stanie równowagi węglanowo-wapniowej, przyjmuje się mniejszą wartość dodatnią lub dodatnią w przypadku pierwiastków o odmiennych znakach (Merrill i Rossum; 1983).

Dla potrzeb inżynierskich odczyn równowagi z wystarczającą dokładnością można wyliczać się z formuły (4230-MI4170 *Scale-Forming...*):

$$\text{pH}_s = 9,3 + (A + B) - (C + D) \quad (106)$$

$$A = 0,1 \cdot (\log[\text{TDS}] - 1) \quad (107)$$

$$B = -13,2 \cdot \log(T) + 34,55 \quad (108)$$

$$C = \log([\text{Ca}^{2+}]) - 0,4 \quad (109)$$

$$D = \log([\text{zas}]) \quad (110)$$

gdzie: TDS (*total dissolved solids*) jest całkowitą zawartością ciał rozpuszczonych.

W praktyce inżynierskiej równowagę węglanowo-wapniową opisuje się najczęściej indeksem Langeliera zdefiniowanym formułą:

$$I_L = \text{pH} - \text{pH}_s \quad (111)$$

gdzie pH jest odczynem wody. Wartości indeksu Langeliera większe od zera, świadczą o przesyconiu wody węglanem wapnia i zdolności wody do

ich wytrącania, natomiast przy wartościach mniejszych od zera, w wodzie obecny jest agresywny dwutlenek węgla, który wpływa na ługowanie produktów korozji lub metalowych instalacji wodociagowych kontaktujących się z wodą. Tą zdolność wód wodociagowych nazywa się korozyjnością kwasowęglanową.

W USA w zakładach wodociagowych wykorzystuje się komercyjny arkusz kalkulacyjny napisany w programie EXCEL opracowany przez Rothberga, Tamburini'a i Winsora pozwalający na symulację korozyjności kwasowęglowej w oparciu o skład wody oraz wielkość dawek najczęściej dozowanych na stacjach uzdatniania wody reagentów chemicznych: wapna, wodorotlenku sodu, węglanu sodu, koagulantów mineralnych, dezynfekantów (*Model for Corrosion...*).

W Polsce oszacowanie korozyjności kwasowęglanowej dokonuje się w oparciu o indeks Ryznara, którego wartość oblicza się z zależności:

$$I_R = 2 \cdot \text{pH}_s - \text{pH} \quad (112)$$

W tabeli 30 przedstawiono wartości indeksu Ryznara, stosowane przy ocenie właściwości wód wodociagowych z użyciem tego parametru.

Tabela 30. Ocena korozyjności kwasowęglanowej wody w oparciu o indeks Ryznara (Marjanowski, 2002)

Wartość indeksu Ryznara I_R	Ocena korozyjności kwasowęglanowej
< 5	Woda niekorozyjna z dużym powinowactwem do wytrącania węglanu wapnia
5-6	Woda niekorozyjna o słabych zdolnościach do wytrącania węglanu wapnia
6-7	Woda niekorozyjna o składzie bliskim równowadze węglanowo-wapniowej
7-7,5	Woda o zaznaczającej korozyjności kwasowęglanowej
> 7,5	Woda o silnej korozyjności kwasowęglanowej

7.3. Ocena stabilności chemicznej z wykorzystaniem programów symulujących skład jonowy wody

Pominięcie przy wyznaczaniu odczynu równowagi węglanowo-wapniowej wpływu innych jonów obecnych w wodzie takich jak: siarczany, chlorki, azotany, fosforany, ortokrzemiany, azotany, borany, magnez, sód, potas i jon amonowy powoduje, że przedstawiony sposób oceny stabilności węglanów wapnia w wodzie jest obciążony znacznym błędem. Ograniczenia te można wyeliminować przez zastosowanie programów do symulacji składu wody oraz obliczeń indeksów stabilności. Programy te pozwalają wyliczyć nie tylko indeks stabilności węglanu wapnia, ale również innych substancji. W tabeli 31 przedstawiono najczęściej w chwili obecnej stosowane w praktyce programy tego typu.

W tabeli 31 przedstawiono skład wody dla której z zastosowaniem ogólnie dostępnego programu PHREEQC 2.3. wyliczono skład jonowy (tabela 32) i na jego podstawie indeksy stabilności wybranych trudno rozpuszczalnych w wodzie substancji (tabela 33).

Symulatory składu jonowego pozwalają w szybki sposób zweryfikować poprawność wykonanych analiz składu wody. Są w chwili obecnej powszechnie stosowane przy ustalaniu dawek stosowanych w metodach strąceniowych. Ze względu na walory użytkowe te programy komputerowe powinny wejść do powszechnego stosowania w laboratoriach wykonujących analizy wód wodociągowych, w tym również do kontroli zagrożeń w zakresie wytrącania się w przewodach wodociągowych innych minerałów niż węglan wapnia.

Tabela 31. Programy komputerowe przystosowane do symulacji równowag chemicznych związków mineralnych w wodach naturalnych

Nazwa programu	Sposób rozpowszechniania	Źródło informacji
ChemEQL	Ogólnie dostępny	http://www.eawag.ch/research/surf/forschung/chemeql.html
MINTEQ	Program komercyjny	http://scisofware.com/
PHREEE	Ogólnie dostępny	http://wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC_coupled/phreeqc/index.html

Tabela 32. Przykładowa analiza wody dla której określono z użyciem programu PHREEQC 2.3 skład jonowy wody (tabela 33) oraz indeksy stabilności wybranych minerałów (tabela 34)

Wskaźnik jakości wody	Jednostka	Wynik
Temperatura	°C	2,8
Odczyn	pH	7,65
Żelazo	mg Fe/dm ³	0,01
Mangan	mg Mn/dm ³	0,030
Amoniak	mg NH ₄ ⁺ /dm ³	0,051
Tlen rozpuszczony	mg O ₂ /dm ³	6,5
CO ₂ wolny	mg CO ₂ /dm ³	9,90
CO ₂ agresywny	mg CO ₂ /dm ³	4,30
Chlorki	mg Cl ⁻ /dm ³	16,8
Siarczany	mg SO ₄ ²⁻ /dm ³	95,0
Wapń	mg Ca/dm ³	87,56
Magnez	mg Mg/dm ³	3,54
Zasadowość	mg CaCO ₃ /dm ³	127,6

Tabela 33. Wyniki obliczeń składu jonowego wody o składzie podanym w tabeli 30 z użyciem programu PHREEQC 2.3

Jon lub związek	Stężenie molowe mol/dm ³	Jon lub związek	Stężenie molowe mol/dm ³
OH ⁻	7,340·10 ⁻⁸	FeOH ⁺	4,309·10 ⁻²⁰
H ⁺	2,421·10 ⁻⁸	FeHSO ₄ ⁺	1,855·10 ⁻²⁵
H ₂ O	5,551	Fe(OH) ₃	1,149·10 ⁻⁷
HCO ₃ ⁻	2,500·10 ⁻³	Fe(OH) ₂ ⁺	6,216·10 ⁻⁸
CO ₂	1,789·10 ⁻⁴	Fe(OH) ₄ ⁻	1,953·10 ⁻⁹
CaHCO ₃ ⁺	2,638·10 ⁻⁵	FeOH ⁺²	1,359·10 ⁻¹¹
CaCO ₃	5,127·10 ⁻⁶	FeSO ₄ ⁺	5,732·10 ⁻¹⁶
CO ₃ ⁻²	3,742·10 ⁻⁶	Fe ⁺³	2,756·10 ⁻¹⁶
MgHCO ₃ ⁺	2,717·10 ⁻⁶	Fe(SO ₄) ₂ ⁻	6,832·10 ⁻¹⁸
MgCO ₃	1,742·10 ⁻⁷	Fe ₂ (OH) ₂ ⁺⁴	2,706·10 ⁻²⁰
MnHCO ₃ ⁺	6,409·10 ⁻⁸	FeHSO ₄ ⁺²	4,920·10 ⁻²³
MnCO ₃	6,050·10 ⁻⁸	Fe ₃ (OH) ₄ ⁺⁵	6,492·10 ⁻²⁴
FeHCO ₃ ⁺	4,204·10 ⁻¹⁸	Mg ⁺²	1,354·10 ⁻⁴
FeCO ₃	1,068·10 ⁻¹⁸	MgSO ₄	7,297·10 ⁻⁶
Ca ⁺²	2,017·10 ⁻³	MgHCO ₃ ⁺	2,717·10 ⁻⁶
CaSO ₄	1,365·10 ⁻⁴	MgOH ⁺	1,962·10 ⁻⁹
CaOH ⁺	1,160·10 ⁻⁸	Mn ⁺²	4,016·10 ⁻⁷
CaHSO ₄ ⁺	1,584·10 ⁻¹¹	MnSO ₄	1,928·10 ⁻⁸
Cl ⁻	4,739·10 ⁻⁴	MnOH ⁺	5,090·10 ⁻¹¹
MnCl ⁺	5,531·10 ⁻¹⁰	MnSO ₄	1,928·10 ⁻⁸
MnCl ₂	9,566·10 ⁻¹⁴	MnOH ⁺	5,090·10 ⁻¹¹
MnCl ₃ ⁻	1,249·10 ⁻¹⁷	Mn ⁺³	1,862·10 ⁻¹⁹
FeCl ⁺²	1,184·10 ⁻¹⁸	NH ₄ ⁺	3,598·10 ⁻⁶
FeCl ⁺	1,096·10 ⁻²⁰	NH ₄ SO ₄ ⁻	2,762·10 ⁻⁸
FeCl ₂ ⁺	3,765·10 ⁻²¹	NH ₃	1,525·10 ⁻⁸
FeCl ₃	1,492·10 ⁻²⁵	SO ₄ ⁻²	8,451·10 ⁻⁴
Fe ⁺²	2,348·10 ⁻¹⁷	NH ₄ SO ₄ ⁻	2,762·10 ⁻⁸
FeSO ₄	1,149·10 ⁻¹⁸	HSO ₄ ⁻	9,197·10 ⁻¹⁰

Tabela 33. Wyniki obliczeń indeksów stabilności minerałów mogących wytrącać się z wody o składzie przedstawionym w tabeli 30 wyliczone programem PHREEQC 2.3

Minerał	Wzór chemiczny	Indeks stabilności
Anhydryt	CaSO_4	-1.71
Aragonit	CaCO_3	-0.19
Kalcyt	CaCO_3	-0.03
Dolomit	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	-1.48
Uwodniony $\text{Fe}(\text{OH})_3$	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	2.19
Goethyt	FeOOH	7.23
Gips	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-1.46
Hausmannit	Mn_3O_4	3.61
Hematyt	Fe_2O_3	16.36
Manganit	MnOOH	5.57
Melanterit	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	-17.48
Pyrochroit	$\text{Mn}(\text{OH})_2$	-6.44
Pyrolusit	MnO_2	7.84
Rhodochrosyt	MnCO_3	-1.07
Syderyt	FeCO_3	-11.61

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. *Gidrotechnika 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. Appl. 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., Vrounwenvelder 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., Boulos 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*

45494

Bibl. podręczna

ISBN 978-83-89475-11-4

ISSN 0208-8029
