

Kraków, 7 stycznia 2022 r.

dr hab. inż. Anna Sowizdzał, prof. AGH
Akademia Górniczo-Hutnicza
im. Stanisława Staszica w Krakowie
Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska
Katedra Surowców Energetycznych
e-mail: ansow@agh.edu.pl

RECENZJA

rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Renaty Cichej-Szot, pt.: „Modyfikacja metody ograniczania przepuszczalności skał z zastosowaniem cieczy na bazie krzemianu sodu”

Podstawa recenzji

Podstawą przygotowania niniejszej recenzji była uchwała Rady Dyscypliny Inżynieria Środowiska, Górnictwo i Energetyka Politechniki Śląskiej o powołaniu mnie na recenzenta rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Renaty Cichej-Szot, pt.: „Modyfikacja metody ograniczania przepuszczalności skał z zastosowaniem cieczy na bazie krzemianu sodu” (zgodnie z pismem RIE-BD/4/92/2021/2022 z dn. 9.11.2021 r.)

Omówienie pracy

Praca została napisana w języku polskim i składa się z 5 rozdziałów takich jak: Wprowadzenie, Cel pracy, Metodyka badań, Wyniki i dyskusja oraz Podsumowanie. Same nazwy tytułów są jedynie hasłowe, jednak każdy z tych rozdziałów, zawiera szereg szczegółowo zdefiniowanych podrozdziałów. Rozdziały pracy ułożone są logicznie i konsekwentnie. Właściwe rozdziały poprzedzone są indeksem stosowanych akronimów, spisem ważniejszych symboli, wykazem stosowanych symboli greckich oraz stosowanych jednostek. Zestawienia te są bardzo przydatne i zdecydowanie ułatwiają odbiór pracy. Pracę uzupełnia płyta z jej elektronicznym zapisem. Wydaje się, że wydruk pracy nie został zrealizowany bezpośrednio z załączonego pliku pdf, ponieważ układ stron w wersji drukowanej i elektronicznej nie jest tożsamy, różna jest także liczba stron tekstu (167 vs 177). Nie odnotowano jednak różnic w zawartości pracy, co wskazuje iż rozbieżności te wynikają prawdopodobnie z prac edycyjnych, czy też wielkości ustawionych do druku marginesów. W niniejszej recenzji wszelkie numery stron odnoszą się do wersji elektronicznej pracy.

Rozprawa zawiera 167 stron tekstu wraz z rysunkami, fotografiami i tabelami, których spis znajduje się bezpośrednio po spisie treści. Łącznie w pracy umieszczono 97 rysunków, z czego najwięcej, bo aż 58 znajduje się w rozdziale 4, przedstawiającym wyniki pracy. Praca zawiera 27 fotografii oraz 51 tabel. Pracę kończy bogaty spis literatury zawierający 236 pozycji.

W rozdziale 1 pracy doktorskiej Pani mgr inż. Renata Cicha-Szot, zamieściła czteroczęściowe wprowadzenie. Doktorantka zaprezentowała tematykę wykorzystania roztworów na bazie krzemianu sodu w górnictwie, zastosowania żeli krzemianowych w eksploatacji złóż węglowodorów, przedstawiła ciecze zabiegowe stosowane w celu odcinania dopływu wód złożowych oraz rozważania dotyczące zastosowania krzemianów w zabiegach modyfikacji własności filtracyjnych skał. Rozdział ten doskonale prezentuje dotychczasową wiedzę teoretyczną z zakresu podejmowanych przez Doktorantkę badań. Autorka wskazuje, że pomimo wielu dekad badań i doświadczeń w implementacji cieczy na bazie krzemianów sodu w różnych gałęziach przemysłu górnictwa, chemia i fizykochemia tych związków nie jest w dalszym ciągu wystarczająco poznana. Stan ten spowodowany jest brakiem jednoznacznego poglądu na skład molekularny oraz wciąż niewystarczającą wiedzą z zakresu chemii i fizykochemii wodnych roztworów krzemianów. Dowodzi to potrzeby realizacji dalszych badań w tym zakresie, w tym m.in. prac badawczych realizowanych przez Panią mgr inż. Renatę Cichą-Szot.

Celem zabiegów modyfikujących właściwości filtracyjne skał z wykorzystaniem cieczy na bazie krzemianu sodu, jest ograniczenie łączności hydraulicznej porów poprzez destabilizację roztworu koloidalnego zatłoczonego w pory skały. Autorka zwraca uwagę, że właściwość ta może być wykorzystana we wszystkich gałęziach górnictwa (otworowym, odkrywkowym, podziemnym) oraz geoinżynierii. Ze względu na duży odsetek złóż o znacznym stopniu szcerpania, największego potencjału wykorzystania cieczy na bazie krzemianu sodu upatruje w zabiegach intensyfikacji wydobycia węglowodorów, ale także w celu kontrolowania migracji płynów podczas geologicznej sekwestracji dwutlenku węgla i innych gazów kwaśnych. Pani mgr inż. Renata Cicha-Szot wskazuje na szeroki potencjał aplikacyjny modyfikowanych roztworów krzemianu sodu na potrzeby modyfikacji właściwości filtracyjnych warstw wodonośnych, co uzasadnia konieczność poszerzenia wiedzy w tym zakresie. Interesującym zagadnieniem, choć wydaje się, że na razie niezbadanym, jest ograniczanie własności filtracyjnych porowatych skał zbiornikowych celem wydłużenia czasu eksploatacji złoża wody geotermalnej po określonym czasie jego eksploatacji. Temat ten wymagałby nieco szerszego komentarza i zapewne mógłby być tematem kolejnej rozprawy doktorskiej czy pracy badawczej, zwłaszcza, że w warunkach polskich poszukujemy przede wszystkim metod zwiększających własności filtracyjne skał zbiornikowych czy metod poprawy chłonności złoża. Praca nie wskazuje konkretnych światowych przykładów realizacji zabiegów modyfikacji własności filtracyjnych skał zbiornikowych dla potrzeb geotermii (i ich efektów). Tabela 1.4 (interesująca dla czytelnika) pokazująca zastosowanie cieczy na bazie krzemianów sodu w zabiegach modyfikacji przepuszczalności skał zbiornikowych, nie pokazuje takich przykładów. Być może to właśnie jeden z nowych kierunków badawczych, o których wspomina Pani mgr inż. Renata Cicha-Szot. Niewątpliwym atutem całej pracy jest podkreślanie nowych potencjalnych zastosowań cieczy na bazie krzemianu sodu, które będą wymagały rozwiązań w najbliższym czasie.

Ważnym i pozytywnym aspektem jest zwrócenie przez Autorkę uwagi na konieczność eliminacji z użycia toksycznych cieczy iniekcyjnych i poszukiwanie przyjaznych dla środowiska rozwiązań. Doktorantka wskazuje problemy napotymane podczas stosowania cieczy zabiegowych w celu odcinania dopływu wód złożowych, wśród nich wskazując właśnie stosowanie toksycznych dla ludzi i środowiska środków sieciujących, przedstawia przewagę

żeli krzemianowych nad polimerami. Nie zapomina także o wskazaniu wad żeli krzemianowych.

Rozdział 1 zakończony jest syntetycznym podsumowaniem, w którym Autorka słusznie argumentuje celowość prowadzenia badań nad cieczami na bazie szkła wodnego.

Główny cel pracy zaprezentowany został w rozdziale 2 doktoratu i była nim modyfikacja metody ograniczenia przepuszczalności skał poprzez zastosowanie cieczy na bazie dostępnego na rynku krajowym krzemianu sodu oraz wyznaczenie przyjaznego dla środowiska modyfikatora, który w znaczącym stopniu poprawi właściwości wytrzymałościowe powstałego żelu krzemianowego, a tym samym efektywność prowadzonych zabiegów ograniczenia przepływu wody. W rozdziale tym przedstawiono aspekt poznawczy pracy oraz tezy sformułowane dla realizacji postawionych celów. Weryfikacja celu i tezy pracy znalazła się w rozdziale 5. Podsumowanie i wnioski, w którym Autorka skrupulatnie dowodzi słuszności postawionych tezy.

Metodyka badań laboratoryjnych przeprowadzonych w celu udowodnienia postawionych tezy została opisana w rozdziale 3. Badania te zostały zgrupowane w sześć logicznie ze sobą powiązanych etapów, obejmujących: wytypowanie substratu i przygotowanie bazowej cieczy zabiegowej, modyfikację cieczy zabiegowej aktywowanej kwasem, szczegółową charakterystykę struktury i morfologii wytypowanego żelu, ocenę możliwości wykorzystania zolu krzemianowego jako cieczy zabiegowej, analizę zmian przepuszczalności ośrodków porowatych pod wpływem cieczy na bazie szkła wodnego, aktywowanej kwasem nieorganicznym oraz ocenę możliwości wykorzystania modyfikowanego zolu krzemianowego w procesie karbokatalizy. Rozdział ten dokładnie opisuje proces zrealizowanych badań zmierzających do osiągnięcia celu pracy. Na uwagę zasługuje szerokie spektrum wykonanych prac badawczych, interesująco przedstawione na rysunku 3.1. Rysunki stanowią duży atut tego rozdziału, np. oprócz wcześniej wspomnianego rys.3.1, bardzo dobrze obrazujący schemat procedury przygotowania zolu krzemianowego przedstawiony na rys.3.4, ale także inne zawarte w tej części pracy opracowania graficzne wykonane przez Autorkę. Dobre graficzne przedstawienie urządzeń, próbek czy stosowanych metod zasługuje na uznanie.

Rozdział 4 zawiera wyniki przeprowadzonych prac laboratoryjnych. Do badań wytypowano 5 rodzajów szkła wodnego różniących się między sobą modułem krzemianowym, pH oraz gęstością. Łącznie przebadano 276 próbek roztworów. Liczba przeprowadzonych badań jest imponująca. Zaskakujące nieco jest umieszczenie w rozdziale 4.1.1. analizy wpływu cieczy na stan środowiska naturalnego metodą LCA, bez wcześniejszego opisu tego zagadnienia w rozdziale metodycznym 3 i bez wskazywania drogi prowadzącej do osiągnięcia wyników przedstawionych w tab.4.7. Aspekt środowiskowy wykorzystania cieczy modyfikujących jest poruszany w pracy kilkakrotnie, ale w różnych miejscach. Brakuje jednak syntetycznego wskazania aspektów środowiskowych ich stosowania, co mogłoby stanowić podstawę do opracowania interesującej publikacji w tym zakresie. Nasuwa się również pytanie jakie skutki środowiskowe przyniosłoby zastosowanie żelu w sektorze geotermii? W jaki sposób żel krzemianowy zmieniłby skład chemiczny wody geotermalnej wydobywanej na powierzchnię?

Szczególnie interesująca jest lektura podrozdziałów dotyczących modyfikacji szkła wodnego w celu poprawy parametrów wytrzymałościowych żelu, oceny skuteczności żelu w modyfikacji właściwości filtracyjnych skał czy oceny możliwości wykorzystania żeli

krzemianowych w procesie karbokatalizy krzemianu sodu i ograniczaniu niekontrolowanych wpływów CO₂. To innowacyjne badania eksperymentalne, które mogą przynieść wiele korzyści dla zastosowań przemysłowych. Na uznanie zasługuje szeroki zakres przeprowadzonych badań eksperymentalnych połączonych z symulacją procesów w warunkach zbliżonych do rzeczywistych. Uzyskanie przez Doktorantkę w wyniku przeprowadzonych badań, żeli o wysokiej skuteczności i dużej wytrzymałości jest niewątpliwym sukcesem zrealizowanej pracy doktorskiej. Na pochwałę zasługuje także wszechstronność prowadzonych badań. Dla realizacji postawionego celu pracy Doktorantka wykonała badania podstawowe mające na celu opis struktury oraz morfologii powstałego żelu oraz jego parametrów wytrzymałościowych, takie jak badania kinetyki przejścia zol-żel, analiza DMA, jakościowa rentgenowska analiza fazowa, badania spektroskopowe, badania morfologii powierzchni żelu oraz badania petrograficzne. Istotną część pracy stanowiły również badania stosowane i prace rozwojowe, celem których była ocena możliwości zastosowania modyfikowanego zolu jako cieczy zabiegowej. Prace te obejmowały zarówno symulację zmian parametrów reologicznych cieczy podczas tłoczenia jak i badania przepływu płynów przez próbki skalne. Doktorantka nie skupia się tylko na jednym możliwym zastosowaniu żeli krzemianowych, analizuje zarówno parametry cieczy zabiegowej, jak i skały, do której ma nastąpić iniekcja, wskazuje skuteczność proponowanych rozwiązań, ale także ryzyko związane z ich stosowaniem. Wyniki przedstawione w pracy wskazują na obiecującą perspektywę szerokiego wykorzystania metody ograniczania przepuszczalności skał wodnym roztworem krzemianu sodu w różnych zastosowaniach.

Imponujący jest spis literatury, bogato cytowanej w tekście. To ponad 230 pozycji literatury krajowej i międzynarodowej. Odniesienie do wcześniejszych prac Autorki dowodzi, że tematyka rozprawy doktorskiej jest poruszana przez nią już od wielu lat. W moim przekonaniu, niniejsza praca dowodzi dobrego przygotowania i posiadania warsztatu badawczego przez jej Autorkę.

Za najslabszy punkt pracy uważam jej streszczenie - nie oddaje ono w pełni zakresu pracy włożonej w przygotowanie niniejszej rozprawy doktorskiej, a powinno być jej wizytówką. Sugeruje się jego modyfikację przed publikacją, tak aby lepiej pokazać zakres zrealizowanych badań. W części wprowadzającej zdecydowanie brakuje opisu procesu przejścia zol-żelu przy jego pierwszym użyciu (schemat przejścia zol-żel opisano dopiero w rozdziale 3, pomimo stosowania tego nazewnictwa wcześniej).

Uwagi do grafiki:

- rys.1.1 (str.4) – wydaje się, że zarówno rysunek jak i jego podpis nie są do końca właściwie przygotowane. Zapewne chodziło o schematyczne przedstawienie opisanych w tekście „ścieżek preferencyjnych” dla zatłaczanej wody. Rysunek nie posiada legendy. Nie ma także odniesienia do żadnego źródła, zatem należy przypuszczać, że Pani mgr inż. Renata Cicha-Szot jest jego Autorką, sugeruje się dopracowanie tej grafiki, tak, aby była ona jasna i zrozumiała,
- rysunki 1.12 i 1.13 powinny zostać przedstawione w odwrotnej kolejności, co byłoby zgodne z kolejnością powołania w tekście.

Drobne uwagi o charakterze edytorskim:

- str. 1 – rozpuszczalności - rozpuszczalność,

- w pracy pojawiają się zdania pisane z małej litery – np. str. 8 – w wymienionych przypadkach, str. 10 - w opisanym powyżej i in., str.61 - w pracy,
- str. 147 - n.p zamiast np.,
- str. 150 - 60% . ,
- w sporadycznych przypadkach odnotowano błędy interpunkcyjne, które powinny zostać wyeliminowane przed drukiem.

Zgodność rozprawy doktorskiej z Ustawą

Ustawa Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (tekst jednolity Dz. U. z 16 marca 2021r., poz. 478) w artykule 187 określa następujące wymagania co do rozprawy doktorskiej:

1. *Rozprawa doktorska prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną kandydata w dyscyplinie albo dyscyplinach oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej lub artystycznej.*

Stwierdzam, że Pani mgr inż. Renata Cicha-Szot posiada szeroką wiedzę teoretyczną w dyscyplinie Inżynieria Środowiska, Górnictwo i Energetyka, a swoją rozprawą doktorską udowodniła umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej.

2. *Przedmiotem rozprawy doktorskiej jest oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, oryginalne rozwiązanie w zakresie zastosowania wyników własnych badań naukowych w sferze gospodarczej lub społecznej albo oryginalne dokonanie artystyczne.*

Pani mgr inż. Renata Cicha-Szot przedstawiła w swojej rozprawie doktorskiej oryginalne rozwiązanie problemu naukowego jakim była modyfikacja metody ograniczenia przepuszczalności skał poprzez zastosowanie cieczy na bazie dostępnego na rynku krajowym krzemianu sodu oraz wyznaczenie przyjaznego dla środowiska modyfikatora. Wyniki wykonanych przez Doktorantkę oryginalnych badań eksperymentalnych wykazały możliwość przeprowadzenia zabiegu ograniczenia przepuszczalności skał za pomocą cieczy przygotowanej na bazie szkieł wodnych. Ponadto podczas realizacji rozprawy doktorskiej Doktorantka uzyskała i skutecznie wykorzystała także kilka oryginalnych osiągnięć, które poddano komercjalizacji (wzory użytkowe i patenty).

3. *Rozprawę doktorską może stanowić praca pisemna, w tym monografia naukowa, zbiór opublikowanych i powiązanych tematycznie artykułów naukowych, praca projektowa, konstrukcyjna, technologiczna, wdrożeniowa lub artystyczna, a także samodzielna i wyodrębniona część pracy zbiorowej.*
4. *Do rozprawy doktorskiej dołącza się streszczenie w języku angielskim, a do rozprawy doktorskiej przygotowanej w języku obcym również streszczenie w języku polskim.*

Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Renaty Cichej-Szot to praca pisemna, monografia naukowa, zawierająca streszczenie w języku polskim i angielskim.

Podsumowanie

Recenzowana rozprawa doktorska Pani mgr inż. Renaty Cichej-Szot stanowi oryginalne dzieło naukowe o wysokim potencjale użytkowym.

Przyjęte w pracy tezy zostały zweryfikowane i potwierdzone eksperymentalnie, a cel pracy został w pełni zrealizowany. Widoczny jest znaczny nakład pracy Doktorantki dla osiągnięcia założonego celu, przejawiający się szerokim spektrum badań wykonanych podczas realizacji niniejszej rozprawy doktorskiej, a następnie analizą wyników tych badań. Wyniki wykonanych badań doświadczalnych Pani mgr inż. Renata Cicha-Szot odnosi do prac literaturowych, także do danych eksperymentalnych przedstawionych w literaturze, które są licznie cytowane w tekście, co świadczy o posiadaniu szerokiej wiedzy teoretycznej w tym zakresie. Na szczególne uznanie zasługuje dotychczasowa komercjalizacja wyników realizacji prowadzonych prac badawczych, przejawiająca się uzyskaniem przez Doktorantkę patentów i wzorów użytkowych. Wskazanie w rozprawie doktorskiej kierunków dalszych badań, a zwłaszcza ostatecznie zdanie pracy stwierdzające, że stanowi ona zaledwie wstęp i przyczynek do rozwijania technologii i kompozycji cieczy zabiegowej z dostępnych na krajowym rynku, konkurencyjnych cenowo substratów świadczy o doskonałym przygotowaniu Autorki do prowadzenia dalszych prac badawczych.

W mojej ocenie, przedłożona przez Panią mgr inż. Renatę Cichą-Szot rozprawa doktorska jest bardzo dobrym przykładem prawidłowo zaplanowanych i zrealizowanych badań.

Wnioski końcowe

Stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr inż. Renaty Cichej-Szot, pt.: „Modyfikacja metody ograniczania przepuszczalności skał z zastosowaniem cieczy na bazie krzemianu sodu” spełnia wymagania ustawowe i wnoszę o dopuszczenie do dalszych czynności przewodu doktorskiego.

Anne Szwed