

Jacek Nawrocki, Joanna Świetlik

Analiza zjawiska korozji w sieciach wodociągowych

Powszechne zaopatrzenie w wodę wodociągową oraz jej dezynfekcja zaliczane są do największych osiągnięć cywilizacyjnych człowieka. Przez ostatnie 20 lat w Polsce zmodernizowano wiele stacji i zakładów oczyszczania wody przez wprowadzenie szeregu nowych jednostkowych procesów technologicznych. Pomimo to odbiorcy wody wodociągowej często nie odczuwają istotnych zmian w poprawie jej jakości. Woda z zakładów wodociągowych dociera do odbiorców za pośrednictwem systemu rurociągów liczącego w dużych miastach nawet tysiące kilometrów. Wysiłki technologów związane z wdrożeniem nowych procesów oczyszczania wody są często niweczone przez zjawiska zachodzące w sieciach, instalacjach i urządzeniach wodociągowych. Pogorszenie jakości wody podczas jej dystrybucji spowodowane jest głównie przez korozję przewodów i urządzeń wodociągowych. W Wielkiej Brytanii powodem 34% kontaktów klientów z przedsiębiorstwami wodociagowymi była nieakceptowana barwa wody w kranach [1]. Według danych pochodzących z polskich zakładów wodociągowych, 75÷83% skarg konsumentów dotyczy jakości wody [2], a spośród próbek wody pobranych w różnych odległościach od zakładu oczyszczania zaledwie 11,5% spełniało wymagania jakościowe [3], mimo że stacja tłoczyła do sieci wodę zgodną z wymogami.

Korozja materiałów, których głównym składnikiem jest żelazo jest przedmiotem zainteresowania nauki już od bardzo dawna – jeden z pierwszych artykułów przeglądowych na ten temat ukazał się w 1926 r. [4]. XXI w wg niektórych opracowań amerykańskich [5] będzie erą wymiany sieci wodociągowych, spowodowaną postępującą korozją rurociągów. W krajach wysoko uprzemysłowionych, tj. w Stanach Zjednoczonych, Australii, Wielkiej Brytanii i Japonii, szacunkowe roczne koszty związane z korozją wynoszą 3÷4% produktu krajowego brutto. W Stanach Zjednoczonych koszty usuwania skutków korozji sieci wodociągowych oceniane są na 22 mld dolarów [5].

Niniejsza praca obejmuje obecny stan wiedzy dotyczącej korozji sieci wodociągowych, a także zwraca uwagę na zagadnienia, które wciąż nie doczekały się jasnej odpowiedzi ze strony nauki. Dokonany przegląd dotyczy tylko żeliwa i stali, dwóch stopów żelaza najpowszechniej stosowanych do budowy przewodów wodociągowych. Korozja tych materiałów jest procesem niezwykle złożonym, na który mają wpływ praktycznie wszystkie właściwości fizyczne, chemiczne i biologiczne, charakterystyczne

w przypadku danej sieci wodociągowej [6]. Zarówno żelazo, jak i stal mogą ulegać korozji zewnętrznej i wewnętrznej, jednak z punktu widzenia jakości wody decydująca jest korozja wewnętrzna, która jest przyczyną dwóch głównych zjawisk – osłabienia wytrzymałości materiału, co może skutkować awariami systemu rozprowadzania wody oraz zachodzeniem niepożądanych zmian jakości wody w sieci rozdzielczej. Oba te zjawiska są przyczyną nie tylko skarg odbiorców wody, ale powodują wzrost kosztów eksploatacyjnych ponoszonych przez przedsiębiorstwa wodociągowe. Podobieństwa w strukturze materiałowej sieci wodociągowych w wielu krajach na świecie sprawiają, że problem korozji tych sieci ma wymiar globalny.

Struktura materiałowa sieci wodociągowych

Sieci wodociągowe zarówno w kraju, jak i na świecie charakteryzują się bardzo niejednorodną strukturą materiałową. Szczególnie dobrze jest to widoczne w dużych miastach, których systemy wodociągowe kształtowały się przez dziesiątki lat. Do budowy sieci wodociągowych wykorzystuje się różne materiały, a ich wzajemne proporcje zależą od okresu, w jakim powstały. Wśród dominujących materiałów wymienić należy żeliwo szare (ZSz), żeliwo sferoidalne (ZSf) oraz stal (St). Poza stopami metali do transportu wody stosowane są również przewody azbestocementowe (AC), żelbetowe (ZB) oraz zyskujące na popularności tworzywa termoutwardzalne, takie jak polichlorek winylu (PVC) oraz polietylen (PE). Struktury materiałowe sieci wodociągowych w dużych miastach opierają się głównie na przewodach żeliwnych i stalowych, które sukcesywnie wymieniane są na przewody z innych materiałów, w tym z tworzyw termoplastycznych. Stopniowej wymianie na PE i PVC poddawane są również przewody wykonane z AC. Z kolei w mniejszych miastach oraz na obszarach gminnych obserwuje się większy udział przewodów z tworzyw sztucznych, co spowodowane jest późniejszym powstawaniem sieci wodociągowych lub częściowej – ich pełną modernizacją. W tabeli 1 przedstawiono strukturę materiałową wybranych sieci wodociągowych na terenie Polski i innych krajów.

Nieco inaczej kształtuje się struktura materiałowa przyłączy wodociągowych. W ostatnich latach zanotowano spadek udziału przewodów stalowych, z żeliwa szarego i PVC, wypieranych przez przyłącza wykonane z PE, których udział w całkowitej długości przyłączy wodociągowych w 2008 r. w Polsce wyniósł 44,1%, natomiast na drugim miejscu znalazły się przyłącza stalowe (38,1%) [7].

Tabela 1. Struktura materiałowa wybranych sieci wodociągowych (%)
Table 1. Material structure of the water-pipe networks chosen (%)

Miejscowość	Rok	ZB	PVC	AC	St	ZSz	ZSf	PE	Pb/inne	Źródło
Polska										
Warszawa	2008	0	5,0	4,4	12,4	56,5	21,5	0,2	0	[7]
Kraków	2008	0	28,7	4,4	21,7	32,0	0	13,1	0	[7]
Szczecin	2008	0	16,0	3,8	7,7	48,5	3,0	21,0	0	[7]
Gdynia	2011	0	18,1	18,7	5,0	51,1	0	7,1	0	[8]
Zielona Góra	2004	5,0	20,0	2,0	3,0	48,0	5,0	17,0	0	[9]
Konin	2007	0	25,3	7,1	5,2	54,5	1,4	6,5	0	[10]
Grudziądz	2011	0	31,1	1,7	6,5	39,9	0	20,8	0	[11]
Siedlce	2010	0	52,0	1,0	8,0	15,0	0	24,0	0	[12]
Sosnowiec	2011	0	1,0	0	33,0	21,0	0	45,0	0	[13]
Rawicz	2008	0	0	21,3	0	78,7	0	0	0	[7]
Ostrowia Mazowiecka	2008	0	39,0	0	0	61,0	0	0	0	[7]
Gnojna	2008	0	100	0	0	0	0	0	0	[7]
Polska (ogółem)	2008	0	27,3	4,4	12,7	36,9	3,3	15,1	0,3 (inne)	[7]
Inne kraje										
Francja (Lyonnaise des Eaux)	2006	0,2	27,7	0	2,5	26,5	26,0	4,0	13,1 (ołów)	[7]
Austria (Innsbruck)	2008	0	1,1	0,4	8,3	48,8	35,5	5,9	0	[7]
Włochy	2010	0	12,4	2,7	31,1	38,0	0	0	15,8 (inne)	[14]
Stany Zjednoczone	1994	–	–	15,1	–	48,0	19,2	–	–	[15]
Stany Zjednoczone	1996	–	–	–	5,0	38,0	22,0	–	–	[6]
Stany Zjednoczone	2004	1,9	16,6	15,2	3,8	28,8	24,0	1,1	3,0 (inne)	[16]

We Francji głównymi materiałami przyłączy wodociągowych są PE (81,6%) i ołów (15%), natomiast w Innsbrucku (Austria) udział PE wynosi 24,4%, a dominującym materiałem przyłączy jest stal (71,5%) [7]. Z kolei we Włoszech dominują przyłącza ze stali (20,2%), stali galwanizowanej (25%) oraz tworzyw termoplastycznych (27%) [14].

Struktura materiałowa sieci dystrybucyjnych zarówno w Polsce, jak i za granicą jest dość podobna. W głównej mierze opiera się na przewodach metalowych, wykonanych z żeliwa i stali – materiałów najbardziej podatnych na korozję [6, 7, 15]. W Polsce przewody żeliwne stanowią blisko 40% całkowitej długości sieci, a sumaryczny udział rur wykonanych ze stopów żelaza wynosi około 53%. Jak wynika z badań prowadzonych nad korozją, zachodzi ona najintensywniej w przewodach żeliwnych i stalowych niepowlekanych, jednak dotyczy również rur, których powłoki uległy uszkodzeniu [17–19]. W przypadku niepowlekanych materiałów wykazano, że uwalnianie żelaza z żeliwa przebiega znacznie intensywniej niż ze stali, co skutkuje powstaniem znacznie grubszej warstwy osadów korozyjnych po takim samym czasie eksploatacji [20]. Materiały żeliwne i stalowe charakteryzują się również znacznie wyższym niż PE i PVC współczynnikiem awaryjności, wyrażonym liczbą uszkodzeń na kilometr sieci rocznie. Zgodnie z kryteriami przyjętymi w Europie Zachodniej, wartość tego współczynnika nie powinna przekraczać 0,2 uszk./km·a, podczas gdy w przypadku rurociągów z żeliwa i stali wartości te wynoszą odpowiednio 0,76 uszk./km·a i 0,71 uszk./km·a [18]. Awaryjnością na tym poziomie charakteryzują się sieci wodociągowe w wielu polskich miastach [21]. Wysoka awaryjność i podatność na korozję żeliwa szarego spowodowała,

że w krajach uprzemysłowionych zakazano stosowania tego materiału do transportu wody wodociągowej [22]. Z drugiej jednak strony powszechność stosowania żeliwa w przeszłości oraz problemy ekonomiczne i techniczne związane z jego wymianą na przewody termoplastyczne powodują, że pomimo ogromnych nakładów finansowych przeznaczonych na modernizację sieci rozdzielczych, korozja jeszcze przez długi czas będzie stanowiła ogromny problem przedsiębiorstw wodociągowych [21, 23–25].

Rodzaje korozji

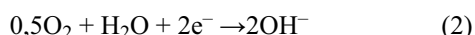
Polska Norma [26] definiuje korozję jako „oddziaływanie fizykochemiczne między metalem a środowiskiem, w wyniku którego powstają zmiany we właściwościach metalu, mogące prowadzić do znaczącego pogorszenia funkcji metalu, środowiska lub układu technicznego, którego są częściami”. W przypadku sieci wodociągowych korozja dotyczy przede wszystkim rur i instalacji wykonanych z żeliwa i stali. Jest ona procesem niezwykle złożonym, na którego przebieg ma wpływ jakość transportowanej wody, warunki hydrauliczne oraz obecność mikroorganizmów [18, 27–29]. Najczęściej korozję dzieli się na elektrochemiczną i biologiczną [18, 22, 27, 28, 30, 31], jednak w układach złożonych, jakimi są sieci wodociągowe, zjawiska korozyjne są wypadkową obu typów korozji.

Korozja elektrochemiczna zachodząca w środowisku wodnym jest najpowszechniejszą formą degradacji metali, ze względu na ich chemiczne i elektrochemiczne oddziaływanie ze środowiskiem w temperaturze otoczenia. Podczas

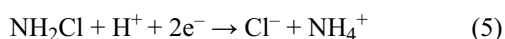
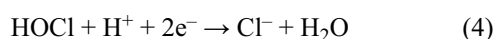
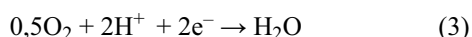
korozji elektrochemicznej utlenione żelazo może zarówno rozpuszczać się w roztworze, jak i tworzyć warstwę tlenków na powierzchni metalu. W układzie tym zachodzą dwie równoległe reakcje elektrodowe – utlenianie na anodzie i redukcja na katodzie [18, 22, 27, 29–31]. Podczas korozji żelaza metalicznego na anodzie zachodzi wyłącznie reakcja, w wyniku której elektrony transportowane są do katody, a jony Fe(II) przechodzą do roztworu [27, 32–34]:



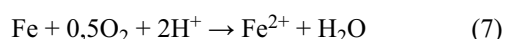
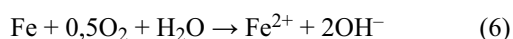
natomiast redukcja na katodzie zależy od rodzaju redukowanego czynnika – gdy w wodzie obecny jest tlen rozpuszczony, a jej pH wynosi ok. 7, wówczas dominującą reakcją katodową jest redukcja tlenu [34]:



Innymi akceptorami elektronów mogą też być kation wodorowy i wodne formy chloru, takie jak HClO i NH₂Cl stosowane do dezynfekcji wody, które również mogą ulegać reakcjom katodowym [27, 33, 35, 36]:



Procesy anodowy i katodowy można sumarycznie zapisać reakcjami:



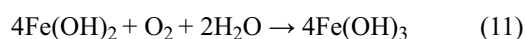
Reakcje te wskazują z jednej strony na ubytek materiału przewodu, a z drugiej strony należy się spodziewać wzrostu pH wody przepływającej przez korodujący przewód. W sytuacji, gdy w wodzie nie ma tlenu rozpuszczonego, pozostałego środka dezynfekcyjnego lub gdy pH < 4, na katodzie może dojść do redukcji kationów wodorowych z wydzieleniem wodoru gazowego wg reakcji [18, 27, 30, 31]:



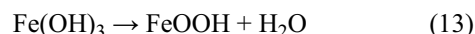
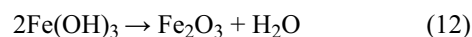
W niektórych pracach udokumentowano wydzielenie wodoru gazowego połączone z utlenianiem metalicznego żelaza w warunkach abiotycznych, przy obojętnym pH wody [32]. Powstawanie gazowego H₂ jest czasami uznawane za jeden z zasadniczych powodów tworzenia tzw. tuberkuli [37]. Ponadto postuluje się, że poza redukcją protonu uwalnianie żelaza na anodzie może być również równoważone przez katodową redukcję tlenków żelaza(III) w warstwie osadów korozyjnych [32]. Powstałe w wyniku korozji jony Fe(II) mogą w postaci rozpuszczonej przemieszczać się wraz ze strumieniem wody. Mogą też reagować z powstałymi na katodzie jonami OH⁻ i/lub obecnymi w wodzie anionami, tworząc osad na korodującej powierzchni metalu [27, 34]:



W obecności utleniacza – tlenu rozpuszczonego lub środka dezynfekcyjnego – żelazo(II) jest utleniane do żelaza(III) [27, 34]:



Zdeponowany na skorodowanej powierzchni rury wodorotlenek żelaza(III) ulega dalszym przemianom wg reakcji [34]:



W zależności od warunków występujących w wodzie, a głównie od szybkości korozji i utleniania, tworzą się związki żelaza o odmiennym składzie chemicznym i strukturze krystalograficznej. Są one podstawowym budulcem osadów korozyjnych [22, 27, 30, 34].

Korozja biologiczna polega na niszczeniu materiału w wyniku działalności życiowej mikroorganizmów, szczególnie tych pozostających w bliskim kontakcie z powierzchnią metalu, poprzez tworzenie biofilmu [38, 39]. Biofilm składa się z komórek bakteryjnych i wytwarzanych przez nie pozakomórkowych substancji polimerowych (mieszanka polisacharydów, białek, kwasów nukleinowych i tłuszczów), które ułatwiają przytwierdzenie komórek bakteryjnych do powierzchni [28]. W skład biofilmu wchodzi również nieorganiczne osady pochodzące z wody i/lub produkty korozji. Za korozję żelaza odpowiada wiele gatunków bakterii tlenowych i beztlenowych, tworzących tzw. konsorcja, w których poszczególne rodzaje mikroorganizmów współpracują ze sobą w celu zoptymalizowania warunków rozwojowych. W doświadczeniach laboratoryjnych wykazano, że przewody wodociągowe zasiedlane są bakteriami należącymi do różnych gatunków i najlepiej rozwijają się właśnie w takich zróżnicowanych koloniach i są głównie odpowiedzialne za korozję wżerową [44]. Bakterie biorące udział w korozji można podzielić na następujące grupy:

- bakterie redukujące siarczany (SRB): grupa mikroorganizmów beztlenowych (np. z rodzaju *Desulfovibrio*) prowadzących dysymilacyjną redukcję związków siarki, takich jak siarczany, siarczyny, tiosiarczany i siarka elementarna do siarczków,

- bakterie redukujące metale (MRB): wpływają na korozję żelaza i jego stopów przez rozpuszczanie pasywnych osadów na powierzchni metalu lub przez przemianę osadu do mniej stabilnej postaci zredukowanej, która nie inhibuje procesu korozji; zaliczane do tej grupy bakterie z rodzajów *Pseudomonas* i *Shewanella* mają zdolność do redukcji tlenków żelaza i manganu [28, 40, 41], przy czym szybkość redukcji zależy od rodzaju osadu [28],

- bakterie deponujące metale (MDB) z rodzajów *Siderocapsa*, *Gallionella*, *Leptothrix*, *Sphaerotilus*, *Crenothrix* i *Clonothrix* uczestniczą w biotransformacji tlenków żelaza i manganu; bakterie deponujące żelazo (np. *Gallionella* i *Leptothrix*) uzyskują energię przez utlenianie jonów Fe(II) (rozpuszczonych bądź związanych w osadach) do Fe(III); wszystkie wymienione rodzaje bakterii mają zdolność utleniania jonów Mn(II) do Mn(IV) z wytrąceniem dwutlenku manganu [42, 43] – występują w złożach filtrów pospiesznych [45]; bakterie nitkowate powiązane są z tworzeniem tuberkuli oraz z korozją wżerową; w miejscu ich działalności życiowej tworzą się małe strefy o obniżonym stężeniu tlenu (anoda), otoczone obszarem o wyższym stężeniu tlenu (katoda) [28, 31],

- bakterie produkujące śluz (SPB): bakterie wytwarzające duże ilości pozakomórkowych substancji polimerowych (EPS) podczas rozwoju biofilmu (np. *Clostridium* spp., *Flavobacterium* spp., *Bacillus* spp., *Desulfovibrio* spp., *Desulfotomaculum* spp. i *Pseudomonas* spp.); ich rola w procesie korozji polega na pokryciu powierzchni metalu warstwą EPS ułatwiającą przyczepianie się i namnażanie innych bakterii; metabolity SPB mogą też brać udział w strącaniu jonów obecnych w transportowanej wodzie i kompleksowaniu metali z utworzeniem produktów korozji,

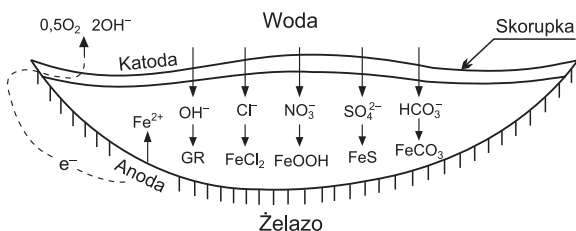
– bakterie produkujące kwasy (APB): bakterie wydzielające kwasy nieorganiczne i organiczne, jako produkty uboczne metabolizmu; kwasolubne bakterie utleniające siarkę *Thiobacillus* spp. utleniają zredukowane formy siarki do siarczanów [28], natomiast proste kwasy organiczne (octowy, mrówkowy i mlekowy) są metabolitami bakterii heterotroficznych [28, 31, 46]; w biokorozji, poza bakteriami, biorą też udział grzyby – w osadach korozyjnych zidentyfikowano grzyby redukujące żelazo, które mogą również przyspieszać proces korozji [28].

Struktura osadów korozyjnych

Struktura fizyczna

Woda i jej składniki wpływają na procesy korozyjne i mimo że procesy te bada się od wielu lat, wymowa rezultatów wciąż nie jest jednoznaczna. W wyniku korozji tworzą się osady korozyjne, których skład wzbudza wiele kontrowersji w literaturze przedmiotu. Osady korozyjne to struktury bardzo skomplikowane krystalograficznie, a ich chemizm nie jest do końca poznany. Wewnętrzne struktury osadów korozyjnych stykają się z wodą osadową o zadziwiająco składzie i zawartości tak substancji nieorganicznych, jak i organicznych. W wyniku procesów korozyjnych na wewnętrznych ścianach przewodów żeliwnych i stalowych powstają tzw. tuberkule – charakterystyczne formy osadów korozyjnych. Powstawanie takich form fizycznych jak tuberkule wymaga emisji produktów gazowych [37]. Takim produktem gazowym może być wodór powstający podczas roztrawiania żelaza w kwasach. Znane są jednak także inne procesy przebiegające w tuberkulach, których produktami są gazy – przykładem może być denitryfikacja [46, 47] lub powstawanie CO_2 – zmniejszające zasadowość wody i pH. Idei tłumaczących powstawanie tuberkuli jest jednak więcej i omówiono je w pracy [48]. Jest oczywiste, że osady korozyjne zbudowane są przede wszystkim z produktów utleniania żelaza. Produkty korozji w tuberkulach układają się warstwowo od najbardziej utlenionych związków żelaza(III), budujących zewnętrzną skorupkę, przez tlenki mieszane i tzw. zieloną rdzę (green rust – GR), do najgłębiej położonych związków żelaza(II) (rys. 1) [27, 49, 50]. Ponieważ procesy korozyjne zachodzą w przewodach wodociągowych przez długi czas, to wewnątrz osadów są znakomite warunki do krystalizacji produktów korozji. Taka krystaliczna struktura osadów widoczna jest bardzo dobrze na zdjęciach wykonanych techniką skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM).

Tuberkule charakteryzują się dużą heterogenicznością tak krystalograficzną, jak i chemiczną. Analiza struktury wewnętrznej kilku tuberkuli pochodzących z tego samego systemu wodociągowego wykazała, że struktury te różniły się na tyle znacznie, iż doprowadziło to autorów do stwierdzenia, że jakość wody ma ograniczony wpływ na korozję wewnętrzną [50]. Heterogeniczność osadów korozyjnych



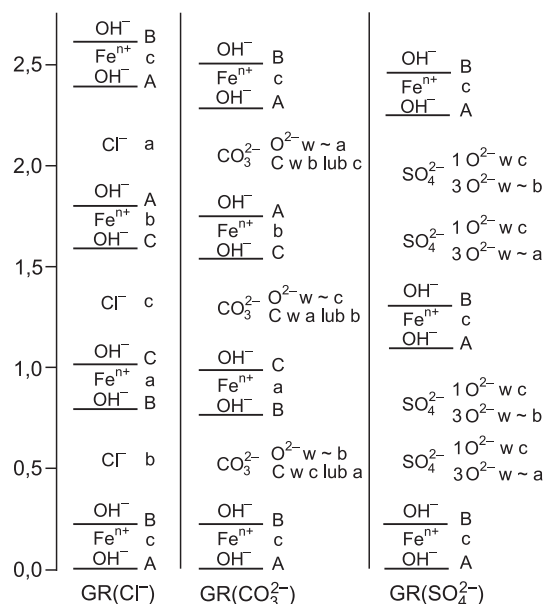
Rys. 1. Struktury krystaliczne w osadach korozyjnych
Fig. 1. Crystal structures in corrosion deposits

dobrze dokumentują zdjęcia mikroskopowe, na których wyraźnie widać mnogość i różnorodność struktur krystalograficznych. Osady wewnątrz tuberkuli zawieszane są w tzw. wodzie osadowej, której skład zasadniczo różni się od składu wody wodociągowej.

Struktura chemiczna

Uwalniane z materiału rur żelazo tworzy bardzo wiele zróżnicowanych strukturalnie produktów utleniania. W większości prac powstałe struktury zidentyfikowano jako getyt, lepidokrokit, magnetyt, maghemit, syderyt, tlenek żelaza(II), wodorotlenki żelaza(II) i (III) [27, 49, 50]. W 1976 r. [51] w strukturach tuberkuli korozyjnych zidentyfikowano produkt niepełnego utlenienia żelaza, tzw. zieloną rdzę, na którą składają się warstwowe wodorotlenki (layered double hydroxides – LDH), w których pozycje kationowe obsadzone są wyłącznie jonami Fe(II) lub Fe(III). Struktury osadów zielonej rdzy (GR) zobrazowano na rysunku 2.

Warstwy $\text{Fe}(\text{OH})_2$ nosią ładunek dodatni ze względu na zawartość Fe(III), przy czym ładunki te są kompensowane anionami umieszczonymi w tzw. międzywarstwach. Trzy zasadnicze struktury osadów typu GR to fazy stabilizowane chlorkami $\text{GR}(\text{Cl}^-)$, węglanami $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$ i siarczanami $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$. Takie struktury krystaliczne wykazują specyficzne powinowactwo do anionów dwuwartościowych [52], a szczególnie siarczanów. To szczególne powinowactwo do siarczanów powoduje, że podczas korozji elementów stalowych w wodzie morskiej powstaje przede wszystkim $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$, mimo iż molowy stosunek $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ wynosi 19. Zjawisko to zyskało sobie nawet miano tzw. pompy siarczanowej [53]. Ta właściwość osadów zielonej rdzy w sieci wodociągowej może z kolei stymulować zasiedlanie osadów korozyjnych przez bakterie desulfurykacyjne. Faktycznie w osadach korozyjnych pobranych



Rys. 2. Sekwencje warstw kationów żelaza, warstw anionów i warstw jonów OH^- wzdłuż osi c w poszczególnych strukturach osadów tzw. zielonej rdzy – $\text{GR}(\text{Cl}^-)$, $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$ i $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$ (A, B, C oraz a, b, c reprezentują pozycje jonów w heksagonalnej strukturze kryształów) [119]

Fig. 2. Stacking sequence of the Fe cation layers, anion interlayers and OH^- layers along the 3-fold c axis of the $\text{GR}(\text{Cl}^-)$, $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$ and $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$ green rust structures (A, B, C or a, b, c positions represent the sites in the hexagonal pavement of ions) [119]

z pracujących przewodów wodociągowych stwierdza się często obecność takich bakterii [28, 47, 54]. Dodatkowo, szereg obserwacji zjawiska korozji w wodach morskich potwierdza związek $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$ z korozją mikrobiologiczną [53, 55–57]. Procesowi powstawania $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$ towarzyszy istotny wzrost potencjału redoks, od wartości ujemnych do wartości dodatnich, przy czym w układzie bardzo wyraźnie obniża się pH [55]. Stechiometria $\text{GR}(\text{Cl}^-)$, $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$ i $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$ jest dobrze poznana, a ich sumaryczne wzory można przedstawić następująco:

- $\text{GR}(\text{Cl}^-)$: $[\text{Fe}_3^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})_8][\text{Cl}^- \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$,
- $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$: $[\text{Fe}_4^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{OH})_{12}][\text{SO}_4^{2-} \cdot n\text{H}_2\text{O}]$,
- $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$: $[\text{Fe}_4^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{OH})_{12}][\text{CO}_3^{2-} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$.

Średni stopień utlenienia żelaza wynosi 2,25 w $\text{GR}(\text{Cl}^-)$ oraz 2,33 w $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$ i $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$ [58], przy czym $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$ uważany jest za najbardziej stabilny. W wodzie zawierającej jony węglanowe, siarczanowe i chlorkowe powstawać będzie $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$, chyba że pH wody uniemożliwia istnienie jonów węglanowych, wówczas preferencyjnie powstawać będzie $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$. W normalnych warunkach nie powinien powstawać $\text{GR}(\text{Cl}^-)$, który uważany jest za najmniej stabilny, gdyż łatwo utlenia się np. jonami siarczanowymi przechodząc w $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$ [59]. Oprócz trzech podstawowych rodzajów osadów typu GR dowiedziono, że mogą one także zawierać aniony organiczne – mrówczany, szczawiany i mleczany [69, 61]. Połączenia typu GR mogą powstawać w osadach korozyjnych nie tylko w wyniku stopniowego utleniania żelaza – głównego składnika materiału żeliwa czy stali. Wykazano, że w obecności jonów mrówczanowych bakterie mogą skutecznie redukować lepidokrokit do $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$ oraz dowiedziono, że osad typu GR był przekształcany do magnetytu przy braku bakterii [62]. To z kolei dowodzi, że połączenia z grupy GR są formami metastabilnymi w obecności lepidokrokitu.

W pracy [6] stwierdzono, że zielona rdza może tworzyć gęste i ścisłe warstwy pasywacyjne na powierzchni żeliwa, jednak zdjęcia mikroskopowe osadów korozyjnych pokazują brak jakichkolwiek warstw chroniących jego powierzchnię. Już w 1980 r. w pracy [47] stwierdzono, że połączenia typu GR stanowią główny składnik krystaliczny osadów korozyjnych. Mimo to w wielu pracach dotyczących korozji, nawet ostatnio opublikowanych [23, 63], zidentyfikowane produkty krystaliczne często ograniczają się do getytu, magnetytu i lepidokrokitu. Spowodowane jest to nieprawidłowym pobieraniem próbek do badań lub analizą zastarzałych osadów korozyjnych przebywających przez dłuższy czas na powietrzu. Warstwowe wodorotlenki żelaza są strukturami stosunkowo nietrwałymi, szczególnie podatnymi na utlenianie. Istnienie tego typu struktur w osadach korozyjnych wyjaśnia dużą reaktywność osadów – połączenia typu GR są w nich centrami o właściwościach redoks.

Oprócz różnych form produktów korozji żelaza, w strukturach osadów korozyjnych wykrywa się cały szereg pierwiastków pochodzących zarówno z przepływającej wody, jak i materiału, z którego zbudowane są korodujące przewody. Wiele prac w ogóle nie bierze pod uwagę faktu, że składniki osadów korozyjnych inne niż związki żelaza mogą pochodzić z materiału przewodu wodociągowego. Tymczasem w skład żeliwa wchodzi takie pierwiastki, jak fosfor [64, 65], mangan, chrom, nikiel, miedź, siarka, wanad, ołów i cynk [14, 66].

Woda osadowa

Rozdzielenie stref katodowej i anodowej podczas korozji elektrochemicznej oraz tworzenie stosunkowo twardej warstwy zewnętrznej z najbardziej utlenionych produktów korozji powoduje „zasysanie” anionów do wnętrza tuberkuli. W tej strefie tworzą się przede wszystkim jony $\text{Fe}(\text{II})$, których ładunek musi zostać skompensowany przez aniony. W ten sposób wewnątrz tuberkuli gromadzi się roztwór o zadziwiająco wysokim stężeniu soli. Po raz pierwszy na to zjawisko zwrócono uwagę w pracy [67]. Taka woda osadowa pozbawiona jest niemal całkowicie zasadowości, a pH tego środowiska jest znacznie niższe niż pH przepływającej wody wodociągowej. Należy podkreślić, że korozja – jako proces – powoduje wzrost pH wody, za który odpowiadają reakcje przebiegające w strefie katodowej. W pracy [67] zwrócono uwagę na istotny wzrost stężenia siarczanów w środowisku tuberkuli i wyłumaczono to obecnością FeSO_4 . Następna wzmianka w literaturze o tym zjawisku pojawiła się dopiero w 1980 r., potwierdzając silnie redukcyjny charakter cieczy we wnętrzu tuberkuli oraz $\text{pH} \approx 6,5$ [47]. We własnej pracy z 2010 r. [46] dokonano analizy składu wody osadowej otrzymanej z wycinków przewodów wodociągowych. Charakteryzowała się ona stosunkowo niskim pH (5,8÷6,8), bardzo dużym stężeniem chlorków (nawet do $3220 \text{ gCl}^-/\text{m}^3$) i dużym stężeniem siarczanów, sięgającym $305 \text{ gSO}_4^{2-}/\text{m}^3$. Woda osadowa zawierała bardzo duże ilości żelaza (nawet do ponad $3 \text{ tys. gFe}/\text{m}^3$) oraz zwiększoną – w porównaniu z wodą wodociągową – zawartość wapnia. Niskie wartości pH wody osadowej związane mogą być z krystalizacją związków z grupy GR [55], bądź z utlenianiem $\text{Fe}(\text{II})$ i następującą po tym hydrolizą żelaza(III). Woda osadowa zawierała także bardzo dużą ilość prostych kwasów organicznych oraz bardzo silnie zmodyfikowane naturalne substancje organiczne. Ponieważ wodę o takim składzie otrzymano z fragmentów sieci przez jej zebranie tuż po wycięciu i bez fizycznego naruszenia tuberkuli, możliwe jest, że woda o takiej charakterystyce obecna jest także na zewnątrz osadów korozyjnych, w zagłębieniach między tuberkulami. Taki wniosek prowadzi do hipotezy, że w sieci mogą występować trzy rodzaje wody – woda płynąca (o składzie niemal identycznym jak woda wodociągowa), woda stagnująca (na skutek braku przepływu wody i charakteryzująca się nieco zmienionym składem na skutek dyfuzji składników z wody osadowej) oraz woda osadowa o składzie wcześniej opisanym. W tabeli 2 porównano wskaźniki jakości wody płynącej, stagnującej i osadowej.

Reakcje w osadach korozyjnych i ich wpływ na jakość wody wodociągowej

Pojawienie się produktów korozji w przewodach wodociągowych może w istotny sposób zmieniać jakość przesyłanej wody, i to przeważnie w kierunku niepożądanym przez konsumentów. Reakcje zachodzące w osadach korozyjnych wpływają na pogorszenie jakości wody w sieci przede wszystkim na skutek uwalniania związków żelaza (zwiększenie mętności wody i powstawanie tzw. czerwonej wody), migracji pierwiastków z korodujących materiałów, adsorpcji niektórych pierwiastków na osadach, uwalniania siarczków i powstawania związków o niepożądanym zapachu, denitryfikacji, a nawet powstawania amoniaku oraz degradacji ubocznych produktów dezynfekcji.

Tabela 2. Skład wody płynącej, stagnującej i osadowej [41]
Table 2. Composition of flowing, stagnant and steady tubercle water [41]

Wskaźnik, jednostka	Woda płynąca		Woda stagnująca	Woda osadowa	
	1	2		1	2
Mętność, NTU	–	–	0,9+32	Pomiar niemożliwy	
RWO, gC/m ³	5,22	5,61	3,31+7,3	9,017	6,98
pH	–	–	7,21+7,88	6,64	6,40
Żelazo, gFe/m ³	0,02	0,03	0,05+5,2	480	210
Mangan, gMn/m ³	<0,001	<0,001	<0,25	7,1	3,6
Magnez, gMg/m ³	10,6	10,0	9,4+13,5	13,9	19,2
Wapń, gCa/m ³	77	84	60+81	197	330
Chlorki, gCl ⁻ /m ³	29,3	23	21,4+138,5	283,9	–
Bromki, gBr ⁻ /m ³	0,04	0,014	0,007+0,17	0,20	1,19
Azotany, gNO ₃ ⁻ /m ³	3,08	2,59	0,0+2,27	0,24	–
Siarczany, gSO ₄ ²⁻ /m ³	84,6	92,1	57+101	171,64	–
Mrówczany, g/m ³	0,015	0,006	0,01+0,06	0,310	–
Octany, g/m ³	0,04	0,03	0,03+0,40	4,752	–
Szczawiany, g/m ³	0,0	0,0	0,0+0,29	0,963	–

Uwalnianie związków żelaza

Zdecydowana większość skarg konsumentów kierowana do zakładów wodociągowych związana jest pojawianiem się w kranach tzw. czerwonej wody. Zjawisko to, opisane już w 1926 r. [67], spowodowane jest uwalnianiem z przewodów żeliwnych i stalowych jonów Fe(II), które są następnie utleniane tlenem rozpuszczonym w wodzie lub pozostałymi środkami dezynfekcyjnymi z utworzeniem barwnych kłaczków Fe(OH)₃. Występowanie czerwonej wody ściśle koreluje z mętnością wody [1, 68–71], dlatego wzrost mętności w wodzie będzie wskazywał na rozwój korozji w sieci. Czerwona woda najczęściej pojawia się w końcówkach sieci oraz w miejscach zasilanych rurociągami o małych średnicach. Podczas laminarnego przepływu wody strumień żelaza uwalnianego w przewodach z żeliwa jest stały i wynosi 4,16 mgFe/m²d [70], przy czym przewody ze stali galwanizowanej uwalniają ok. dwukrotnie mniejszą ilość żelaza. Wykazano, że w wodach płynących, zawierających tlen rozpuszczony, uwalnianie związków żelaza z rur i osadów korozyjnych jest uzależnione od jakości transportowanej wody oraz czasu jej stagnacji [3, 27, 34, 49, 50, 72]. Wśród najważniejszych parametrów decydujących o intensywności i szybkości uwalniania Fe(II) do wody wymienić należy:

- zawartość tlenu rozpuszczonego w wodzie: ma różnicowany wpływ na uwalnianie Fe(II) [6], przy czym im jest go więcej w wodzie wodociągowej tym większa jest szybkość korozji, lecz podczas stagnacji wody wysoka zawartość tlenu spowalnia uwalnianie Fe(II) [27, 29, 34, 49, 68], powodując jego odkładanie się w formie związków Fe(III),

- pH wody: w licznych badaniach wykazano, że większa wartość pH wody ogranicza szybkość uwalniania żelaza [6, 27, 29, 34, 68]; wzrost pH wpływa na szybkość utleniania Fe(II) oraz ogranicza rozpuszczalność Fe(OH)₃ i węglanu żelaza [68],

- zasadowość wody: większa zasadowość ogranicza korozję, choć w niektórych przypadkach pojawianie się czerwonej wody notowano również przy podwyższonej zasadowości wody [6, 27, 34, 67, 68],

- pojemność buforowa wody: związana jest z zasadowością wody i wpływa hamująco na uwalnianie żelaza

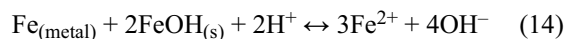
przez stabilizację lokalnych zmian pH w obszarach zachodzenia reakcji katodowych i anodowych [6, 68],

- zawartość wolnego dwutlenku węgla w wodzie: im mniej CO₂ w wodzie zawierającej tlen, tym mniejsza jest szybkość uwalniania związków żelaza [6, 34, 73, 74],

- zasolenie wody: wysokie stężenie jonów Cl⁻ i SO₄²⁻ zwiększa tempo korozji [6, 18, 34, 67, 68], a w niektórych pracach wskazuje się także na wzrost szybkości korozji wraz ze wzrostem temperatury wody [6, 67]; również większe stężenie azotanów będzie wpływało na wzrost uwalniania żelaza w wodach dezynfekowanych chlorem [75]; w wodach natlenionych uwalnianie żelaza spowalniają wytrącające się na powierzchni metalu nierozpuszczalne hydroksytlenki żelaza, węglan wapnia, syderyt i związki z grupy GR, które tworzą warstwę ochronną utrudniającą dyfuzję jonów Fe(II) [6, 34],

- stagnacja wody w przewodach wodociągowych: powoduje zwykle spadek zawartości tlenu i związane z tym realne niebezpieczeństwo powstania czerwonej wody, zgodnie z mechanizmem Kucha [70, 72, 73].

W procesie korozji uwalnianie związków żelaza następuje z powierzchni materiału rurociągu. Jeśli w układzie brakuje utleniacza (tlen lub środek dezynfekcyjny), co jest często obserwowane podczas ograniczenia przepływu lub podczas stagnacji wody, korozja materiału jest podtrzymywana przez redukcję niektórych składników osadów korozyjnych. Skutkuje to zwiększeniem zawartości jonów Fe(II) wewnątrz tuberkuli. W takim układzie zachodzi reakcja, która jest opisana w literaturze jako mechanizm Kucha [6, 27, 34]:



W reakcji powstają jony Fe(II), które dyfundują do transportowanej wody [27]. O szybkości dyfuzji decyduje stopień porowatości zewnętrznej warstwy tuberkuli, a to z kolei uzależnione jest od jakości wody. Powstałe jony Fe(II) pozostają w roztworze w porach tuberkuli i/lub adsorbują się na cząstkach zawierających Fe(III) wewnątrz tuberkuli z utworzeniem związków typu GR lub magnetytu [27, 34]. Ponadto jony Fe(II) mogą być utlenione i wytrącić się w postaci związków Fe(III) wewnątrz

tuberkuli, a także dyfundować do transportowanej wody, gdzie przy dostępie utleniacza tworzą $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Podczas stagnacji wody następuje szybkie zużycie utleniacza w warstwie położonej nad produktami korozji na skutek reakcji ze składnikami osadów zawierającymi $\text{Fe}(\text{II})$. Wówczas kolejne jony $\text{Fe}(\text{II})$ mogą swobodnie dyfundować na zewnątrz tuberkuli do transportowanej wody. W płynącej wodzie jony $\text{Fe}(\text{II})$ w reakcji z tlenem rozpuszczonym lub innym utleniaczem są szybko utleniane do $\text{Fe}(\text{OH})_3$ i osadzają się na powierzchni osadów lub są transportowane wraz z wodą bezpośrednio do odbiorców [27, 34]. Cząstki $\text{Fe}(\text{OH})_3$, które osadziły się na powierzchni tuberkul mogą ponownie przejść w postaci zawiesin, np. podczas wzrostu natężenia przepływu wody [76].

Uogólniając można stwierdzić, że korozję ogranicza (ale jej nie usuwa) większa zasadowość wody oraz raczej wyższe pH. Chlorki i siarczany sprzyjają korozji tym bardziej, im mniejsza jest zasadowość wody. Stacje wodociągowe ujmujące wody powierzchniowe powinny brać pod uwagę spadek zasadowości wody występujący w lecie. Stagnacja wody w przewodach wodociągowych prowadzi do uwalniania stosunkowo dużych ilości $\text{Fe}(\text{II})$, co przy następującym przepływie może dać efekt czerwonej wody. Dobre natlenienie wody przeciwdziała temu zjawisku wtedy, kiedy przewody są już skorodowane [27, 34, 49].

Migracja pierwiastków w układzie woda/materiał przewodu

Produkty korozji pokrywające wewnętrzne ściany skorodowanych przewodów wodociągowych charakteryzują się zarówno złożonym składem fazowym, jak i elementarnym. Od dziesięcioleci prowadzono analizy składu pierwiastkowego osadów uważanych za źródło wtórnego zanieczyszczenia wody w sieci wodociągowej [47]. Rzadko jednak porównywano skład osadów ze składem pierwiastkowym żeliwa i stali stosowanych do budowy rurociągów. W skład żeliwa, oprócz żelaza, wchodzi ponad 3% węgla i istotne ilości innych pierwiastków (Si, Mn, P, Cu, Ti) oraz siarka [23], natomiast w stali występuje ok. 0,1% węgla, ale także mniejsze niż w żeliwie ilości manganu, fosforu i siarki [77].

Produkty korozji przewodów żeliwnych i stalowych są przede wszystkim złożone ze związków żelaza, którego zawartość w osadach może stanowić od kilkunastu do kilkudziesięciu procent (wag.) [47, 73, 66, 78, 79]. Najbardziej utlenione formy żelaza – Fe_2O_3 i Fe_3O_4 – zawierają odpowiednio 70% i 72,4% żelaza. Zróżnicowane rezultaty analiz wynikają z różnego uwodnienia próbek pobieranych z różnych miejsc tuberkuli i innych substancji zawartych w produktach korozji. Źródłem żelaza jest korodujący materiał rur, a jego zawartość jest największa w środkowej warstwie osadów korozyjnych złożonej głównie z hydroksytlenków mieszanych i związków typu GR [66]. Wykazano też, że zawartość żelaza wzrasta wraz z wiekiem osadów korozyjnych [78].

Poza żelazem w osadach korozyjnych wykrywano szereg innych pierwiastków, w tym przede wszystkim Mn, Ca, Mg, P, S, Al, Zn, Pb, Al, As, Cr, Cu, Ni, V oraz węgiel organiczny i nieorganiczny [47, 63, 66, 77–79]. Pierwiastki te pochodzą z dwóch źródeł – z wody i korodującego przewodu, przy czym Ca, Mg, Al oraz As głównie pochodzą z wody, natomiast Mn, P, Zn, Cr, Ni to pierwiastki pochodzące przede wszystkim z żeliwa lub stali. Siarka może w części pochodzić z wody, a w części z żeliwa, natomiast ołów może być uwalniany z rur ołowianych oraz elementów

połączeniowych. Kumulowanie się wanadu w osadach korozyjnych to odkrycie ostatnich lat i właściwie niezbyt wiadomo, co jest źródłem tego pierwiastka. Wapń i magnez nie stwarzają żadnego istotnego zagrożenia jakości wody, a w osadach znajdują się głównie w postaci kalcytu, doloMITU lub apatyty [47, 63]. Uwalnianie ołowiu zostało opisane w wielu pracach [34, 80, 81], lecz temat ten nie mieści się w problemie korozji żeliwa czy stali. Należy jednak podkreślić, że ostatnio wykazano zdolność osadów korozyjnych w przewodach z galwanizowanej stali do kumulowania ołowiu oraz stwierdzono przypadki jego uwalniania do wody głównie w postaci zawiesin [82]. Zwiększona zawartość glinu w osadach może pochodzić z procesu koagulacji, ale także z wypraw cementowych przewodów żeliwnych [83]. Kolejnym ważnym z punktu widzenia jakości przesyłanej wody pierwiastkiem jest mangan, którego obecność w osadach stwierdza się na poziomie od 0,01% do ok. 10% [47, 63, 66, 77–79]. Większość autorów uważa, że źródłem manganu w osadach jest woda wodociągowa, co może potwierdzać fakt, iż największe ilości tego pierwiastka oznaczano w zewnętrznych warstwach osadów korozyjnych [47, 63, 66, 78, 84]. Jednakże z drugiej strony mangan jest naturalnie obecny w stopach żelaza i w procesach korozyjnych może być także uwalniany z żeliwa i stali, a ponieważ jest trudniej utleniały niż $\text{Fe}(\text{II})$, to łatwiej migruje w kierunku powierzchni tuberkuli [85]. Również w przypadku innych metali, takich jak Zn, Cr, Cu i Ni, oznaczanych na różnych poziomach we wszystkich badanych osadach, dominuje przekonanie o ich adsorpcji lub kumulacyjnym strącaniu na powierzchni osadów korozyjnych. Źródłem tych pierwiastków jest w przypadku cynku wykorzystywanie ortofosforanów cynku jako inhibitorów korozji albo też korozja galwanizowanych przewodów stalowych [63]. W przypadku Cu, Ni i Cr można przyjąć, że pochodzą one z korodujących przewodów żeliwnych lub stalowych [14, 47, 63, 66, 78, 79, 85].

W ostatnich latach poważne zaniepokojenie wzbudziła praca, w której wykazano, że dochodzi do adsorpcji jonów arsenowych (AsO_4^{3-}) na produktach korozji żeliwa i stali, co prowadzi do kumulowania się arsenu w rurociągach [79]. Już w pracy [47] zauważono, że arsen kumuluje się raczej na zewnętrznych partiach osadów korozyjnych. Tlenki żelaza uważane są za bardzo dobry sorbent jonów arsenowych i są nawet do tych celów komercyjnie wykorzystywane [45]. Jednak wzrost pH wody i/lub obecność jonów fosforanowych w wodzie (np. jako inhibitora korozji) stwarza niebezpieczeństwo uwalniania arsenu do wody i tą drogą przedostawania się jego zakumulowanych ilości do konsumentów [86, 87]. Problem ten niewątpliwie wymaga analizy w tych wodociągach, które są zaopatrywane w wodę zawierającą mieralne ilości związków arsenu.

W 2008 r. opublikowano doniesienie wskazujące na możliwość kumulowania się wanadu w osadach korozyjnych. Pierwiastek ten tworzy kompleks z ołowiem o wzorze $\text{Pb}_5(\text{V}^{5+}\text{O}_4)_3\text{Cl}$. Aby taka kumulacja zachodziła, w sieci musi znajdować się także źródło ołowiu, którym zwykle są jeszcze pozostałości starych instalacji [88]. Mimo że kumulacja wanadu była przedmiotem kolejnej publikacji [66], to właściwie nierozwiązanym problemem pozostaje źródło tego pierwiastka. Przypadki kumulowania się niektórych pierwiastków na osadach korozyjnych stały się przyczyną szerszego opracowania, które wskazuje na konieczność bliższego zainteresowania się osadami korozyjnymi, jako swego rodzaju adsorbentami, mogącymi przy zmianie pH wody uwolnić skumulowane pierwiastki. Tlenki żelaza

i manganu mogą – zależnie od pH wody – pełnić zarówno rolę kationitów, jak i anionitów. W polu zainteresowania badaczy powinny się więc pojawić takie pierwiastki, jak bar, ołów, nikiel, wanad, arsen, czy też naturalnie występujący izotop ^{226}Ra oraz chrom. Takie pierwiastki, jak Tl, Se i Sb również mogą akumulować się na osadach, ale niebezpieczeństwo związane z nimi ocenia się jako mniejsze [89].

Zawartość siarki w osadach korozyjnych oznaczono w ilościach $0,15\div 3,0\%$ i występowała ona w postaci zarówno siarczanów, jak i siarczków (głównie siarczki żelaza) [47, 63]. Siarka jest niekorzystnym składnikiem żeliwa i występuje w nim w stosunkowo dużych ilościach. Część siarki w żeliwie ma formę siarczków i stąd, jak można sądzić, pochodzą siarczki w osadach korozyjnych. Inne źródło siarczków w osadach to reakcje desulfatacji. Problem występowania siarki w osadach korozyjnych opisano szerzej w pracy własnej [85].

Również fosfor był oznaczany w osadach korozyjnych, jednak jego zawartość wahała się w bardzo szerokich granicach. W pracy [79] oznaczono zawartość fosforu w 37 osadach w przedziale $0,02\div 10\%$, podczas gdy w artykule [63] wykazano zawartość tego pierwiastka w 58 analizowanych osadach w ilości zaledwie $0,01\div 1,2\%$. Z kolei w pracy [77] oznaczono fosfor w osadach jako P_2O_5 w ilości zaledwie $0,2\%$. Postuluje się, że obecność związków fosforu w osadach korozyjnych związana jest z aktywnością mikroorganizmów oraz obecnością tego pierwiastka w wodzie wodociągowej [63]. Jednakże w badaniach [64, 65] udowodniono, że źródłem fosforu były również żeliwo i stal, w których zawartość fosforu wahała się w granicach $0,03\div 0,2\%$. Podczas korozji stopów żelaza fosfor był z nich uwalniany w postaci PO_3^{3-} i PO_2^{3-} , które mogą stanowić wystarczające źródło fosforu do podtrzymania rozwoju mikroorganizmów [64, 65]. Uwalnianie fosforu z materiału rurociągów opisano też w pracy własnej [85].

Węgiel występuje w osadach korozyjnych jako nieorganiczny i organiczny. Węgiel nieorganiczny to przede wszystkim grafit i cementyt (jako formy węgla będące w składzie żeliwa i stali) oraz węglany wytrącające się z wody. Zawartość węgla organicznego jest bardzo zróżnicowana, a pochodzić on może z adsorpcji naturalnych substancji organicznych na osadach korozyjnych oraz z mikroorganizmów zasiedlających osady.

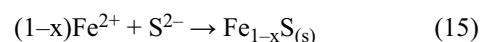
Uwalnianie siarczków i powstawanie związków o niepożądanym zapachu

Osady korozyjne znajdujące się na powierzchni przewodów żeliwnych i stalowych obfitują w związki siarki, z czego istotną część stanowią siarczki. Obecność siarczków w osadach może prowadzić do uwalniania siarkowodoru, a to z kolei skutkowałooby nieprzyjemnym zapachem wody. W osadach korozyjnych stwierdza się obecność takich siarczków, jak FeS_2 , Fe_3S_4 lub FeS [56] (w przypadku korozji stali) czy też $\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$ i FeS (w przypadku korozji żeliwa) [34]. FeS charakteryzuje się rozpuszczalnością w wodzie $8,2\text{ g/m}^3$ (podobną do CaCO_3), natomiast bardzo łatwo rozpuszcza się w kwasach. Rozpuszczanie siarczków w wodzie prowadzi do powstania siarkowodoru, którego pK_a wynosi 6,89. Przy $\text{pH} > 6,9$ siarkowodor występować będzie w postaci jonu HS^- , a dopiero przy $\text{pH} < 6,9$ w formie niedysocjowanego H_2S . W literaturze jednak zwraca się uwagę, że siarczki mogą być przyczyną powstawania siarczków organicznych i wielosiarczków, które charakteryzują się nieakceptowanym zapachem bagiennym i bardzo niskim progiem wyczuwalności [90, 91]. W pracach tych

zwraca się uwagę na fakt powstawania substancji o intensywnym zapachu podczas stagnacji wody w sieci i przy obniżonej zawartości tlenu. Siarczki w osadach korozyjnych pochodzą z dwóch źródeł – z materiałów, z których wykonano przewody (żeliwo, w mniejszym stopniu stal) oraz z biochemicznych reakcji desulfatacji. Dotychczas brakuje w literaturze informacji, które siarczki dominują w tych osadach.

W pracy własnej [85] wykazano, że żeliwa zawierają istotne ilości siarczków ($0,49\div 1,37\text{ g/kg}$), które są stopniowo uwalniane do wody znajdującej się nad produktami korozji. W żeliwie znajduje się siarka w ilości $0,05\div 0,14\%$, w tym część w postaci siarczków, podczas gdy według pracy [23] w żeliwie jest tylko $0,07\%$ siarki. Siarka w żeliwie jest domieszką niepożądaną, a jej niekorzystny wpływ na właściwości żeliwa usuwa się przez dodatek manganu. Według pracy [63] siarka stanowi drugi (po Fe) pod względem ilości pierwiastek wykrywany w osadach korozyjnych. Można się spodziewać, że część siarki występuje w postaci siarczanów, a część w postaci siarczków, takich jak troilit ($\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$, $0 < x < 0,2$) [63] oraz innych o różnych stosunkach Fe:S [56].

Proces biologicznej desulfatacji wymaga warunków beztlenowych i należy oczekiwać, że będzie zachodził przede wszystkim pod twardą powierzchnią osadów korozyjnych, gdzie panują sprzyjające warunki do rozwoju bakterii redukujących siarczany, tzn. silnie obniżony potencjał redoks [47] oraz niższe pH [46, 47, 67]. Ponadto wykazano, że środowisko wnętrza tuberkuli zawiera podwyższoną zawartość siarczanów w stosunku do wody płynącej oraz $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$. Za to zjawisko odpowiedzialny jest efekt pompy siarczanowej. Utlenianie $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$ prowadzi do uwalniania jonu siarczanowego. Siarczany wykorzystywane są przez bakterie redukujące siarczany do utleniania substancji organicznych – jak silnie zmodyfikowane są substancje organiczne w wodach osadowych (wewnątrz tuberkuli) pokazano w pracy własnej [46]. Redukcja siarczanów prowadzi do emisji siarczków, które reagują z jonami $\text{Fe}(\text{II})$ zgodnie z reakcją:



Siarczki jednak nie są głównym produktem korozji – wg pracy [47] siarka stanowi ok. 3% osadów korozyjnych. W badaniach własnych [85] również zaobserwowano maksymalną zawartość siarki w osadach korozyjnych wynoszącą 3%. W pracy [50] zawartość siarki zależała od lokalizacji próbki w tuberkuli i wahała się w granicach $0,55\div 4,16\%$. Większą zawartość siarki obserwowano wewnątrz tuberkuli. Podobne rezultaty odnotowano w pracy [92].

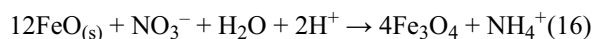
Proces desulfatacji odpowiedzialny jest nie tylko za korozję wewnątrz przewodów wodociągowych, ale także za korozję szeregu materiałów opartych na stopach żelaza i stosowanych w środowisku wód powierzchniowych, morskich i podziemnych. Proces ten jest bardzo intensywnie badany i na temat desulfatacji powiązanej z korozją metali jest bardzo wiele publikacji naukowych. Bakterie redukujące siarczany działają według bardzo zróżnicowanych mechanizmów, które zostały omówione w pracy [28].

Denitryfikacja i powstawanie azotu amonowego

Azotany występują zarówno w wodach podziemnych, jak i powierzchniowych. Ich zawartość w wodach powierzchniowych waha się w cyklu rocznym i jest najwyższa zimą. Procesy oczyszczania wody zwykle nie usuwają azotanów i dlatego stanowią one składnik większości wód

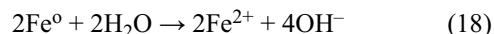
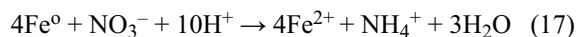
wodociągowych. Mimo iż azotany nie są uważane za istotny czynnik sprzyjający korozji, to jednak wykazano, że obecność azotanów przyczynia się do szybszego zużycia chloru pozostałego w wodzie, a ponadto obecność azotanów, przy braku chloru pozostałego, prowadziła do wyraźnego zwiększenia ilości azotu amonowego [75]. Jest kilka możliwości prowadzących do częściowego zaniku jonów NO_3^- w wodzie wodociągowej. Strefy beztlenowe w głębi osadów korozyjnych stwarzają korzystne warunki do rozwoju bakterii denitryfikacyjnych zarówno heterotroficznych, jak i autotroficznych. Środowisko wody osadowej wewnątrz tuberkuli charakteryzuje się niskim potencjałem redoks i zawiera substancje pokarmowe (kwasy organiczne [46]) dla heterotrofów. W tym samym środowisku występują także jony siarczkowe lub siarka atomowa oraz jony węglanowe lub CO_2 , mogące podtrzymywać egzystencję autotrofów. W prostym eksperymencie opisanym w pracy własnej [46] pokazano, jak szybko zanikają azotany dodane do wody osadowej zawierającej zawiesiny osadów korozyjnych. Ta szybkość zanikania wskazuje raczej na reakcje abiotyczne. Denitryfikacja biologiczna prowadzi do wytworzenia azotu cząsteczkowego, który nie zagraża jakości wody wodociągowej.

W pracy [93] wykazano, że zielona rdza (substancje typu GR), będąca jednym z głównych produktów korozji, aktywnie redukuje azotany do azotu amonowego kosztem utlenienia Fe(II) z GR do Fe(III) . Reakcja ta zachodzi przy $\text{pH} \approx 8$. W kolejnej pracy podkreślono całkowitą redukcję azotanów do NH_4^+ i utlenienie połączeń typu GR do magnetytu [94]. Wcześniej podobne właściwości Fe(II) zauważono w stosunku do azotynów [95]. W pracy [96] badano zjawisko redukcji azotynów przez Fe(II) zaadsorbowane (związane) na hydroksytlenku Fe(III) . Reakcja przy $\text{pH} \approx 8$ prowadziła do redukcji azotynów w kierunku podtlenku azotu (N_2O). Redukcja azotanów zachodziła również bardzo skutecznie na innych związkach zawierających Fe(II) , takich jak np. wustyt (tlenek Fe(II)) [97]. Związek ten szybko redukuje azotany do azotu amonowego zgodnie z reakcją:



Opisane procesy redukcyjne nie były badane w układach korozyjnych, jednak wskazują na redukcyjne właściwości układu Fe(II)/Fe(III) w stosunku do azotanów i azotynów. Jony amonowe, powstające jako wynik redukcji azotanów, są zdecydowanie niepożądanym składnikiem wody wodociągowej. Wzrost stężenia jonów NH_4^+ stwierdzano w wodach po stagnacji [3]. Bardzo wysokie stężenia NH_4^+ mogą występować również w wodzie osadowej [46].

Kolejna możliwość redukcji azotanów również do jonów amonowych to reakcja z żelazem metalicznym (ZVI). Jego wykorzystanie do remediacji wód i gleb i jako tzw. barier reaktywnych [98, 99] ma znacznie szersze znaczenie, ale w związku z tym zachodzi pytanie, czy podobne reakcje mogą zachodzić w przewodach wodociągowych. Reakcja ta zachodzi w warunkach beztlenowych oraz przy obniżonym pH. Zwraca się uwagę, że reakcja ta wyraźnie spowalnia w obecności produktów korozji żelaza i ten problem jest jednym z głównych wymagających rozwiązania. W pracy [100] wskazuje się jednak, że obecność Fe(II) może ułatwiać redukcję azotanów nawet wtedy, kiedy Fe^0 pokryte jest produktami korozji. Poza NH_4^+ produktem reakcji jest Fe(II) , przy czym ilość Fe(II) jest wprost proporcjonalna do ilości usuniętych azotanów, a azotany ilościowo redukują się do jonów amonowych wg reakcji [70]:

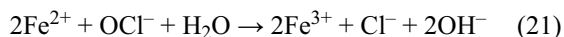
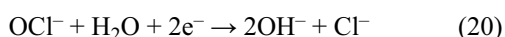


Reakcja redukcji azotanów na żelazie metalicznym jest silnie zależna od pH i jej szybkość maleje wraz ze wzrostem pH wody [101–105]. W wyniku przedstawionych reakcji następuje wzrost zasadowości związany z wydzielaniem azotu amonowego i jonów OH^- powstających podczas korozji żelaza, co spowalnia redukcję azotanów [103]. Pokazano, że CO_2 oraz jony chlorkowe wspomagają proces redukcji azotanów na Fe^0 , natomiast jest on inhibowany przez substancje humusowe i jony wapnia [101]. Żaden z tych trzech mechanizmów nie został właściwie udowodniony na rzeczywistych osadach korozyjnych w systemie dystrybucji wody. Niewątpliwie jednak podczas intensywnie zachodzącej korozji w sieci stwierdza się występowanie jonu amonowego [3, 76] w wodzie, szczególnie po okresach stagnacji wody. W badaniach własnych wykazano, że azotany były niezwykle szybko redukowane w próbce wody osadowej [46], a towarzyszył temu zjawisku wzrost ilości siarczanów w wodzie. To może przemawiać albo za denitryfikacją autotroficzną, albo za rozkładem $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$. Pokazano też, że woda osadowa może zawierać dużą ilość jonów amonowych (nawet $17 \text{ gNH}_4^+/\text{m}^3$) [46]. Pojawianie się jonów amonowych, jako ubocznego produktu korozji, będzie oczywiście wpływało na zużycie chloru wolnego [75], co dalej może nawet stymulować wzrost bakterii w sieci.

Korozja a środki dezynfekcyjne i uboczne produkty dezynfekcji

Sieć wodociągowa może być analizowana jako wielki reaktor chemiczny i/lub biologiczny [106]. W takim reaktorze można się spodziewać wielu wzajemnych reakcji między składnikami wody, materiałem sieci, produktami korozji i środkami dezynfekcyjnymi. Reakcje te mogą mieć zarówno charakter biotyczny, jak i abiotyczny, a ich wynikiem może być korozja wewnętrzna, powstawanie ubocznych produktów dezynfekcji, zużycie środka dezynfekcyjnego, a także zanik niektórych ubocznych produktów dezynfekcji. Środki dezynfekcyjne to silne utleniacze – zachodzi więc pytanie, jaki mają one wpływ na szybkość korozji, ponieważ, podobnie jak tlen, mogą służyć jako końcowy akceptor elektronów. Należy się spodziewać, że obecność tych substancji w wodzie raczej przyspiesza korozję [6]. Jednak w przypadku korozji biologicznej obecność środka dezynfekcyjnego hamuje korozję ze względu na niszczenie mikroorganizmów [6, 33]. Trzeba jednak pamiętać, że w wodzie może być tlen w ilości ok. $0,3 \text{ mol/m}^3$ (ok. $10 \text{ gO}_2/\text{m}^3$), a każda cząsteczka tlenu może przyjąć 4 elektrony. Jeśli do dezynfekcji stosuje się chlor, to nawet przy dawce $3 \text{ gCl}_2/\text{m}^3$ jest to mniej niż $0,1 \text{ mol/m}^3$, a każdy atom chloru (Cl^+) przyjmuje 2 elektrony. Zwykle jednak stosuje się mniejsze dawki chloru, więc jak wynika z tych obliczeń – tlen jako utleniacz będzie w wodzie ok. 6–12-krotnie bardziej istotny niż chlor. Dlatego też nie należy przeceniać roli środków dezynfekcyjnych w promocji procesu korozji. Istotniejsze wydają się raczej ich reakcje z produktami wcześniejszej korozji. W literaturze niewiele jest badań porównujących wpływ środków dezynfekcyjnych na szybkość korozji. Autorzy pracy [107] podają, że chloryny i dwutlenek chloru nieznacznie zwiększały szybkość korozji, w porównaniu z brakiem środka dezynfekcyjnego, natomiast chlor i chloraminy zwiększały ilość uwalnianego żelaza – jednak doświadczenia prowadzono na modelu zawierającym wycinek skorodowanego przewodu.

Wiadomo, że podczas transportu wody w sieci wodociągowej zawartość środków dezynfekcyjnych znacząco maleje, a przyczyn tego spadku jest wiele [71, 108]. Przewody wodociągowe najczęściej pokryte już są warstwą produktów korozji, a oddziaływanie środków dezynfekcyjnych z osadami korozyjnymi już nie jest takie oczywiste i literatura notuje szereg sprzecznych rezultatów badań [75]. W pracy [108] wykazano, że szybkość zaniku chloru na ścianach przewodów wykonanych z żeliwa i stali silnie zależała od wieku sieci oraz średnicy przewodu. Im starszy był odcinek i im mniejsza jego średnica, tym szybciej zanikał chlor w wodzie [108, 109]. Autorzy pracy [109] stwierdzili, że za zużycie chloru w sieci głównie odpowiedzialne są osady korozyjne. Podchloryn sodu lub kwas podchlorynowy mogą spełniać rolę akceptora elektronów w procesie korozji w obszarze katodowym (podobnie jak tlen) według reakcji:



Wydaje się więc, że wolny chlor będzie promował korozję materiału zawierającego żelazo. Wolny chlor także utlenia uwalniając na skutek korozji jony Fe(II). Jednak według prac [33, 36] chlor zużywany jest w reakcji chemicznej i właściwie najistotniejszym skutkiem reakcji jest zanik chloru wolnego w wodzie, a nie wzrost korozji [33]. W kolejnej pracy zwraca się jednak uwagę, że morfologia osadu korozyjnego w obecności wolnego chloru jest nieco inna niż przy jego braku [36]. W pracy [35] wykazano, że korozja (żeliwa i stali) jest główną przyczyną zaniku chloru w sieci wodociągowej, ważniejszą niż reakcje z substancjami organicznymi w wodzie czy też z biofilmem w sieci.

Osady korozyjne wpływają także na zużycie dwutlenku chloru w wodzie transportowanej siecią wodociągową. W pracy [110] opisano zanik ClO_2 jako skutek jego reakcji z magnetytem i getytem (symulującymi osady korozyjne). Obserwowane zużycie ClO_2 było wielokrotnie szybsze niż w przypadku Cl_2 . W konkluzji autorzy stwierdzili, że ClO_2 nie powinien być stosowany do dezynfekcji wody, jeśli w sieci dominują przewody żeliwne. Należy dodać, że rzeczywiste osady korozyjne są znacznie bardziej redukcyjne (szczególnie typu GR) niż stosowany w pracy [100] magnetyt, zatem można się spodziewać, iż zużycie ClO_2 w wodzie będzie jeszcze szybsze. Ilość ClO_2 zużywanego w reakcji z osadami korozyjnymi znacznie przewyższa ilość tego środka zużywaną w reakcji z substancjami organicznymi naturalnie obecnymi w wodzie wodociągowej [110]. W innych badaniach stwierdzano, że nie tylko ClO_2 ulega zanikowi w wodzie, ale także chloryny, będące produktem ubocznym stosowania ClO_2 . Zawartość chlorynów maleje wraz ze wzrostem czasu przepływu wody w sieci oraz temperatury wody [111]. Także w pracach własnych stwierdzono, że chloryny zanikają zupełnie w wodzie osadowej, mimo że do dezynfekcji końcowej wody stosowano dwutlenek chloru [112].

Chemicznej dezynfekcji wody towarzyszy powstawanie ubocznych produktów dezynfekcji [113]. Dotychczas często wykazywano, że reakcje prowadzące do ich powstania zachodzą nie tylko w momencie wprowadzenia chemicznego środka dezynfekcyjnego do wody, ale także później, w sieci wodociągowej, np. THM [45, 71, 109] oraz inne, np. nitrozodimetyloamina [114]. W szeregu badań jednak zauważono, że np. kwasy halogenooctowe zanikają w wodzie

wodociągowej wraz ze wzrostem czasu przepływu w sieci. Badania [109] wskazały, że podczas transportu wody w systemie wodociągowym produkty te ulegają dalszym transformacjom. Niezidentyfikowany chlor organiczny, definiowany jako DOX [113], ulega bardzo szybkim przemianom w wodzie podczas stagnacji, a czynnikiem przyspieszającym jego rozkład jest temperatura oraz wyższe pH [109]. W pracy [115] wykazano, że Fe(II) związane z getytem lub magnetytem prowadzi do reakcji rozpadu niektórych produktów dezynfekcji – trichloronitrometanu (TCNM) oraz trichloropropanonu (TCP). W kolejnej pracy [111] pokazano wpływ osadu korozyjnego zawierającego $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$ na rozkład TCNM. Osad ten był zdolny do znacznie szybszego rozkładu TCNM niż układ Fe(II)/getyt lub Fe(II)/magnetyt. Podobne badania przeprowadzono także na rzeczywistym osadzie korozyjnym pobranym z sieci wodociągowej, stwierdzając wysoką skuteczność abiotycznych transformacji TCNM na produktach korozji [117]. Zainteresowanie zdolnością produktów korozji żelaza do rozkładu związków chloroorganicznych nie ogranicza się wyłącznie do ubocznych produktów dezynfekcji wody, ponieważ substancje o podobnej strukturze zanieczyszczają wody gruntowe, a obecnie trwają prace nad tzw. reaktywnymi barierami przepuszczalnymi. Jednym z materiałów takich barier jest żelazo metaliczne (Fe^0). Żelazo to w kontakcie z wodą podziemną także ulega korozji do podobnych produktów, jakie spotyka się w sieciach wodociągowych. W ten sposób wykazano, że osad korozyjny zawierający $\text{GR}(\text{Cl}^-)$ prowadzi do istotnej dehalogenacji tetra- i trichloroetylenów, natomiast $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$ nie wykazuje takiej aktywności [118]. Dotychczasowe wyniki badań pokazują, że w sieci wodociągowej może zachodzić częściowa dehalogenacja i hydroliza nielicznych związków chloroorganicznych, ale zaobserwowane transformacje odnoszą się tylko do niektórych substancji, a np. najczęściej występujących w wodzie chloroform, a także kwas trichlorooctowy nie poddają się tym procesom [115].

Podsumowanie

Badaniami korozji żeliwa i stali w sieciach wodociągowych nauka zajmuje się od ponad 80 lat i choć tak długi czas pozwolił na dość dokładny opis tego problemu, to niemal wszyscy przyznają, że korozja materiałów opartych na żelazie (stal, żeliwo) jest bardzo skomplikowanym zjawiskiem. W ostatnich latach nastąpił wzrost zainteresowania korozją ze względu na nowe zastosowania żelaza metalicznego (Fe^0) – jako jednego z istotnych składników wykorzystywanych w przepuszczalnych barierach reaktywnych. Analiza składu i struktury krystalograficznej osadów korozyjnych wykazała, że ich redukcyjny charakter jest przyczyną wielu reakcji zachodzących w strukturze tych osadów. Należy podkreślić także obecność wody osadowej towarzyszącej stałym produktom korozji. Wykazano, że woda osadowa charakteryzuje się zadziwiająco bogatym składem, a występujące w niej związki organiczne i nieorganiczne oznaczane są w ilościach wielokrotnie przekraczających wartości występujące w wodzie wodociągowej. Interakcje między składnikami wody a produktami korozji obecnymi na ścianach przewodów wodociągowych w istotny sposób zmieniają jakość transportowanej wody, i to przeważnie w kierunku niepożądanym przez odbiorców. Szczególną uwagę należy poświęcić uwalnianiu do wody wodociągowej związków żelaza, migracji pierwiastków

z korodujących materiałów, uwalnianiu siarczków i tworzeniu się związków o niepożądanym zapachu, powstawaniu azotu amonowego oraz degradacji ubocznych produktów dezynfekcji. Złożoność procesu korozji, zależność jej przebiegu od jakości transportowanej wody, w połączeniu z niekorzystną strukturą materiałową sieci wodociagowych wskazuje, że procesy korozyjne jeszcze przez długie lata będą bardzo ważnym problemem eksploatacyjnym zakładów wodociagowych.

LITERATURA

1. J.H.G. VREEBURG, J.B. BOXALL: Discolouration in potable water distribution systems: A review. *Water Research* 2007, Vol. 41, pp. 519–529.
2. Informacja z 24 marca 2011 r. MPWiK w m.st. Warszawie SA (praca niepublikowana).
3. M. ŚWIDERSKA-BRÓŻ, M. WOLSKA: Główne przyczyny wtórnego zanieczyszczenia wody w systemie dystrybucji. *Ochrona Środowiska* 2006, vol. 28, nr 4, ss. 29–34.
4. W.G. WHITMAN: Corrosion of iron. *Chemical Reviews* 1926, Vol. 2, No. 4, pp. 419–435.
5. M. EDWARDS: Controlling corrosion in drinking water distribution systems: A great challenge for the 21st century. *Water Science and Technology* 2004, Vol. 49, No. 2, pp. 1–8.
6. L.S. McNEILL, M. EDWARDS: Iron pipe corrosion in distribution systems. *Journal American Water Works Association* 2001, Vol. 93, No. 7, pp. 88–100.
7. M. KWIETNIEWSKI, M. TŁOCZEK, L. WYSOCKI: Zasady doboru rozwiązań materiałowo-konstrukcyjnych do budowy przewodów wodociagowych. Izba Gospodarcza Wodociagi Polskie, Bydgoszcz 2011.
8. <http://www.pewik.gdynia.pl/?tree=28&id=46>.
9. http://www.zwik.zgora.pl/woda_siec.php.
10. <http://www.konin.pl/bip/index.php?d=pgopos>.
11. http://www.wodociagi.grudziadz.com.pl/index.php?m=m_el&id=44.
12. http://www.pwik.siedlce.pl/index.php?option=com_content&view=article&id=14&Itemid=20.
13. http://www.rpwik.sosnowiec.pl/index.php?page=gw_siec_wodociagowa.
14. E. VESCHETTI, L. ACHENE, E. FERRETTI, L. LUCENTINI, G. CITTI, M. OTTAVIANI: Migration of trace metals in Italian drinking waters from distribution networks. *Toxicological and Environmental Chemistry* 2010, Vol. 92, No. 3, pp. 521–535.
15. G.J. KIRMEYER, W. RICHARDS, C.D. SMITH: An Assessment of Water Distribution Systems and Associated Research Needs. AWWA Research Foundation, Denver 1994.
16. Water Stats 2002 Distribution Survey. AWWA Research Foundation, Denver 2004.
17. A. GRÜNWARD, B. ŠTASTNÝ, K. SLAVÍČKOVÁ, M. SLAVÍČEK: Iron corrosion in drinking water distribution system. Proc. of Workshop, Prague 2006, Vol. 2, pp. 652–653.
18. A.L. KOWAL, M. ŚWIDERSKA-BRÓŻ: Oczyszczanie wody. Podstawy teoretyczne i technologiczne, procesy i urządzenia. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2007.
19. S.A. IMRAN, R.R. SADIQ, Y.Y. KLEINER: Identifying research – needs related to impacts of water quality on the integrity of distribution infrastructure. *Infra* 2006, Québec City, pp. 1–10.
20. Z. TANG, S. HONG, W. XIAO, J. TAYLOR: Characteristics of iron corrosion scales established under blending of ground, surface, and saline waters and their impacts on iron release in the pipe distribution system. *Corrosion Science* 2006, Vol. 48, No. 2, pp. 322–342.
21. H. HOTŁOŚ: Analiza uszkodzeń i kosztów naprawy przewodów wodociagowych w okresie zimowym. *Ochrona Środowiska* 2009, vol. 31, nr 2, ss. 41–48.
22. F. TENG, Y.T. GUAN, W.P. ZHU: Effect of biofilm on cast iron pipe corrosion in drinking water distribution system: Corrosion scales characterization and microbial community structure investigation. *Corrosion Science* 2008, Vol. 50, No. 10, pp. 2816–2823.
23. M. SANCY, Y. GOURBEYRE, E.M.M. SUTTER, B. TRIBOLLET: Mechanism of corrosion of cast iron covered by aged corrosion products: Application of electrochemical impedance spectrometry. *Corrosion Science* 2010, Vol. 52, pp. 1222–1227.
24. A. KOTOWSKI: Analiza hydrauliczna zjawisk wywołujących zmniejszenie przepływności rurociągów *Ochrona Środowiska* 2010, vol. 32, nr 1, ss. 27–32.
25. H. HOTŁOŚ: Badania zmienności strat wody w wybranych systemach wodociagowych w latach 1990–2008. *Ochrona Środowiska* 2010, vol. 32, nr 4, ss. 21–25.
26. Polska norma PN-EN ISO 8044: Korozja metali i stopów. Podstawowe terminy i definicje.
27. P. SARIN, V.L. SNOEYINK, D.A. LYTLE, W.M. KRIVEN: Iron corrosion scales: Model for scale growth, iron release and colored water formation. *Journal of Environmental Engineering* 2004, Vol. 130, No. 4, pp. 364–373.
28. I.B. BEECH, C.C. GAYLARDE: Recent advances in the study of biocorrosion: An overview. *Revista de Microbiologia* 1999, Vol. 30, No. 3, pp. 177–190.
29. C. AGATEMOR, P.O. OKOLO: Studies of corrosion tendency of drinking water in the distribution system at the University of Benin. *Environmentalist* 2008, Vol. 28, No. 4, pp. 379–384.
30. J. LIN, M. ELLAWAY, R. ADRIEN: Study of corrosion material accumulated on the inner wall of steel water pipe. *Corrosion Science* 2001, Vol. 43, No. 11, pp. 2065–2081.
31. D. STAROSVETSKY, R. ARMON, J. YAHALOM, J. STAROSVETSKY: Pitting corrosion of carbon steel caused by iron bacteria. *International Biodeterioration and Biodegradation* 2001, Vol. 47, No. 2, pp. 79–87.
32. P. SARIN: Iron release from corrosion scales in old iron/steel drinking water distribution pipes. Ph.D. Dissertation, University of Illinois at Urbana-Champaign 2002.
33. I. FRATEUR, C. DESLOUIS, L. KIENE, Y. LEVI, B. TRIBOLLET: Free chlorine consumption induced by cast iron corrosion in drinking water distribution systems. *Water Research* 1999, Vol. 33, No. 8, pp. 1781–1790.
34. Internal Corrosion of Water Distribution Systems. Second edition. AWWA Research Foundation, Denver 1996.
35. L. KIENÉ, W.LU, Y. LÉVI: Relative importance of the phenomena responsible for chlorine decay in drinking water distribution systems. *Water Science and Technology* 1998, Vol. 38 No. 6, pp. 219–227.
36. I. FRATEUR, C. DESLOUIS, M.E. ORAZEM, B. TRIBOLLET: Modeling of the cast iron/drinking water system by electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta* 1999, Vol. 44, pp. 4345–4356.
37. D.A. STONE, R.E. GOLDSTEIN: Tubular precipitation and redox gradients on a bubbling template. Proc. of the National Academy of Sciences of the USA, 2004, Vol. 101, No. 32, pp. 11537–11541.
38. B. KOŁWZAN: Zastosowanie czujników biologicznych (biosensorów) do oceny jakości wody. *Ochrona Środowiska* 2009, vol. 31, nr 4, ss. 3–14.
39. M. ŚWIDERSKA-BRÓŻ: Czynniki współdecydujące o potencjale powstawania i rozwoju biofilmu w systemach dystrybucji wody. *Ochrona Środowiska* 2010, vol. 32, nr 3, ss. 7–13.
40. C. MYERS, K.H. NEALSON: Bacterial manganese reduction and growth with manganese oxide as the sole electron acceptor. *Science* 1988, Vol. 240, pp. 1319–1321.
41. C.O. OBUEKWE, D.W.S. WESTLAKE, J.A. PLAMBECK, F.D. COOK: Corrosion of mild steel in cultures of ferric iron reducing bacterium isolated from crude oil. I. Polarization characteristics. *Corrosion* 1981, Vol. 37, No. 8, pp. 461–467.

42. A.M. GOUNOT: Microbial oxidation and reduction of manganese: Consequences in groundwater and applications. *FEMS Microbiology Reviews* 1994, Vol. 14, pp. 339–350.
43. B.J. LITTLE, P. WAGNER, K. HART, R. RAY, D. LAVOIE, K. NEALSON, C. AGUILAR: The role of metal-reducing bacteria in microbiologically influenced corrosion. Proc. NACE Corrosion 1997, NACE International, Houston, TX, Paper No. 215.
44. S.H. LEE, J.T. O'CONNOR, S.K. BANERJI: Biologically mediated corrosion and its effects on water quality in distribution systems. *Journal American Water Works Association* 1980, Vol. 72, No. 11, pp. 636–645.
45. J. NAWROCKI [red.]: Uzdatnianie wody. Procesy fizyczne, chemiczne i biologiczne. Wyd. UAM Poznań, PWN, Warszawa 2010.
46. J. NAWROCKI, U. RACZYK-STANISŁAWIAK, J. ŚWIETLIK, A. OLEJNIK, M. SROKA: Corrosion in a distribution system. Steady water and its composition. *Water Research* 2010, Vol. 44, No. 6, pp. 1863–1862.
47. O.H. TUOVINEN, K.S. BUTTON, A. VUORINEN, L. CARLSON, D.M. MAIR, L.A. YUT: Bacterial, chemical and mineralogical characteristics of tubercles in distribution pipelines. *Journal American Water Works Association* 1980, Vol. 72, No. 11, pp. 626–635.
48. B.J. LITTLE, R.I. RAY, J.S. LEE, T.L. GERKE: Tubercles and localized corrosion on carbon steel. *Corrosion Management* 2010, pp. 12–15.
49. P. SARIN, V.L. SNOEYINK, J. BEBEE, K.K. JIM, M.A. BECKETT, W.M. KRIVEN, J.A. CLEMENT: Iron release from corroded iron pipes in drinking water distribution systems: Effect of dissolved oxygen. *Water Research* 2004, Vol. 38, No. 5, pp. 1259–1269.
50. T.L. GERKE, J.B. MAYNARD, M.R. SCHOCK, D.L. LYTLE: Physicochemical characterization of five iron tubercles from a single drinking water distribution system: Possible new insights on their formation and growth. *Corrosion Science* 2008, Vol. 50, No. 7, pp. 2030–2039.
51. I.R. MCGILL, B. McENANEY, D.C. SMITH: Crystal structure of green rust formed by corrosion of cast iron. *Nature* 1976, Vol. 259, p. 200.
52. C. BARCHICHE, C. DESLOUIS, O. GIL, S. JOIRET, P. REFAIT, B. TRIBOLLET: Role of sulphate ions on the formation of calcareous deposits on steel in artificial seawater: The formation of Green Rust compounds during cathodic protection. *Electrochimica Acta* 2009, Vol. 54, pp. 3580–3588.
53. P. REFAIT, J.-B. MEMET, C. BON, R. SABOT, J.-M.R. GÉNIN: Formation of the Fe(II)-Fe(III) hydroxysulphate green rust during marine corrosion of steel. *Corrosion Science* 2003, Vol. 45, pp. 833–845.
54. J. ŚWIETLIK, U. RACZYK-STANISŁAWIAK, P. PISZORA, J. NAWROCKI: Corrosion in drinking water pipes: The importance of green rusts. *Water Research* (in print).
55. J.-M.R. GÉNIN, P. REFAIT, M. ABDELMOULA: Green rust and their relationship to iron corrosion: A key role in microbially influenced corrosion. *Hyperfine Interactions* 2002, Vol. 139/140, pp. 119–131.
56. S. PINEAU, R. SABOT, L. QUILLET, M. JEANNIN, C. CAPLET, I. DUPONT-MORRAL, P. REFAIT: Formation of the Fe(II-III) hydroxysulphate green rust during marine corrosion of steel associated to molecular detection of dissimilatory sulphite reductase. *Corrosion Science* 2008, Vol. 50, pp. 1099–1111.
57. M. LANGUMIER, R. SABOT, R. OBAME-NDONG, M. JEANNIN, S. SABLE, P. REFAIT: Formation of Fe(III)-containing mackinawite from hydroxysulphate green rust by sulphate reducing bacteria. *Corrosion Science* 2009, Vol. 51, pp. 2694–2702.
58. J.-M.R. GÉNIN, P. REFAIT, L. SIMON, S.H. DRISSI: Preparation of Eh-pH diagrams of Fe(II)-Fe(III) green rust compounds: Hyperfine interaction characteristic and stoichiometry of hydroxysulphate, sulphate and carbonate. *Hyperfine Interactions* 1998, Vol. 111, pp. 313–316.
59. P. REFAIT, S.H. DRISSI, J. PYTKIEWICZ, J.-M.R. GÉNIN: The anionic species competition in iron aqueous corrosion: Role of various green rust compounds. *Corrosion Science* 1997, Vol. 39, No. 9, pp. 1699–1710.
60. R. SABOT, M. JEANNIN, M. GADOLEAU, Q. GUO, E. SICRE, P. REFAIT: Influence of lactate ions on the formation of rust. *Corrosion Science* 2007 Vol. 49, pp. 1610–1624.
61. J.-M.R. GÉNIN, C. RUBY: Composition and anion ordering in some Fe^{II-III} hydroxysalt green rusts (carbonate, oxalate, methanoate): The fougérite mineral. *Solid State Science* 2008, Vol. 10, pp. 244–259.
62. G. ONA-NGUEMA, M. ABDELMOULA, F. JORAND, O. BENALI, A. GÉHIN, J.-C. BLOCK, J.-M.R. GÉNIN: Iron (II,III) hydroxycarbonate green rust formation and stabilization from lepidokrocite bioreduction. *Environmental Science & Technology* 2002, Vol. 36, pp. 16–20.
63. C.-Y. PENG, G.V. KORSHIN, R.L. VALENTINE, A.S. HILL, M.J. FRIEDMAN, S.H. REIBER: Characterization of elemental and structural composition of corrosion scales and deposits formed in drinking water distribution systems. *Water Research* 2010, Vol. 44, pp. 4570–4580.
64. S.C. MORTON, M. EDWARDS: Reduced phosphorus compounds in the environment. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 2005, Vol. 35, pp. 333–364.
65. S.C. MORTON, Y. ZHANG, M.A. EDWARDS: Implication of nutrient release from iron metal for microbial regrowth in water distribution systems. *Water Research* 2005, Vol. 39, pp. 2883–2892.
66. T.L. GERKE, K.G. SCHECKEL, J.B. MAYNARD: Speciation and distribution of vanadium in drinking water iron pipe corrosion by-products. *Science of the Total Environment* 2010, Vol. 408, pp. 5845–5853.
67. J.R. BAYLIS: Prevention of corrosion and “red water”. *Journal American Water Works Association* 1926, Vol. 15, pp. 598–633.
68. P. SARIN, J.A. CLEMENT, V.L. SNOEYINK, W.M. KRIVEN: Iron release from corroded, unlined cast-iron pipe. *Journal American Water Works Association* 2003, Vol. 95, No. 11, pp. 85–96.
69. J.H.G. VREEBURG, P.G. SCHAAP, J.C. van DIJK: Particles in drinking water systems: From source to discolouration. *Water Science and Technology, Water Supply* 2005, Vol. 4, No. 5–6, pp. 431–438.
70. G. MUTOTI, J.D. DIETZ, S. IMRAN, J. TAYLOR, C.D. COOPER: Development of a novel iron release flux model for distribution systems. *Journal American Water Works Association* 2007, Vol. 99, No. 1, pp. 102–111.
71. J. NAWROCKI, U. RACZYK-STANISŁAWIAK, J. ŚWIETLIK: Analiza aktualnej sytuacji oraz program działań zmierzających do określenia przyczyn zmian jakości wody uzdatnianej w SUW Gruszczyn i SUW Mosina podczas dystybcji. Aquanet SA, Poznań 2008 (praca niepublikowana).
72. S.A. IMRAN, J.D. DIETZ, G. MUTOTI, J.S. TAYLOR, A.A. RANDALL, C.D. COOPER: Red water release in drinking water distribution systems. *Journal American Water Works Association* 2005, Vol. 97, No. 9, pp. 93–100.
73. A. SANDER, B. BERGHULT, E. AHLENBERG, A.E. BROO, E.L. JOHANSSON, T. HEDBERG: Iron corrosion in drinking water distribution systems – surface complexation aspects. *Corrosion Science* 1997, Vol. 39, No. 1, pp. 77–93.
74. A. SANDER, B. BERGHULT, A.E. BROO, E.L. JOHANSSON, T. HEDBERG: Iron corrosion in drinking water distribution systems – the effect of pH, calcium, and hydrogen carbonate. *Corrosion Science* 1996, Vol. 38, No. 3, pp. 443–455.
75. Y. ZHANG, M. EDWARDS: Anticipating effects of water quality changes on iron corrosion and red water. *Journal of Water Supply: Research and Technology – Aqua* 2007, Vol. 56, No. 1, pp. 55–68.
76. M. ŚWIDERSKA-BRÓŻ, M. WOLSKA: Influence of hydraulic parameters on water pollution in a distribution system. *Environment Protection Engineering* 2007, Vol. 33, No. 4, pp. 5–16.

77. J. LIN, M. ELLAWAY, R. ADRIEN: Study of corrosion material accumulated on the inner wall of steel water pipe. *Corrosion Science* 2001, Vol. 43, pp. 2065–2081.
78. Ł. RUDNICKA, M. ŚWIDERSKA-BRÓŹ: Skład chemiczny osadów z wrocławskiej sieci wodociagowej. *Ochrona Środowiska* 1995, vol. 17, nr 3, ss. 63–65.
79. D.A. LYTLE, T.J. SORG, C. FRIETCH: Accumulation of arsenic in drinking water distribution systems. *Environmental Science & Technology* 2004, Vol. 38, pp. 5365–5372.
80. E.J. KIM, J.E. HERRERA: Characteristics of lead corrosion scales formed during drinking water distribution and their potential influence on the release of lead and other contaminants. *Environmental Science & Technology* 2010, Vol. 44, No. 16, pp. 6054–6061.
81. M.R. SCHOCK, R.N. HYLAND, M.M. WELCH: Occurrence of contaminant accumulation in lead pipe scales from domestic drinking-water distribution systems. *Environmental Science & Technology* 2008, Vol. 42, No. 12, pp. 4285–4291.
82. M. McFADDEN, R. GIANI, P. KWAN, S.H. REIBER: Contributions to drinking water lead from galvanized iron corrosion scales. *Journal American Water Works Association* 2011, Vol. 103, No. 4, pp. 76–89.
83. K. BEREND, T. TROUWBORST: Cement-mortar pipes as a source of aluminium. *Journal American Water Works Association* 1999, Vol. 91, No. 7, pp. 91–100.
84. L.I. SLY, M.C. HODGKINSON, V. ARUNPAIROJANA: Deposition of manganese in a drinking water distribution system. *Applied and Environmental Microbiology* 1990, Vol. 56, No. 3, pp. 628–639.
85. J. ŚWIETLIK, U. RACZYK-STANISŁAWIAK, T. LASKOWSKI, J. NAWROCKI: Badania modelowe migracji wybranych pierwiastków z żeliwa i stali do wody na skutek korozji przewodów wodociagowych. *Ochrona Środowiska* 2011, vol. 33, nr 3, ss. 71–76.
86. R.C. COPELAND, D.A. LYTLE, D.D. DIONYSIOUS: Desorption of arsenic from drinking water distribution system solids. *Environmental Monitoring and Assessment* 2007, Vol. 127, No. 1–3, pp. 523–535.
87. Z. PAWLAK, T. RAUCKYTE, S. ZAK, P. PRAVEEN: Study of arsenic content in mine groundwater commonly used for human consumption in Utah. *Environmental Technology* 2008, Vol. 29, No. 2, pp. 217–224.
88. T.L. GERKE, K.G. SCHECKEL, M.R. SCHOCK: Identification and distribution of vanadinite ($Pb_5(V^{5+}O_4)_3Cl$) in lead pipe corrosion by-products. *Environmental Science & Technology* 2009, Vol. 43, No. 12, pp. 4412–4418.
89. A.S. HILL, M.J. FRIEDMAN, S.H. REIBER, G.V. KORSHIN, R.L. VALENTINE: Behaviour of trace inorganic contaminants in drinking water distribution systems. *Journal American Water Works Association* 2010, Vol. 102, No. 7, pp. 107–118.
90. J.E. WAJON, A. HEITZ: The reactions of some sulfur compounds in water supplies in Perth, Australia. *Water Science and Technology* 1995, Vol. 31, No. 11, pp. 87–92.
91. P.D. FRANZMANN, A. HEITZ, L.R. ZAPPIA, J.E. WAJON, K. XANTHIS: The formation of malodorous dimethyloligosulphides in treated groundwater: The role of biofilms and potential precursors. *Water Research* 2001, Vol. 35, No. 7, pp. 1730–1738.
92. P. SARIN, V.L. SNOEYINK, J. BEBEE, M. KRIVEN, J.A. CLEMENT: Physico-chemical characteristics of corrosion scales in old iron pipes. *Water Research* 2001, Vol. 35, No. 12, pp. 2961–2969.
93. H.C.B. HANSEN, C.B. KOCH, H. NANCKE-KROGH, O.K. BORGGAAARD, J. SØRENSEN: Abiotic nitrate reduction to ammonium: Key role of green rust. *Environmental Science & Technology* 1996, Vol. 30, pp. 2053–2056.
94. H.C.B. HANSEN, S. GULDBERG, M. ERBS, C.B. KOCH: Kinetics of nitrate reduction by green rusts – effects of interlayer anion and Fe(II):Fe(III) ratio. *Applied Clay Science* 2001, Vol. 18, pp. 81–91.
95. D. P. SUMMERS, S. CHANG: Prebiotic ammonia from reduction of nitrite by iron(II) on the early Earth. *Nature* 1993, Vol. 365, pp. 630–633.
96. Y.-L. TAI, B.A. DEMPSEY: Nitrite reduction with hydrous ferric oxide and Fe(II): Stoichiometry, rate, and mechanism. *Water Research* 2009, Vol. 43, No. 2, pp. 546–552.
97. S. RAKSHIT, C. J. MATOCHA, G.R. HASZLER: Nitrate reduction in the presence of wustite. *Journal of Environmental Quality* 2005, Vol. 34, pp. 1286–1292.
98. C. NOUBACTEP: The fundamental mechanism of aqueous contaminant removal by metallic iron. *Water SA* 2010, Vol. 36, No. 5, pp. 663–670.
99. A.D. HENDERSON, A.H. DEMOND: Long-term performance of zero-valent iron permeable reactive barriers: A critical review. *Environmental Engineering Science* 2007, Vol. 24, No. 4, pp. 401–423.
100. Y.H. HUANG, T.C. ZHANG: Effects of dissolved oxygen on formation of corrosion products and concomitant oxygen and nitrate reduction in zero-valent iron system with or without aqueous Fe^{2+} . *Water Research* 2005, Vol. 39, pp. 1715–1760.
101. C. RUANGCHAINIKOM, C.-H. LIAO, J. ANOTAI, M.-T. LEE: Effects of water characteristics on nitrate reduction by the Fe^0/CO_2 process. *Chemosphere* 2006, Vol. 63, pp. 335–343.
102. C.P. HUANG, H.W. WANG, P.C. CHIU: Nitrate reduction by metallic iron. *Water Research* 1998, Vol. 32, pp. 2257–2264.
103. S. CHOE, H.W. LILJESTRAND, J. KHIM: Nitrate reduction by zero-valent iron under different pH regimes. *Applied Geochemistry* 2004, Vol. 19, pp. 335–342.
104. M.J. ALOWITZ, M.M. SCHERER: Kinetics of nitrate, nitrite and Cr(II) reduction by iron metal. *Environmental Science & Technology* 2002, Vol. 36, No. 3, pp. 299–306.
105. J. CHOI, B. BATCHELOR: Nitrate reduction by fluoride green rust modified with copper. *Chemosphere* 2008, Vol. 70, pp. 1108–1116.
106. P.M. HUCK, G.A. GAGNON: Understanding the distribution system as a bioreactor: A framework for managing heterotrophic plate count levels. *International Journal of Food Microbiology* 2004, Vol. 92, pp. 347–353.
107. J.D. EISNOR, G.A. GAGNON: Impact of secondary disinfection on corrosion in a model water distribution system. *Journal Water Supply: Research & Technology – Aqua* 2004, Vol. 53, No. 7, pp. 441–452.
108. A.O. AI-JASSER: Chlorine decay in drinking-water transmission and distribution systems: Pipe service age effect. *Water Research* 2007, Vol. 41, pp. 387–396.
109. H. BARIBEAU, M. PRÉVOST, R. DESJARDINS, P. LAFRANCE: Changes in chlorine and DOX concentrations in distribution systems. *Journal American Water Works Association* 2001, Vol. 93, No. 12, pp. 102–114.
110. Z. ZHANG, J.E. STOUT, V.L. YU, R. VIDIC: Effect of pipe corrosion scales on chlorine dioxide consumption in drinking water distribution systems. *Water Research* 2008, Vol. 42, pp. 129–136.
111. H. BARIBEAU, M. PRÉVOST, R. DESJARDINS, P. LAFRANCE, D.J. GATES: Chlorite and chlorate ion variability in distribution systems. *Journal American Water Works Association* 2002, Vol. 94, No. 7, pp. 96–105.
112. J. NAWROCKI, U. RACZYK-STANISŁAWIAK, J. ŚWIETLIK: Badania jakości wody oraz osadów pobranych z wyinków rur z sieci dystrybucyjnej celem określenia procesów zachodzących w sieci w strefie zasilania wodociągu centralnego oraz w strefie zasilania Zakładu Wodociągu Północnego. Poznań 2006 (praca niepublikowana).
113. J. NAWROCKI: Uboczne produkty utleniania i dezynfekcji wody – doświadczenia ostatnich 30 lat. *Ochrona Środowiska* 2005, vol. 27, nr 4, ss. 3–12.
114. J. NAWROCKI, P. ANDRZEJEWSKI: Nitrosamines and water. *Journal of Hazardous Materials* 2011, Vol. 189, No. 1–2, pp. 1–18.

115. C.L. CHUN, R.M. HOZALSKY, W.A. ARNOLD: Degradation of drinking water disinfection byproducts by synthetic goethite and magnetite. *Environmental Science & Technology* 2005, Vol. 39, pp. 8525–8532.
116. C.L. CHUN, R.M. HOZALSKY, W.A. ARNOLD: Degradation of disinfection byproducts by carbonate green rust. *Environmental Science & Technology* 2007, Vol. 41, pp. 1615–1621.
117. J.-Y. LEE, C.R. PEARSON, R.M. HOZALSKY, W.A. ARNOLD: Degradation of trichloronitromethane by iron water main corrosion products. *Water Research* 2008, Vol. 42, pp. 2043–2050.
118. X. LIANG, R.P. PHILIP, E.C. BUTLER: Kinetic and isotope analyses of tetrachloroethylene and trichloroethylene degradation by model Fe(II)-bearing minerals. *Chemosphere* 2009, Vol. 75, pp. 63–69.
119. J.-M.R. GÉNIN, C. RUBY: Anion and cation distributions in Fe(II–III) hydroxysalt green rusts from XRD and Mössbauer analysis (carbonate, chloride, sulphate, ...); the “fougerite” mineral. *Solid State Science* 2004, Vol. 6, pp. 705–718.

Nawrocki, J., Świetlik, J. Analysis of Corrosion Phenomena in Water-pipe Networks. *Ochrona Środowiska* 2011, Vol. 33, No. 4, pp. 27–40.

Abstract: Corrosion of cast-iron or steel water pipes is a highly complex process influenced by a diversity of physical, chemical and biological parameters specific to a given water-pipe network. Corrosion processes in the underground and on-ground infrastructure of a drinking water distribution system not only incur substantial costs, but also deteriorate the quality of the water transported to the user. The authors of this paper not only present a critical state-of-the-art review of the published literature on corrosion phenomena in drinking water distribution systems, but also evaluate some historical analyses of this subject. In the paper, attention has been focused on the mechanism governing the corrosion process, on the concomitant reactions, as well as on the composition of the corrosion products being formed. This includes the composition and crystal structure of the corrosion deposits, and the composition of steady water in the tubercles, which is concomitant with the occurrence of solid corrosion products.

Steady water is characterized by a surprisingly rich diversity of components, where the concentrations of organic and inorganic compounds many times exceed the values measured in drinking water. Consideration has also been given to the impact of water quality on the development of corrosion processes in water-pipe networks. Much of the quality deterioration comes from the interactions between the water components and the corrosion products accumulating on the inner pipe walls. Other major issues considered in the review paper include the release of iron and sulfides, the migration of chemical elements from the corroding materials into the water, and the degradation of disinfection by-products. In conclusion, the complexity of the corrosion process, its dependence on the quality of the water being transported, as well as the poor material condition of the water-pipe networks (pipe service age effect) suggest that controlling corrosion in water-pipe networks will still be a great challenge for waterworks in the coming decade.

Keywords: Corrosion, water-pipe network, steel, cast iron, corrosion deposits, deposit structure, water quality.