Prof. Ing. Petr Bujok, CSc.
VŠB Technická Univerzita Ostrava
Hornicko-Geologická fakulta
Katedra geologického inženýrství

Ostrava, 05.01.2022r.

RECENZJA

pracy doktorskiej pani mgr inż. Renaty Cichej-Szot

pt: „Modyfikacja metody ograniczenia przepuszczalności skał z zastosowaniem cieczy na bazie krzemianu sodu”

1. PODSTAWA FORMALNA OPRACOWANIA RECENZJI

Niniejsza recenzja została opracowana na zlecenie pana prof. dr hab. inż. Andrzeja Rusina, przewodniczącego Rady Dyscypliny Inżynieria Środowiska, Górnictwo i Energetyka, zgodnie z uchwałą Rady Dyscypliny Inżynieria Środowiska, Górnictwo i Energetyka Politechniki Śląskiej z dnia 28.10.2021r.

Opiniowana praca została wykonana pod kierownictwem pana prof. dr hab. Krzysztofa Labusa. Przedstawiany w pracy zakres zagadnień można przypisać dyscyplinie nauk: Inżynieria Środowiska, Górnictwo i Energetyka. Ocenę opracowałem na podstawie materiałów, które otrzymałem w liście poleconym z dnia 09.11.2021 (RIE-BD/4/92/2021/2022), zawierającym zawiadomienie i wyżej wymienioną rozprawę doktorską.

2. OCENA PRACY DOKTORSKIEJ

2.1. Konstrukcja rozprawy

Głównym celem opiniowanej pracy doktorskiej pt: „Modyfikacja metody ograniczania przepuszczalności skał z zastosowaniem cieczy na bazie krzemianu sodu” przedstawionej przez panią Renatę Cichą-Szot była modyfikacja metody ograniczenia przepuszczalności skał poprzez zastosowanie cieczy na bazie dostępnego na rynku polskim krzemianu sodu oraz wyznaczenie przyjaznego dla środowiska modyfikatora,

który w znacznym stopniu poprawi właściwości wytrzymałościowe powstałego żelu krzemianowego, a tym samym efektywność prowadzonych zabiegów ograniczania przepływu wody (dopływu do otworów produkcyjnych, filtracji pionowej itp.)

Praca jest oparta na oryginalnych wynikach uzyskanych przez Autorkę rozprawy, podczas realizacji obszernych badań własnych i na przeanalizowaniu licznych danych, zestawionych
w opracowaniach wyszczególnionych w spisie literatury.

Cała praca liczy 177 stron tekstu wraz ze spisem literatury. Tekst uzupełniają liczne tabele, rysunki (wykresy) i fotografie, w znacznej większości prezentujące wyniki badań autorki, ponumerowane zgodnie z numeracją głównych rozdziałów tekstu. Praca zawiera również 32 równania i wzory oraz 236 pozycji literaturowych. Wszystkie tabele, rysunki, wzory i źródła literaturowe posiadają właściwe odnośniki i powołania. O aktywnej pracy Doktorantki świadczy również 16 pozycji cytowanych w spisie literatury, których jest Ona autorką lub współautorką. Podkreślić trzeba, że dorobek Autorki w zakresie pracy obejmuje również 3 patenty i 2 wzory użytkowe.

2.2. Merytoryczna ocena rozprawy

Rozprawa składa się z pięciu głównych rozdziałów, które są z sobą logicznie powiązane. Uzupełniona jest streszczeniem oraz spisami: rysunków, fotografii, tabel, indeksów i akronimów, użytych symboli, stosowanych jednostek i spisem literatury.

We wprowadzeniu wyjaśniono dlaczego potrzeba modyfikacji właściwości filtracyjnych skał pojawia się w tylu sferach działalności przemysłowej. Najwięcej jest potencjalnych zastosowań w dziedzinach związanych z otworową eksploatacją węglowodorów, uszczelnianiem oraz otamowywaniem wyrobisk górniczych oraz szerokim zakresie prac geoinżynieryjnych, gdzie występuje potrzeba kontroli przepływu wody.

Z prezentowanych materiałów iniekcyjnych (według literatury) najczęściej stosowane są szkła wodne sodowe. Autorka dalej skupia się na zastosowaniu żeli krzemianowych w kontekście eksploatacji złóż węglowodorów, dotyczących zwłaszcza zabiegów ograniczania dopływu wód do złożowych do odwiertów produkcyjnych. Podaje też istotny argument przemawiający za prowadzeniem badań metod wspomagających wydobycie ropy naftowej z polskich złóż, które jest stosunkowo niskie. Tu należy podkreślić, że niski stopień pierwotnego sczerpania jest ogólnym problemem prawie wszystkich złóż na świecie.

Autorka wywnioskowała więc, że celowym by było znalezienie optymalnych szkieł wodnych dostępnych na rynku polskim, odpowiednich do podanych w pracy zastosowań i również uzyskanie takich modyfikowanych cieczy, które by eliminowały zidentyfikowane przez Doktorantkę wady żeli, wymienione w rozdziale 1.3.

W rozdziale drugim opisany jest cel pracy, który rozwija problematykę opisaną we wprowadzeniu. Wyszczególniony został również aspekt poznawczy, który obejmował:

- określenie struktury chemicznej badanych żeli, na etapie przejścia zol-żel jak również zmian podczas interakcji skała – ciecz, co pośrednio pozwoliło na uzupełnienie wiedzy z zakresu przebiegu ograniczenia właściwości filtracyjnych górotworu pod wpływem iniekcji cieczy na bazie krzemianu;
- określenie właściwości mechanicznych modyfikowanego żelu krzemianowego w zależności od zastosowanej katalizy (homogenicznej – kwas nieorganiczny stanowiący kompozycję cieczy, heterogenicznej - gaz kwaśny, np. CO_2);
- ocenę skuteczności wykorzystania krzemianu sodu jako modyfikatora przepuszczalności skał w zastosowaniu do ograniczania niekontrolowanych wypływów CO_2 z miejsc jego składowania oraz poznanie procesu przejścia zol-żel roztworu krzemianu sodu na skutek reakcji z tym gazem.

Dla zrealizowania prezentowanych celów autorka sformułowała, w oparciu o rozważania teoretyczne, następujące tezy:

1. Istnieje związek, którego niewielki dodatek pozwoli na zmniejszenie kurczliwości żelu krzemianowego oraz zwiększy jego wytrzymałość.
2. Możliwe jest przygotowanie próbki żelu do wykonania porównawczych pomiarów za pomocą dynamicznej analizy mechanicznej DMA, które pozwolą na określenie wytrzymałości mechanicznej oraz struktury żelu.
3. Zastosowanie modyfikowanego, wodnego roztworu krzemianu sodu w znacznym stopniu ogranicza łączność hydrauliczną w ośrodkach porowatych.
4. Wytrzymałość mechaniczna oraz struktura chemiczna żelu krzemianowego jest zmienna i zależy nie tylko od składu roztworu wyjściowego, ale także od typu czynnika inicjującego przejście zol-żel.
5. Żel krzemianowy, powstający w reakcjach pomiędzy roztworem krzemianu sodu a dwutlenkiem węgla może znaleźć zastosowanie w zabiegach ograniczania niekontrolowanych wypływów CO_2 z miejsc jego geologicznej sekwestracji.

W rozdziale trzecim podana jest metodyka badań. W celu udowodnienia prezentowanych tez doktorantka zrealizowała serię starannie zaplanowanych badań laboratoryjnych, które zgrupowała w sześciu logicznie ze sobą powiązanych etapach.

Są to:

I. Wytypowanie substratu i przygotowanie bazowej cieczy zabiegowej
II. Modyfikacja cieczy zabiegowej aktywowanej kwasem wraz ze szczegółową analizą DMA pozwalającą na ocenę struktury żelu.
III. Szczegółowa charakterystyka struktury i morfologii wytypowanego żelu.
IV. Ocena możliwości wykorzystania zolu krzemianowego jako cieczy zabiegowej.
V. Analiza zmian przepuszczalności ośrodków porowatych pod wpływem cieczy na bazie szkła wodnego, aktywowanej kwasem nieorganicznym
VI. Ocena możliwości wykorzystania modyfikowanego zolu krzemianowego w procesie karbokatalizy, obejmująca badanie struktury, analizę zabudowy przestrzeni porowej jak i symulację iniekcji.

Najbardziej obszerny jest rozdział czwarty w którym na 90-ciu stronach prezentowane są wyniki badań i prowadzona jest dyskusja.

Podrozdziały obejmują następujące zagadnienia:

- preparatykę cieczy na bazie krzemianu sodu,
- określenie wpływu pH na czas przejścia zol-żel wodnych roztworów krzemianu sodu,
- modyfikację szkła wodnego w celu poprawy parametrów wytrzymałościowych żelu,
- ocenę skuteczności żelu w modyfikacji właściwości filtracyjnych skał,
- ocenę możliwości wykorzystania żeli krzemianowych w procesie karbokatalizy krzemianu sodu i ograniczanie niekontrolowanych wypływów CO_2,
- ocenę skuteczności zastosowania karbokatalizy w zabiegach modyfikujących przepuszczalność skał.

W każdym z w/w podrozdziałów autorka prezentuje bardzo szczegółowo wyniki przeprowadzonych badań, które dokumentowane są precyzyjnie w tabelach i rysunkach.

Podana jest również obszerna analiza uzyskanych wyników. Oceniam, że część badań prowadzono w warunkach laboratoryjnych w sposób maksymalnie zbliżony do rzeczywistego, symulowano więc procesy jakie zachodzić będą w trakcie zatłaczania i następnie żelowania zatłoczonej cieczy zabiegowej w złożu.

W celu określenia wpływu zabiegów modyfikacji przepuszczalności na skład mineralogiczny analizowanych skał, jak również sprawdzenia czy żel faktycznie znajduje się w przestrzeni porowej skały, autorka przeprowadziła dyfraktometryczne analizy rentgenowskie (XRD) próbek, które były poddane wcześniejszym zabiegom. Metoda ta pozwala bowiem pośrednio wnioskować o naturze produktów reakcji skała – ciecz zabiegowa. Fazy krystaliczne posiadają piki dobrze widoczne na dyfraktogramie, w przeciwieństwie do faz o słabym uporządkowaniu.

Bardzo przydatne dla rozwoju problematyki składowania gazów w podziemnych strukturach geologicznych i dla ochrony środowiska są badania opisane w podrozdziale 4.6, które dotyczą oceny możliwości wykorzystania żeli krzemianowych w procesie karbokatalizy krzemianu sodu i ograniczaniu niekontrolowanych wypływów CO_2 na powierzchnię. Są podane również przykłady zastosowania karbokatalizy krzemianu sodu do ograniczania migracji zanieczyszczeń z nieprawidłowo zabezpieczonych składowisk odpadów, w tym stawów poflotacyjnych i odpadów poprodukcyjnych, których wypłukiwanie i infiltracja jest częstą przyczyną zanieczyszczenia wód podziemnych.

Ciekawe wyniki zostały uzyskane również z przeprowadzonej analizy petrograficznej, gdzie obserwacje mikroskopowe żeli pozwoliły na stwierdzenie że zatłoczony do warstwy wodonośnej zol krzemianowy tworzy pseudo spoiwo (cement), które ma charakter spoiwa porowego i kontaktowego. Tworzy również często mostki między ziarnami. Wyniki te są rzetelnie udokumentowane na fotografiach próbek 4.1 – 4.27.

Rozdział piąty zawiera precyzyjne i klarowne podsumowanie przeprowadzonych badań i uzyskanych wyników. Na podstawie przeprowadzonych prac autorka sformułowała 14 szczegółowych wniosków.

Podkreślić należy, że podczas prowadzenia prac opisanych w opiniowanej dysertacji uzyskano i skutecznie wykorzystano także kilka oryginalnych osiągnięć, które poddano komercjalizacji – chodzi o dwa wzory użytkowe i trzy patenty.

Dalej można wspólnie z autorką rozprawy stwierdzić, że przyjęte w pracy tezy zostały zweryfikowane i potwierdzone eksperymentalnie, oraz że cel pracy został w pełni zrealizowany.

W rozdziale piątym są wskazane również kierunki dalszych badań dotyczących zabiegów modyfikacji przepuszczalności skał i opracowanie technologii pozwalających na odwrócenie skutków zabiegu, co jest niezwykle istotne w momencie zatłoczenia cieczy do nieodpowiednich stref złoża.

Podany spis literatury – 236 tytułów autorów polskich i zagranicznych potwierdza, iż autorka zapoznała się bardzo dobrze z badaną problematyką oraz pracami realizowanymi w Polsce i za granicą.

2.3. Krytyczna ocena rozprawy

W ocenianej pracy nie dopatrzyłem się błędów lub niedociągnięć, które znacząco mogłyby wpłynąć na jej ostateczna ocenę. Poniżej wymieniłem spostrzeżenia i komentarze. Niektóre z nich mogą być przydatne przy przygotowywaniu tekstu do publikacji.

Uwagi:

- Str. XVII i dalej używany jest termin objętość porowa – bez bliższej specyfikacji czy jest to porowatość całkowita czy efektywna dla danej fazy. To dotyczy również terminu porowatość (na str. XIX i dalej).
- Str. 1 w podstawowej grupie IV – miało być chyba przyporządkowane do grup I, II i III
- Str. 4 Rysunek 1.1. – brakuje cytacji
- Str. 5 brakuje definicji „wtórnych płytkich złóż gazu w obszarach zurbanizowanych”
- Str. 9 Rysunek 1.7 Na rysunku sygnowanym „a)” jest podane paker A, w legendzie paker – a. Na rysunku sygnowanym „b)” jest podane: ciecz zabiegowa A, w legendzie – ciecz zabiegowa – a
- Str. 10 czy na polskich złożach węglowodorów jest używana metoda selektywnego odcinania dopływu płynów do odwiertów produkcyjnych?

- Str. 11 Rysunek 1.8 Badania przeprowadzono na przekroju mikromodelu czy na jego szlifie?
- Str. 12 Rysunek 1.9 W legendzie brakuje opisu Kro_2 i Krw_2, Rysunek 1.10 Na rysunku użyto skrótu SOW, w legendzie SWO
- Str. 26 Tabela 1.4 nie wiadomo o jaką przepuszczalność (k) chodzi. Efekt trudno porównać; w niektórych lokalizacjach podana jest liczba otworów, a w innych nie.
- Str. 40 Rysunek 3.4 na rysunku zol krzemianowy -A, w legendzie - a; Tabela 3.1 i 3.2 – różny zapis zasięgu jednostek 22,9 – 22,99; 0,1 – 0,01 itd.
- Str. 45 Rysunek 3.11 w legendzie brakuje opisu symboli M i r
- Str. 48 Rysunek 3.14 na osi „x" jest skala czasu tylko do 1000 s.
- Str. 51 Rysunek 3.16 w legendzie brakuje danych o rozmiarach próbki
- Str. 55 Różna precyzyja opisu próbek piaskowca: średnica 2,52 – 2,54 cm, długość 4 – 5 cm.
- Str. 57 Jak rozpoznawano w których próbkach występował efekt poślizgu (Klinkenberga)?
- Str. 60 z jakiego powodu był czas sezonowania 72 godziny i druga temperatura 50°C?
- Str. 61 Tabela 3.6 różna precyzja opisu długości próbek 4,32 – 4 cm.
- Str. 68 Tabela 4.3 – dlaczego były eksperymenty dla szkła wodnego typu „D" przeprowadzane 67 i 69 dni?
- Str. 81 Na jakiej głębokości ma występować podana średnia temperatura warstw wodonośnych ok. 10°C?
- Str. 87 Tabela 4.14 według jakiego „klucza" były analizy próbek wykonywane w podanych godzinach 72, 120 i dalej. Pytanie dotyczy również tabeli 4.15
- Str. 91 Czy w Polsce znane są zastosowania przemysłowe (z dodatkiem Curdlanu) na złożach zalegających na głębokościach większych niż 1800 m ?
- Str. 101 Rysunek 4.22 na osi „x" jest skala czasu tylko do 2400 s.
- Str. 108 Rysunek 4.30 brakuje danych o rozmiarach próbki
- Str. 110, 111 Rysunki 4.31 – 4.33 – trudne do porównania różne skale: 1μm, 10μm, 20μm, 100μm

- Str. 123 w legendzie brakuje użytych jednostek; dla przemysłu bardzo pożyteczna jest informacja o czasie zamknięcia odwiertu do którego zatłaczany jest płyn.
- Str. 127 Tabela 4.37 – niezbyt klarowny opis położenia rdzenia – przód, tył.
- Str. 131 Czy ograniczenie migracji zanieczyszczeń z nieprawidłowo zabezpieczonych składowisk odpadów za pomocą karbokatalizy jest już w praktyce stosowane?
- Str. 135. Rysunek 4.52 i 4.53 brakuje opisu krzywych
- Str. 142 Fotografie 4.1 – 4.27 bardzo ciekawe dokumentujące fotografie jednak w Fot. 4.8 - brakuje opisu strzałek; Fot. 4.13 – czarna strzałka jest tylko jedna; Fot. 4.14 czarna i niebieska strzałka jest tylko jedna, Fot. 4.18 – brakuje niebieskiej strzałki, Fot. 4.19 i 4.20 – żółtych strzałek powinno być więcej.
- Str. 151 Bardzo pożyteczna informacja o konieczności zastosowania cieczy buforującej przed użyciem roztworów krzemianu sodu.

Powyższe uwagi mają częściowo charakter dyskusyjny, bądź dotyczą spraw, które w danej pracy nie są najważniejsze i tym samym nie umniejszają wartości dysertacji.

Z mojego punktu widzenia tekst pracy napisany jest precyzyjnie. Jednak występuje w nim kilka „literówek" które znajdują się między innymi na stronie I, VI, XI, XVII, 33, 58, 123, 130, 138, 146, 147, 148, 152, 159.

3. OCENA KOŃCOWA

Można stwierdzić, iż autorka przeprowadziła, zgromadziła i przeanalizowała dużą ilość wyników badań, na podstawie których opracowała końcowe wnioski zamieszczone w rozprawie i przedstawiła kierunki dalszych badań. Wykorzystane metodyki są w pełni odpowiednie do osiągnięcia prezentowanych celów. Przyjęte w pracy tezy zostały zweryfikowane i potwierdzone eksperymentalnie, a cel pracy został w pełni zrealizowany. Doktorantka wykazuje się bardzo dobrą znajomością literatury, również zagranicznej. Z powyższych względów tematykę pracy doktorskiej Pani mgr inż. Renaty Cichej - Szot należy uznać za bardzo aktualną i to nie tylko z polskiego punktu widzenia. Podkreślić należy, że praca ma również charakter aplikacyjny i że uzyskane rezultaty można zastosować w przemyśle (eksploatacji złóż węglowodorów, geosekwestracji CO_2, ochronie środowiska). Osiągnięte wyniki zasługują na obszerniejsze opublikowanie w

czasopismach branżowych i zaprezentowanie na konferencjach, najlepiej o randze międzynarodowej. Zawarte w recenzji uwagi krytyczne nie umniejszają w sposób znaczący wartości merytorycznej pracy doktorskiej. Są one wskazaniem do dokonania poprawek redakcyjnych, edytorskich oraz uzupełnienia o dodatkowe wyjaśnienia, które poprawią wartość naukową i dydaktyczną pracy. Rozprawa doktorska systematyzuje i poszerza wiedzę z zakresu metod ograniczania przepuszczalności skał, oraz niewątpliwie może być dalej rozwijana. Na podkreślenie zasługuje fakt, że doktorantka jest współautorką 3 patentów i 2 wzorów użytkowych.

W mojej ocenie opiniowana praca doktorska spełnia ustawowe kryteria (art.13, ust.1 ustawy z dnia 14 marca 2003r. o stopniach naukowych tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki, Dz. U. z 2003r., nr 65, poz. 595 z późn. zm.) oraz w art. 187 ustęp 2 ustawy „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce" z dnia 20 lipca 2018r. Dlatego stawiam wniosek do Rady Dyscypliny Inżynieria Środowiska, Górnictwo i Energetyka Politechniki Śląskiej w Gliwicach o przyjęcie rozprawy doktorskiej mgr inż. Renaty Cichej-Szot pt.: „Modyfikacja metody ograniczenia przepuszczalności skał z zastosowaniem cieczy na bazie krzemianu sodu" i dopuszczenie do dalszych etapów przewodu doktorskiego oraz o dopuszczenie do publicznej obrony.

Ponadto, ze względu na ponadprzeciętny sposób opracowania zagadnienia wnioskuję o wyróżnienie pracy doktorskiej Pani Renaty Cichej-Szot.

Prof. Ing. Petr Bujok, CSc.