

## Recenzja

rozprawy doktorskiej **mgr inż. Józefa Natonka**

pt. **„Wykorzystanie ozonu w dezynfekcji i podnoszeniu bezpieczeństwa eksploatacji sieci wodociągowej”**

wykonanej pod kierunkiem Promotora prof. dr hab. inż. Izabeli Zimoch  
na Wydziale Inżynierii Środowiska i Energetyki Politechniki Śląskiej w Gliwicach

### 1. Podstawa prawna recenzji

Podstawą wykonania recenzji była uchwała Rady Dyscypliny Inżynierii Środowiska, Górnictwa i Energetyki z dnia 28.04.2022 przekazana pismem Przewodniczącego Rady Dyscypliny prof. dr hab. inż. Andrzeja Rusina Nr RIE-BD.512.26. 2022 z dnia 18 maja 2022r.

### 2. Ogólna charakterystyka rozprawy

Rozprawa doktorska mgr inż. **Józefa Natonka** pt. **„Wykorzystanie ozonu w dezynfekcji i podnoszeniu bezpieczeństwa eksploatacji sieci wodociągowej”** została wydana drukiem jako 127-stronicowe zwarte opracowanie. W dysertacji wyróżniono: wprowadzenie, cel i tezę pracy, przegląd literatury, rozdział metodyczny oraz wyniki eksperymentów wraz z dyskusją, opracowanie procedur eksploatacyjnych oraz podsumowanie i wnioski. Na końcu zamieszczono streszczenie w języku polskim i angielskim, spis literatury, tabel i rysunków oraz dodatki.

We *Wprowadzeniu* nakreślono problematykę funkcjonowania systemu zaopatrzenia w wodę uzasadniającą podjęcie tematu. Następnie sformułowano cel i tezę pracy. Kolejne 41 stron przeznaczono na przegląd literatury. W części metodycznej opisano przedmiot badań, stanowiska badawcze, etapy badań technologicznych, metodykę analityczną i badania mikrobiologiczne. W punkcie 6 opisano wyniki badań i ich dyskusję. Punkt 7. przeznaczono na opracowanie procedur procesu ozonowania. W punkcie 8 wyniki badań podsumowano i sformułowano wnioski. W spisie literatury znajduje się 124 pozycje; w tym 98 – zagranicznych co stanowi 79%. Większość cytowanych prac zostało opublikowane w ostatnich latach. W spisie literatury znajduje się jedna współautorska publikacja Doktoranta w tematyce związanej z badaniami opisanymi w dysertacji. Uwzględniając powyższe można stwierdzić, że układ pracy jest prawidłowy i zgodny z przyjętymi zasadami redagowania rozpraw doktorskich.

### 3. Ocena szczegółowa rozprawy

Rozprawa doktorska mgr inż. Józefa Natonka została zatytułowana „**Wykorzystanie ozonu w dezynfekcji i podnoszeniu bezpieczeństwa eksploatacji sieci wodociągowej**”. Po wprowadzeniu czytelnika w tematykę badań sformułowano cel główny, cele szczegółowe oraz tezę badawczą. Celem głównym było opracowanie użytecznej procedury dezynfekcji sieci wodociągowej w różnych warunkach technicznych i technologicznych z wykorzystaniem mobilnego urządzenia do ozonowania. Cele szczegółowe to:

- Określenie efektywności procesu ozonowania sieci w warunkach laboratoryjnych.
- Określenie efektywności procesu ozonowania sieci w warunkach ułamkowo-technicznych.
- Określenie efektywności procesu ozonowania sieci w warunkach technicznych.
- Opracowanie założeń technicznych i technologicznych w celu dezynfekcji sieci wodociągowej wykorzystując ozon jako środek dezaktywujący patogeny.

Tezy sformułowano następująco: „Możliwa jest skuteczna dezynfekcja sieci wodociągowej poprzez zastosowanie procesu ozonowania z wykorzystaniem mobilnego urządzenia do ozonowania. Zastosowanie ozonu pozwala na skróceniu czasu dezaktywacji patogenów w wodzie a tym samym skrócenie przerw w dostawie wody do konsumenta, co przekłada się na bezpieczeństwo eksploatacji sieci wodociągowej”.

Informacje zaczerpnięte z literatury podzielono na dwa rozdziały, w których kolejno opisano wymagania dotyczące jakości wody przeznaczonej do spożycia oraz proces ozonowania w kontekście zapewnienia mikrobiologicznej stabilności wody. Opisano wymagania mikrobiologiczne jakim powinna odpowiadać woda do spożycia oraz procesy dezynfekcji wody takie jak chlorowanie, ozonowanie. Ważnym zagadnieniem poruszonym w tej części pracy są warunki powstawania ubocznych produktów dezynfekcji takich jak pochodne chlorowe trihalometany, chlorany, chloryny oraz pochodne bromowe. W tej części można było wspomnieć o możliwości powstawania takich pochodnych jak: kwasy halogenoctowe HAA, halogenoacetonitryle HAN, halogenonitrometany HNM, halogenoacetamidy, halogenoacetaldehydy CH, halogenoetony HK. Szczególnie dlatego, że niektóre z nich wprowadzono do nowej Dyrektywy wodnej. Istotną częścią przeglądu są informacje dotyczące wtórnego zanieczyszczenia mikrobiologicznego wody w sieci wodociągowej. Opisano szczegółowo mechanizm powstawania biofilmu w sieci oraz metody zapobiegania temu zjawisku.

W drugim rozdziale przeglądowym opisano proces ozonowania. Przedstawiono właściwości fizyczne i chemiczne ozonu, kinetykę rozkładu ozonu oraz metody jego wytwarzania. Praktyczne aspekty stosowania ozonu w systemach zaopatrzenia w wodę opisano na przykładach polskich i zagranicznych. W zestawieniu tabelarycznym uwzględniono rodzaj źródła wody i cel stosowania procesu ozonowania. W dalszej kolejności zamieszczono szczegółowy opis procesu ozonowania prowadzony w ciągu technologicznym uzdatniania wody powierzchniowej Piaskownia w Jaworznie. Opis ten uzupełniono o zdjęcia, schematy oraz wyniki badań mętności, liczebności bakterii grupy Coli z okresu 3-letniego (2014- 2016). Następnie przedstawiono charakterystykę

układu zasilania ujęcia wód podziemnych Jarosław Dąbrowski w Jaworznie. W tym przypadku również zamieszczono schematy i zdjęcia oraz opisano mobilne urządzenie do płukania i dezynfekcji sieci SPID stosowane podczas badań opisanych w części metodycznej. Dlatego informacje o mobilnych instalacjach ozonowania w Denver i Sydney są zaskoczeniem dla czytelnika. Wydaje się, że powinny być opisane wcześniej.

Po zapoznaniu się z przedstawionym przeglądem danych literaturowych można stwierdzić, że wszystkie aspekty zagadnienia ściśle związanego z przedmiotem badań własnych zostały wnikliwie rozpoznane i opisane przez Doktoranta. Przegląd literatury oparty na aktualnych, głównie zagranicznych artykułach jest wykonany i przedstawiony ze szczególną starannością. Świadczy to o dobrych predyspozycjach Autora do zgłębiania tematu.

W kolejnym rozdziale (piątym) opisano bardzo szczegółowo metodologię badań. Niektóre informacje są jednak powtórzone, czego przykładem jest opis systemu SPID. Informacje z rozdz. 5.1.1 powinny być połączone z 4.2.2.2 w części dotyczącej tego systemu. W kolejnych podrozdziałach opisano laboratoryjny układ modelowy ozonowania wody, układ w skali ułamkowo-technicznej, oraz układy badawcze na rzeczywistej sieci: nowej oddanej do użytkowania oraz będącej w użytkowaniu. Przedstawiono charakterystykę sieci wodociągowej w mieście Jaworzno z uwzględnieniem opróbowanych trzech odcinków nowych, oddanych do użytku oraz czterech – na sieci użytkowanej. Podczas badań prowadzono oznaczenia takich wskaźników jakościowych wody jak: pH, temperatura, mętność, stężenie żelaza, manganu, chlorków, bromianów i ozonu. Badania mikrobiologiczne obejmowały wyznaczenie ogólnej liczby mikroorganizmów, najbardziej prawdopodobną liczbę (NPL) bakterii grupy coli, *Escherichia coli*, *Enterokoki*, *Clostridium perfringens* i *Pseudomonas aeruginosa*. Badania podzielono na 3 etapy. W etapie pierwszym, którego celem było określenie wpływu wybranych parametrów jakościowych wody na efektywność usuwania patogenów oraz czasu rozkładu ozonu, przeprowadzono 5 serii badań ( w tym po 3 cykle badawcze). Trzy serie badań prowadzono z wykorzystaniem wody destylowanej, wodociągowej i wodociągowej zaszczepionej mikroorganizmami. Czwarta seria obejmowała wyznaczenie wpływu pH , a piąta – wpływu chlorków na rozkład ozonu. Etap drugi prowadzono w skali ułamkowo-technicznej w dwóch seriach, w każdej po cztery cykle. W seriach badania prowadzono z wykorzystaniem starego skorodowanego przewodu wodociągowego lub nowego przewodu PE i zmierzały do ustalenia wpływu odczynu lub stężenia chlorków na usuwanie wybranych patogenów. Badania opisane jako etap trzeci przeprowadzono w warunkach rzeczywistych. W tym przypadku wykonano 2 serie badań, jedną z wykorzystaniem nowego odcinka przewodu wodociągowego oddanego do eksploatacji, a drugą - z wykorzystaniem przewodu będącego w ciągłej eksploatacji. Wykonane etapy badań zostały opisane szczegółowo i dodatkowo zilustrowane na schematach. Informacje w kolejnych podrozdziałach, w których opisano etapy badań można było połączyć z opisem stanowisk przedstawionym wcześniej. W części metodycznej brakuje informacji o statystycznej obróbce wyników.

W punkcie 6. zawarto opis wyników i ich dyskusję. Punkt ten podzielono na dwa podpunkty, w których opisało kolejno wyniki otrzymane w warunkach laboratoryjnych oraz w skali ułamkowo-technicznej i technicznej. W podpunkcie 6.1 opisano wyniki badań laboratoryjnych, w których monitorowano stężenie ozonu wyznaczając czas połowicznego rozpadu. Dla wody destylowanej i przyjętych warunków badań czas ten przyjmował wartości od 40 do 89 minut. W części metodycznej nie zamieszczono informacji o wyznaczaniu tych wartości oraz wyznaczaniu stałej kinetycznej. Wątpliwości budzi opis wartości współczynników  $R^2$  (korelacja/determinacja). Wyniki badań (szczegółowe) zamieszczono w tabelach w formie dodatków, w których zamiast czasu trwania procesu umieszczono aktualną, dla poboru próbek, godzinę. Utrudnia to czytelność pracy i oszacowanie czasu trwania procesu ozonowania. Badania ozonowania wody wodociągowej wykazały, że przy niższych wartościach pH i niższej temperaturze czas rozpadu ozonu jest dłuższy. Badania wpływu nieorganicznych soli na zmiany stężenia ozonu w wodzie wodociągowej prowadzono na przykładzie chlorków. Przy największym badanym stężeniu chlorków na poziomie 241,9 mg/l rozpad ozonu po 40 minutach wynosił 95% , a przy najmniejszym stężeniu chlorków (42,1mg/l) i tym samym czasie – 25%. Badania skuteczności dezynfekcji ozonem wykazały, że odnotowano spadek liczby badanych mikroorganizmów po 2 – 5 minutach po wprowadzeniu ozonu w zależności od jego dawki i wartości pH. W następnym punkcie 6.2 opisano wyniki badań ozonowania w skali ułamkowo-technicznej. W tekście podano, że obliczenia zostały wykonane na podstawie równania 9, ale pod numerem 9 jest jedna z reakcji rodnikowych jaka zachodzi podczas ozonowania. To są informacje metodyczne i obliczenia wraz z wzorami matematycznymi powinny być zamieszczone we wcześniejszym rozdziale. Wyniki obliczeń dezaktywacji patogenów dla sieci, uwzględniając liczbę dekad logarytmicznych zamieszczono w tabelach. Wyznaczono stopień inaktywacji oraz średnią szybkość dezaktywacji bakterii grupy Coli oraz bakterii *E.coli* dla wody wodociągowej i skażonej patogenami, średnią szybkość zużycia ozonu podczas procesu prowadzonego w warunkach laboratoryjnych i rzeczywistych. Zależność szybkości dezaktywacji bakterii grupy Coli za pomocą ozonowania od szybkości zużycia ozonu wyrażone w skali logarytmicznej dla przyjętych warunków opisano wielomianem drugiego stopnia dla dwóch różnych materiałów, z których wykonana była opróbowana sieć wodociągowa. Cenną częścią rozprawy i jednocześnie realizacją głównego celu pracy jest opracowanie procedur ozonowania sieci wodociągowej. Uwzględniono wyznaczone w badaniach takie dane jak: szybkość usuwania zanieczyszczeń oraz mobilność urządzenia SPID do wytwarzania odgazowanej wody wysoko ozonowanej, możliwość zasilania urządzenia zarówno z sieci wodociągowej, jak również z beczkowitzu, łatwość obsługi ozonatora, łatwy i szybki pomiar ozonu resztkowego a także zbędne usuwanie pozostałości dezynfektanta z rurociągu. Ponadto podkreślono zwiększenie bezpieczeństwa pracowników obsługi ozonatora oraz odbiorców w porównaniu ze stosowaniem podchlorynu sodu do dezynfekcji. Szczegółową procedurę stosowania mobilnego urządzenia do dezynfekcji przedstawiono w formie 27 kolejnych działań, które należy podjąć w przypadku stwierdzenia skażenia mikrobiologicznego wody.

Końcowy punkt rozprawy to rozdział zatytułowany *Podsumowania i wnioski*. Po krótkim podsumowaniu poszczególnych etapów badań, sformułowano 12 wniosków, które dotyczą przeprowadzonych eksperymentów. We wniosku pierwszym stwierdzono, że badania potwierdziły skuteczność działania ozonu podczas dezynfekcji za pomocą mobilnego urządzenia SPID w przypadku wysokiego poziomu skażenia mikrobiologicznego, także w obecności żelaza i podwyższonej mętności. Wykazano, że zastosowanie tego urządzenia pozwala na skrócenie czasu dezynfekcji, w porównaniu z chlorowaniem, z 36-48 godzin do 2-7 godzin. Skrócenie tego czasu wiąże się ze skróceniem przerw w dostawie wody do konsumentów w sytuacjach awaryjnych, co z kolei zapewnia zwiększenie bezpieczeństwa dostaw wody o odpowiedniej jakości. Potwierdza to postawioną tezę rozprawy. Pierwsze efekty dezynfekcji odnotowano po 20 minutach ozonowania przy stężeniu ozonu na poziomie 1,3 mg/l i przepływie wody 2-3 m<sup>3</sup>/godz. Potwierdzono, że czas niezbędny do przeprowadzenia skutecznej dezynfekcji zależy od stanu sieci i rodzaju materiału z którego jest wykonana. Wniosek szósty dotyczy 100%-ego rozpadu ozonu do czystego tlenu, jednak w pracy nie znaleziono wyników potwierdzających to stwierdzenie. Z wnioskiem tym związany jest wniosek dziewiąty, który powinien być w kolejności. Dotyczy bowiem kinetyki rozpadu ozonu i wartości współczynnika korelacji/determinacji. Wniosek 7 dotyczy porównania bezpieczeństwa dla pracowników podczas dezynfekcji ozonem i podchlorynem sodu, a 8 – zalecenia eksploatacyjnego mobilnego ozonatora w przypadku dezynfekcji sieci po wieloletniej eksploatacji. Wnioski końcowe (10-12) dotyczą wyznaczonej zależności szybkości dezaktywacji bakterii z grupy Coli i szybkości zużycia ozonu dla badanych odcinków sieci wodociągowej. Z przeprowadzonej analizy danych wynika, że usunięcie zanieczyszczeń mikrobiologicznych jest trudniejsze dla sieci wykonanych z żeliwa.

Analizując treść pracy, opis wyników i podsumowanie należy stwierdzić, że teza została udowodniona, cele zostały osiągnięte i udokumentowane wynikami badań. Na podkreślenie zasługuje zakres badań, który jest bardzo szeroki i dotyczy badań prowadzonych w warunkach laboratoryjnych jak i rzeczywistych. Doktorant prowadząc badania na nowym i eksploatowanym odcinku wodociągu podjął się trudnego zadania, gdyż wyniki z takich badań często są niepowtarzalne i trudne do jednoznacznej interpretacji. Jednak weryfikacja wyników badań laboratoryjnych w skali technicznej jest bardzo cenną częścią rozprawy. Praca ma charakter analityczno-technologiczny z możliwością wykorzystania wyników badań w praktyce. Doktorant dokonał opisu i interpretacji wyników, uzupełniając je rysunkami i tabelami i zdjęciami i porównał je z wynikami innych badaczy opisanymi w literaturze. Tematyka doktoratu wpisuje się w aktualne problemy inżynierii środowiska, a w szczególności w zakresie dostaw wody do odbiorców z zapewnieniem bezpieczeństwa i odpowiedniej jakości wody.

#### **4. Uwagi edycyjne**

Podkreślając profesjonalne podejście Doktoranta do zagadnienia, zarówno w kwestii przeglądu literatury jak i organizacji badań a także opisu wyników, w rozprawie znalazły się

nieliczne niedociągnięcia edycyjne. Nie mają one jednak wpływu na ocenę strony merytorycznej rozprawy. Uwagi edycyjne to przykładowo:

- w pracy często tabele lub rysunki znajdują się za tekstem, w którym jest odwołanie co utrudnia czytelność pracy. Również niektóre tabele powinny być zamieszczone w tekście (nie w dodatkach)
- nieprawidłowe sformułowania: „wymagania w zakresie wymagań”( str.10), „atrakcyjny środek do wtórnej dezynfekcji wody” (str.13), jonorodniki ozonkowe  $O_2$ (str.27), „analiza czułości tak rozbudowanego schematu” (28), znak x we wzorze 32 (str.29), „utlenienia związków azotu (w postaci azotynów) oraz innych substancji trudno utleniających (str.31), „minimalne uzdatnianie”, minimalna dezynfekcja” (str.35), „mieszanina wodno-gazowa trafia „ (str.37), „czas... jest uzależniony” (str.50), „czas retencji ozonu” (str.82), „substancje nieorganiczne lub sole takie jak sód, magnez, wodorowęglan, ...” (str.83)
- odwołania: str. 24 w jednym zdaniu odwołanie do 25 pozycji literatury, str.27 odwołanie do rodnika  $O_2$  z reakcji 20 w tabeli 4, gdzie nie ma cytowanego rodnika, str.51 odwołanie do rys. 22, (str.55) do rys. 27
- Tab. 10 – brak pH, tab.14, tab.15, rys. 42, 43 – niewyjaśnione skróty stosowane w tabelach i nieprawidłowy opis czasu ( $\tau$ )
- nieprawidłowe sformułowania we wnioskach: „dezaktywacja bakteriami typu coli..” „model kinetyki pierwszorzędowej” , „istnieje relacja tych wyników w stosunku do”, „świadczy o dużej zależności”

#### 5. Zagadnienia do wyjaśnienia w czasie obrony:

- Wyjaśnić wartość stałej kinetycznej oraz czasu połowicznego rozpadu ozonu dla serii I-III razem (tab.13)
- Omówić wpływ chlorków na rozpad ozonu i skuteczność dezynfekcji
- Wyjaśnić dlaczego stosowano różne jednostki w odniesieniu do liczby mikroorganizmów: jtk/100ml, lub NPL/100ml
- Wyjaśnić czy wyznaczano wartości współczynnika korelacji czy determinacji.

#### 6. Wniosek końcowy

Odnosząc się do aktualnie obowiązujących przepisów prawnych (Dz. U 2003, Nr 65 poz. 595, Dz. U z 2018r. poz. 1669) rozprawa doktorska, przygotowywana pod opieką Promotora, powinna stanowić oryginalne rozwiązanie problemu naukowego oraz wykazywać ogólną wiedzę teoretyczną Doktoranta w danej dyscyplinie naukowej, a także umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Na podstawie przekazanej do recenzji rozprawy doktorskiej, stwierdzam, że opracowanie otrzymane do recenzji spełnia podane warunki. Treść rozprawy potwierdza wiedzę teoretyczną Doktoranta, a sprecyzowanie tezy, celu i zakresu badań, ich

zaplanowanie i opis a także interpretacja wyników świadczą o dojrzałości naukowej i umiejętności do samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Zatem wnioskuję do Rady Dyscypliny Inżynierii Środowiska, Górnictwa i Energetyki Politechniki Śląskiej o dopuszczenie mgr inż. Józefa Natonka do dalszego postępowania kwalifikacyjnego przewidzianego w procedurze do uzyskania stopnia doktora nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka.

*Małgorzata Włodarczyk-Kalutka*