

dr hab. inż. Paweł Pichniarczyk
Sieć Badawcza Łukasiewicz –
Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych
02-676 Warszawa, ul. Postępu 9

Warszawa, 04.11.2019r.

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

MGR INŻ. JOANNY SZYMAŃSKIEJ

**pt.: „OTRZYMYWANIE I BADANIA LEKKICH PROPPANTÓW CERAMICZNYCH
PRZEZNACZONYCH DO EFEKTYWNEGO WYDOBYCIA GAZU Z FORMACJI ŁUPKOWYCH”**

1. PODSTAWA FORMALNA OPRACOWANIA RECENZJI

- Pismo Pana dr hab. inż. Jerzego R. Sobieckiego, prof. PW, Prodziekana Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej z dnia 02.10.2019 o podjęciu Uchwały Rady Wydziału Inżynierii Materiałowej z dnia 20.09.2019 w sprawie powołania mnie na recenzenta rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Joanny Szymańskiej,
- Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Joanny Szymańskiej pt.: „Otrzymywanie i badania lekkich proppantów ceramicznych przeznaczonych do efektywnego wydobycia gazu z formacji łupkowych”, której promotorem jest prof. dr hab. inż. Jarosław Mizera, natomiast promotorem pomocniczym dr inż. Paweł Wiśniewski.

2. OCENA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Przedłożona do oceny rozprawa doktorska Pani mgr inż. Joanny Szymańskiej liczy 197 stron, w tym 91 rysunków i 28 tabel oraz 3 załączniki. Do pracy załączona jest bibliografia, którą stanowią 286 pozycje, z czego większość opublikowana została po roku 2000, co świadczy o aktualności podjętego tematu.

Ponadto Autorka zamieściła wykaz 19 publikacji, których jest współautorem, związanych z tematyką rozprawy doktorskiej, z czego 10 pozycji znajduje się na liście czasopism umieszczonych w „Komunikacie Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 31.07.2019r.

w sprawie wykazu czasopism naukowych i recenzowanych materiałów z konferencji międzynarodowych”. Publikacje te są punktowane od 20 do 100. Z tego widać, że Autorka już od początku swojego rozwoju naukowego stara się prezentować wyniki własnych prac w renomowanych czasopismach naukowych.

Niniejsza rozprawa, uwzględnia wyniki uzyskane w projekcie, jak podkreśla Autorka, który samodzielnie realizowała, w ramach programu „Młodzi innowacyjni dla PGNiG”, finansowanego przez Polskie Górnictwo Naftowe i Gazownictwo w latach 2016 – 2017. Fakt ten, potwierdza umiejętność Pani mgr inż. Joanny Szymańskiej w opracowywaniu wniosków o dofinansowanie projektów, jak również, mimo młodego wieku, skuteczność w pozyskiwaniu tego rodzaju dofinansowania oraz niewątpliwie wiedzę z zakresu tematyki rozprawy doktorskiej. Tego typu działalność Doktorantki dla recenzenta stanowi ważny i pozytywny element kariery naukowej i zawodowej, ponieważ znana jest Recenzentowi, niewątpliwie, wymagająca procedura recenzowania projektów PGNiG.

W opinii recenzenta przedłożona rozprawa ma charakter pracy doświadczalnej, której efektem są bardzo rzetelnie udokumentowane wyniki badań, pozwalające na ewentualne wdrożenie tej technologii i wykorzystanie w przemyśle wydobywczym.

Praca składa się 17 rozdziałów, poświęconych studium literaturowemu, celu i tezie pracy, zastosowanych do badań materiałów, wykorzystywanych metod badawczych, przedstawionych wyników oznaczeń surowców i spoiw oraz kilka kolejnych rozdziałów dotyczących opracowania technologii wytwarzania ceramicznych proppantów i ich właściwości. Pracę w zasadzie kończy podsumowanie, bez wskazania jednoznacznych wniosków końcowych. W tym miejscu Recenzent musi krytycznie odnieść się do zaproponowanego układu pracy, ponieważ brak wyraźnego rozgraniczenia zasadniczych części typowej pracy badawczej takich jak: studium literaturowe, z którego wynika teza i cel pracy, część doświadczalna wraz z wynikami oraz podsumowanie i wnioski końcowe, co utrudnia czytanie rozprawy doktorskiej, np. dwa rozdziały i jeden podrozdział są zatytułowane jako „Podsumowanie”. Załączone na końcu pracy dyfraktogramy zastosowanych surowców oraz dyfraktogramy spieczonych proppantów w formie pojedynczych analiz utrudniają porównanie i analizę z wynikami wcześniejszych rozdziałów. Lepszą formą byłoby nałożenie na siebie dyfraktogramów i umieszczenie ich w odpowiednich rozdziałach pracy. Podobna uwaga dotyczy załącznika nr 2 ze zdjęciami

„nieregularnych surowych aglomeratów wyeliminowanych z dalszych etapów wytwarzania proppantów”.

Niniejsza rozprawa doktorska Pani mgr inż. Joanny Szymańskiej stanowi bardzo obszerne i wartościowe studium poświęcone otrzymywaniu lekkich, ceramicznych proppantów do efektywnego wydobywania gazu z formacji łupkowych, ze szczególnym uwzględnieniem ich właściwości chemicznych i fizycznych.

W części literaturowej Autorka wskazuje, że w świetle globalnego popytu energetycznego oraz gospodarki niskoemisyjnej, zainicjowanie eksploatacji złóż gazu łupkowego na świecie, głównie w Stanach Zjednoczonych, było niewątpliwym bodźcem do zainteresowania również i Polski tym zagadnieniem. W Polsce, w przeciwieństwie do USA czy Kanady, wydobywanie gazu z łupków jest bardzo ograniczone ze względu na niekorzystne właściwości geologiczne złóż. Dlatego też proces szczelinowania hydraulicznego w celu wydobywania gazu wymaga zastosowania materiału podsadzkowego o specjalnych właściwościach i najwyższej jakości, co umożliwi intensyfikację przepływu gazu do odwiertu i na powierzchnię ziemi nawet o 60%.

Światowy rynek wydobywczy wykorzystuje materiał podsadzkowy w formie piasku, co w warunkach Polskich nie ma zastosowania. Stąd też konieczność wykorzystania podsadzki ceramicznej, która wg danych literaturowych wykazuje wysoką funkcjonalność w niekorzystnych warunkach złożowych. Pomimo, że Polska nie jest kluczowym „producentem” gazu z łupków, ze względu na opłacalność wydobywania, zainteresowanie polskimi proppantami ceramicznymi stanowi perspektywę dla innych krajów na świecie.

W związku z powyższym Autorka rozprawy doktorskiej podjęła zasadny temat opracowania ceramicznego materiału podsadzkowego – proppantów, przy założeniu wykorzystania krajowych surowców ilastych o unikatowej strukturze i właściwościach fizycznych i chemicznych, co umożliwi uzyskanie materiałów o wysokiej wytrzymałości na ściskanie, odporności na dezintegrację w środowisku kwasowym oraz korzystnej porowatości. Celem pracy było określenie wpływu wybranych minerałów ilastych z polskich zasobów na ciężar właściwy, wytrzymałość mechaniczną oraz odporność chemiczną przedmiotowych proppantów.

Pani mgr inż. Joanna Szymańska realizowała cel pracy wg następującego schematu:

- Określenie przydatności wybranych surowców ilastych i spoiw,
- Opracowanie składu surowcowego mieszanin,
- Optymalizacja warunków procesu granulowania i spiekania,
- Wybór surowych proppantów o optymalnych właściwościach,
- Oznaczenie właściwości proppantów spieczonych oraz ich przydatności.

Tak określony tok postępowania w dążeniu do osiągnięcia założonego celu recenzent uważa za zupełnie prawidłowy.

Część badawczą Autorka rozprawy zaczyna od krótkiej charakterystyki wykorzystanych w pracy surowców mineralnych dostępnych na rynku krajowym, stosowanych do produkcji materiałów ceramicznych. Jako surowce ilaste stosowano: 3 gatunki kaolinów, 4 gatunki gliny oraz 5 gatunków boksytów, dodatkowo – haloizyt, z krajowej kopalni o specyficznej budowie, gdzie nanorurki osadzone są pomiędzy pakietami płytek minerału. Jako spoiwo, doktorantka wykorzystywała poliuretany oraz dekstrynę pochodzenia naturalnego. Wymienione grupy spoiw są powszechnie stosowane w innych gałęziach przemysłu. Na etapie granulacji mechanicznej surowych proppantów wykorzystano jako spoiwo wodę. Jest to zabieg ułatwiający tworzenie się surowych granul z minerałów ilastych o odpowiedniej wytrzymałości mechanicznej. Taki dobór materiałów do dalszych prac pozwala na wielokierunkowe kształtowanie właściwości proppantów oraz opracowanie całkowicie polskich materiałów podsadzkowych, a tym samym uniezależnienie się od światowych dostawców surowców mineralnych, głównie Chin i Rosji, co należy ocenić bardzo pozytywnie. W opinii Recenzenta brakuje jednak informacji czym różnią się kaoliny RP 13 od 60 lub boksyt SC4 od RP 13 lub 20.

Pani mgr inż. Joanna Szymańska dla zrealizowania celu pracy wykorzystywała szereg metod badawczych, co powoduje, że przedłożona do oceny rozprawa zawiera obszerną analizę otrzymanych wyników badań. Fakt ten świadczy o tym, że doktorantka potrafi obsługiwać aparaturę badawczą, odpowiednio dobrać metody badawcze oraz interpretować uzyskane wyniki.

W dalszej części pracy Autorka przedstawia wyniki badań oraz charakterystykę zastosowanych w surowców ilastych i spoiw. Przedstawia analizę mikrostruktury, analizy chemiczne, fazowe. Autorka stwierdza, że uzyskane wyniki potwierdzają się wzajemnie i są zbieżne z typowymi

składami chemicznymi czy fazowymi surowców ilastych powszechnie występującymi. Zdaniem recenzenta zastosowanie analizy chemicznej XRF oraz dyfrakcji rentgenowskiej byłoby wystarczające do scharakteryzowania zastosowanych surowców, tym bardziej, że są to materiały rynkowe. Oczywiście, zastosowanie metod SEM i EDS wzbogaca pracę, ale w opinii Recenzenta nie jest konieczne. Ponadto Autorka pracy oznaczyła rozkład wielkości cząstek zastosowanych surowców, powierzchnię właściwą, ocenę termogravimetryczną, ubytek masy podczas spiekania oraz gęstość rzeczywistą i nasypową. Doktorantka w tej części rozprawy, w pewnym sensie, uzasadnia dobór surowców i spoiw zastosowanych w pracy. Stwierdza, że zarówno surowce ilaste jak i spoiwa posiadają różnorodne właściwości. Zaznacza przy tym najkorzystniejsze cechy dla uzyskania określonych właściwości materiału podsadzkowego (tabela 12, str. 100), takich jak: zawartość SiO_2 , Al_2O_3 , zawartość faz mineralnych: kaolinitu, gibbsytu i haloizytu, udział średniej wielkości cząstek, rozwinięcie powierzchni oraz innych wymienionych na zielono w niniejszej tabeli. W grupie spoiw najlepsze właściwości wykazuje dekstryna. Według Doktorantki przedstawione analizy surowców ilastych i spoiw pozwalają na wytypowanie materiałów do dalszych prac (tabela 14) nad opracowaniem proppantów ceramicznych, z czym Recenzent się zgadza. Jediną uwagą Recenzenta w tej części pracy jest brak niektórych jednostek charakteryzujących właściwości materiałów badawczych w tabeli 12, np. PSD [μm], DTG [$^\circ\text{C}$], S_{BET} [m^2/g].

W oparciu o uzyskane wyniki Autorka pracy w sposób jednoznaczny dokonała wyboru surowców ilastych i spoiwa do przeprowadzenia prób granulacji w laboratoryjnym granulatorze firmy Eirich o pojemności ok. 1kg wsadu fazy stałej. W wyniku szeregu modyfikacji składu surowcowego (boksyt, kaolin, glina) oraz parametrów prowadzenia procesu granulacji, Doktorantka opracowała zestawy surowcowe do dalszych badań wybierając najkorzystniejsze cechy powstałych granul, tj.: sferyczność, jednorodność, wytrzymałość po wysuszeniu (tabela 16), oznaczając je jako MIP1, MIP2, MIP4, MIP5, MIP7. Następnie, w celu weryfikacji wpływu surowca o budowie nanorurkowej na właściwości materiału podsadzkowego, Autorka, uwzględniła 30% udział wag. haloizytu wraz z redukcją pozostałych składników (tablica 17), oznaczając je jako: H-MIP1, H-MIP2, H-MIP4, H-MIP5, H-MIP7. Tu również słusznie Autorka uzasadniła tę modyfikację, która miała na celu poprawę wytrzymałości, kwasoodporności i zmniejszenie ciężaru właściwego. Ponadto dane literaturowe, jak stwierdza, nie podają wykorzystania haloizytu w produkcji proppantów

ceramicznych. Kolejna modyfikacja dotyczyła wyboru surowców o największej zawartości Al_2O_3 oraz największym rozwinięciu powierzchni (tablica 19) – oznaczonych odpowiednio H'A i H'B. Powyższe operacje pozwoliły Doktorantce zoptymalizować zarówno składy surowcowe jak i warunki granulacji w celu zrealizowania założeń pracy tj.: otrzymanie lekkich proppantów ceramicznych oraz określenia wpływu wybranych surowców ilastych na ich właściwości. Zdaniem Recenzenta ten etap pracy wymagał wykonania wielu prób oraz umiejętności analitycznej selekcji poszczególnych wariantów zestawów surowcowych, z czym Autorka sobie poradziła bardzo dobrze. Zdaniem Recenzenta poważnym utrudnieniem było wytypowanie takiej liczby surowców o zróżnicowanych właściwościach, co spowodowało dużą ilość zmiennych i na pewno wydłużyło czas realizacji.

W następnym etapie pracy Pani mgr inż. Joanna Szymańska na podstawie obserwacji mikrostruktury granul pod mikroskopem skaningowym, badań mikrotomograficznych przekrojów poprzecznych granul, oznaczenia gęstości rzeczywistej i wytrzymałości przy ściskaniu, Autorka opracowała warunki prowadzenia procesu spiekania granul tj.: temp. $1500^{\circ}C$ w czasie 60 min w piecu laboratoryjnym, komorowym. Zweryfikowała również wpływ szybkości nagrzewania i chłodzenia proppantów na właściwości wytrzymałościowe. Zdaniem Recenzenta to zadanie, w logicznym ułożeniu pracy powinno się znaleźć po Rozdziale 13, a nie przed.

W kolejnym Rozdziale Doktorantka przeprowadziła badania surowych granul, obszernie analizując obserwacje z mikroskopu optycznego oraz programu komputerowego MicroMeter. Stwierdza, że najkorzystniejsze współczynniki sferyczności i okrągłości przyjmują granule o składzie MIP7, H-MIP7 i H'B. Obserwacje morfologii powierzchni granul w mikroskopie skaningowym potwierdzają, wcześniejsze wnioski Autorki o niejednorodności granul i zróżnicowanej powierzchni. Doktorantka, stwierdza, że wszystkie podsadzki posiadają chropowatą, porowatą powierzchnię, ułożoną z glinokrzemianowych blaszek. Jednakże dla potwierdzenia tego nie wykonała np. mikroanalizy EDS, co uwiarygodniłoby dociekania Autorki. Ponadto przeprowadzone badania pozwoliły na optymalizację spoiwa i wyeliminowanie poliuretanów, kosztem zwiększenia ilości dekstryny do 5%, co wg. Doktorantki spowodowało wzrost wytrzymałości surowych granul.

Na tym etapie doświadczeń Recenzent stwierdza, że Doktorantka uzyskała surowy materiał podsadzkowy o zakładanym składzie fazowym i odpowiednich właściwościach fizycznych (kulistość, sferyczność i ciężar rzeczywisty i nasypowy).

Ostatnim etapem pracy doświadczalnej były badania spieczonych proppantów, jak podaje Autorka we wcześniejszych rozdziałach, w optymalnych warunkach temperatury i czasie. Tak uzyskane granule poddała licznym oznaczeniom, wykorzystując metody badawcze stosowane w poprzednich stadiach pracy, z których wynika spełnienie restrykcyjnych norm. Tu należy zauważyć, że Doktorantka nie zamieściła jednak informacji o jakie normy chodzi i nie porównała w tabeli 28 uzyskanych wyników do wymagań tych norm. Zdaniem Recenzenta byłaby to ciekawa informacja dla potencjalnego odbiorcy opracowanej technologii.

Autorka pracy doktorskiej w podsumowaniu stwierdza, że zastosowane surowce pozwoliły uzyskać materiał podsadzkowy o odpowiednim składzie fazowym. Obecność w spieczonych granulach fazy mullitu i korundu wpływa bardzo korzystnie na wytrzymałość przy ściskaniu, kwasoodporność, trwałość w środowisku wodnym, zwłaszcza w przypadku dodatku do surowców podstawowych haloizytu, który zwiększa zawartość ww. faz mineralnych. Udział w zestawach surowcowych haloizytu również miał wpływ na obniżenie gęstości rzeczywistej, kwalifikując wytworzone proppanty do klasy lekkich i ultralekkich. Powyższe wnioski Autorki potwierdzają prawidłowy dobór surowców do otrzymywania lekkich proppantów ceramicznych oraz wpływ surowców ilastych na podstawowe właściwości uzyskanych materiałów podsadzkowych. Doktorantka stwierdza również, że uzyskane wyniki badań są podstawą do dalszej optymalizacji składu i procesu wytwarzania tego typu materiałów. Pomimo spójnego i prawidłowego podsumowania brakuje, w opinii Recenzenta, jednoznacznie wypunktowanych wniosków, zgodnie zresztą z nazwą Rozdziału 15.

Należy zwrócić uwagę na przemyślane postępowania Doktorantki, dążącej do wyjaśnienia wpływu zastosowanych minerałów ilastych na właściwości otrzymanych materiałów podsadzkowych oraz otrzymanie spieczonych proppantów. Na podkreślenie zasługuje wykorzystanie wielu metod badawczych oraz umiejętność interpretacji otrzymanych wyników badań. Zdaniem Recenzenta, Pani mgr inż. Joanna Szymańska dobrze poradziła sobie z logicznym i merytorycznym rozwiązaniem problemu badawczego i udowodniła postawioną tezę, pomimo dużej ilości zmiennych wynikającej z doboru różnych surowców. Świadczy to o determinacji Doktorantki i pewnej dojrzałości naukowej.

Naturalnym i oczywistym jest również krytyczne podejście recenzenta do ocenianej pracy. Kilka uwag czy błędów recenzent zamieścił w treści niniejszej recenzji, które w opinii recenzenta warto wykorzystać w dalszych badaniach lub podczas publikowania wyników recenzowanej pracy. W pracy występują również drobne błędy literowe oraz przejęzyczenia, których recenzent nie przytacza, ponieważ uważa je za mało istotne.

Po przeczytaniu nasuwają się jednak, w opinii recenzenta, następujące pytania:

- Czy Doktorantka uwzględniła koszt wytworzenia takich materiałów podsadzkowych w porównaniu do istniejących na rynkach światowych?
- Czy Autorka przewiduje kontynuowanie prac w skali ćwierć technicznej? Zdaniem recenzenta, byłby to interesujący ciąg dalszy pracy, który pozwoliłby na zweryfikowanie wyników uzyskanych w skali laboratoryjnej, dalszą optymalizację oraz naturalne przejście do fazy wdrożeniowej. Recenzent sugeruje wykorzystanie urządzeń będących na wyposażeniu Ł-ICIMB tzn.: granuladora talerzowego 100kg/h i pieca obrotowego o wydajności 150kg/h.
- Jakie aktualnie są możliwości wdrożenia opracowanej technologii do praktyki przemysłowej w Polsce lub w innych krajach, gdzie pozyskiwanie gazu z łupków jest powszechne?

3. PODSUMOWANIE I WNIOSEK KOŃCOWY

Reasumując, uważam, że przedłożona do oceny rozprawa doktorska Pani mgr inż. Joanny Szymańskiej dotyczy interesującego zagadnienia zarówno z poznawczego jak i technicznego punktu widzenia. Przy niewielkim nakładzie dalszych prac może mieć charakter wdrożeniowy, co w opinii recenzenta, jest in plus dla recenzowanej pracy. Trudny i ambitny cel, jaki postawiła sobie Doktorantka został moim zdaniem osiągnięty. Wykorzystanie wielu zaawansowanych technik pomiarowych (miedzy innymi: skaningowy mikroskop elektronowy z mikroanalizatorem EDS, dyfrakcja rentgenowska, fluorescencja rentgenowska, termograwimetria, mikrotomografia, porowatość BET) pozwoliło na prawidłową ocenę wpływu wybranych krajowych surowców ilastych na właściwości surowych i spieczonych propantów ceramicznych. Pewnym innowacyjnym rozwiązaniem pracy jest zastosowanie haloizytu o strukturze nanorurkowej, którego dodatek wydatnie polepszył właściwości

materiału podsadzkowego oraz spoiw (dekstryna, poliuretany), które w światowych rozwiązaniach nie są stosowane.

Autorka zaprezentowała predyspozycje do samodzielnego planowania i prowadzenia badań oraz interpretowania ich wyników. Wykazała również umiejętność formułowania i prezentacji problemu naukowo-badawczego, co stwarza perspektywy do podejmowania nowych wyzwań naukowych.

Krytyczne uwagi lub zapytania, które recenzent sformułował podczas oceny niniejszej pracy nie umniejszają jej wartości oraz pozytywnej oceny recenzenta. Na uwagę, dodatkowo, zasługuje fakt, że Doktorantka realizowała badania w ramach projektu badawczego, finansowanego przez PGNiG, co w opinii recenzenta jest kolejnym argumentem pozytywnej oceny. Recenzent wysoko również ocenia stronę edytorską opiniowanej pracy.

Biorąc powyższe pod uwagę stwierdzam, że rozprawa doktorska Pani mgr inż. Joanny Szymańskiej pt.: „Otrzymywanie i badania lekkich proppantów ceramicznych przeznaczonych do efektywnego wydobycia gazu z formacji łupkowych” spełnia całkowicie ustawowe wymagania stawiane rozprawom doktorskim i wnioskuje o dopuszczenie jej do publicznej obrony przed Radą Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej.

Warszawa, 04.11.2019r.

DYREKTOR INSTYTUTU

dr hab. inż. Paweł Pichniarczyk