

Prof. dr hab. inż. Andrzej Sobkowiak
Wydział Chemiczny
Politechniki Rzeszowskiej

Rzeszów, dnia 17 października 2019 r.

Recenzja pracy doktorskiej mgr inż. Klaudii Wilk zatytułowanej „Ocena oddziaływania energetyzowanych płynów szczelinujących na skały zbiornikowe złóż węglowodorów”

Recenzowana praca została przedstawiona Radzie Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej w celu nadania mgr inż. Klaudii Wilk stopnia doktora nauk technicznych w zakresie technologii chemicznej (obecnie stopnia doktora nauk inżynieryjno-technicznych w zakresie inżynierii chemicznej). Promotorami pracy byli profesorowie Politechniki Śląskiej: dr hab. inż. Piotr Dydo i dr hab. inż. Krzysztof Labus. Badania opisane w niniejszej rozprawie zostały wykonane głównie w miejscu pracy Doktorantki – Instytucie Nafty i Gazu – Państwowym Instytucie Badawczym w Krakowie. Celem pracy było dobranie składu energetyzowanych płynów szczelinujących, które przy zachowaniu odpowiednich parametrów eksploatacyjnych, wykazywałyby możliwie niewielki wpływ na środowisko, w przypadku eksploatacji polskich złóż występujących w pokładach czerwonego spągowca i piaskowca karpackiego.

Szczelinowanie hydrauliczne, jako metoda zwiększająca wydajność odwiertu, stosowana jest do zwiększenia efektywności wydobywania gazu ziemnego, ropy naftowej czy wód geotermalnych. Ze względu na rosnące wymagania w zakresie ochrony środowiska, dokładna znajomość wpływu składników płynów szczelinujących na ich właściwości oraz na charakter ich oddziaływań z materiałem skalnym złoża jest bardzo ważnym zagadnieniem. Biorąc powyższe pod uwagę można stwierdzić, że podjęty temat rozprawy doktorskiej jest atrakcyjny pod względem poznawczym i stwarza potencjalną możliwość praktycznego wykorzystania uzyskanych wyników.

Praca posiada układ typowy dla rozpraw doktorskich. W części literaturowej Doktorantka omówiła podstawy procesu szczelinowania hydraulicznego przedstawiając różne technologie tego procesu stosowane w Polsce i na świecie. Poruszyła również zagadnienia doboru płynów do szczelinowania oraz ich

oddziaływania ze skałami złożowymi. Jest to dobry materiał referencyjny stanowiący wprowadzenie do przedstawionych w dalszej części pracy wyników badań i ich dyskusji. W tym miejscu pozwolę sobie na uwagę dotyczącą sposobu cytowania literatury. Otóż w znakomitej większości publikacji z obszaru chemii, technologii chemicznej i inżynierii chemicznej, oznacza się pozycje literaturowe numerami, w miarę pojawiania się w tekście, a nie za pomocą nazwiska pierwszego autora i roku publikacji. Jest to uwaga formalna wynikająca z przyzwyczajenia recenzenta. Budzi natomiast moje wątpliwości umieszczenie w części literaturowej podrozdziału 1.5 zatytułowanego „Przegląd i skład chemiczny stosowanych dodatków do płynów szczelinujących”. Treść pierwszego akapitu tego podrozdziału sugeruje, że omówione zostaną jedynie substancje stosowane później w badaniach. A więc podrozdział ten powinien być umieszczony w części doświadczalnej rozprawy. Autorka omówiła w nim stosowane w prezentowanych badaniach, oznaczone symbolami podanymi w nawiasach:

- biocydy (A-1 do A-3),
- nanoemulsje, związki powierzchniowo czynne (M-1, M-2, R-1),
- środki pianotwórcze, spieniacze (P-1 do P-5),
- inhibitory wytrącania osadów nieorganicznych (S-1 i S-2),
- inhibitory pęcznienia materiałów ilastych (C-1 do C-11),
- środki obniżające opory przepływu, polimery syntetyczne (F-1),
- środki obniżające opory przepływu, polimery naturalne (W-1 do W-3).

Przedstawienie tych składników z powodów mi nieznanych (czyżby chodziło o ochronę patentową) jest nieprecyzyjne. Doktorantka stosuje własne oznaczenia tych składników, nie podając producenta i nazwy stosowanej przez producenta. Omawia fizykochemiczne właściwości tych materiałów, czasem wymieniając ich główne składniki. Publikowanie wyników badań naukowych powinno pozwalać na ich weryfikację, a więc stosowane odczynniki czy materiały powinny być jednoznacznie opisane, w tym przypadku podany producent i nazwa produktu.

Część doświadczalną pracy otwiera rozdział w wyczerpujący sposób opisujący metodykę doboru materiałów skalnych do badań, czerwonego spągowca i piaskowca karpackiego oraz ich właściwości fizykochemicznych. Następnie obszerny fragment tego rozdziału przedstawia stosowane techniki pomiarowe pozwalające na określanie wybranych właściwości fizykochemicznych badanych cieczy, niezbędnych do określenia ich przydatności jako płynów szczelinujących oraz określenia ich oddziaływania z materiałem skalnym, a także morfologię i skład materiału skalnego. Ten fragment pracy napisany jest poprawnie, sugerowałbym

jedynie nadanie numeracji poszczególnym podrozdziałom i umieszczenie ich w spisie treści, co ułatwiłoby łatwe odniesienie do stosowanych metod, szczególnie przy lekturze dalszej części pracy.

Bardzo obszerna, kolejna część pracy poświęcona jest przedstawieniu wyników pomiarów i ich analizie. Pierwszy etap badań dotyczył oceny kompatybilności poszczególnych składników w mieszaninie. Oceny dokonano na podstawie wizualnej obserwacji roztworu po dodawaniu kolejnych składników oraz pomiarów lepkości dynamicznej mieszanin polimerów syntetycznych z biocydami w 80 °C (przewidywanej temperaturze złoża) i 23 °C, dla różnych wartości szybkości ścinania. W oparciu o wizualną ocenę homogeniczności uzyskanych mieszanin jak i wykazywaną przez nie stałą wartości lepkości w czasie, wyeliminowane zostały składniki niespełniające powyższych kryteriów. Przedstawione w kolejnym podrozdziale (4.2) wyniki badań miały na celu dobór rodzaju i stężenia polimeru, jako składnika płynu szczelinującego. Na początku zostały przedstawione wyniki badań lepkości płynu szczelinującego w obecności wybranych biocydów, w zależności od czasu od momentu dodania polimeru. Ocenianym kryterium był czas potrzebny do uzyskania maksymalnej lepkości nazywany czasem hydratacji. Wyniki zostały przedstawione zarówno w postaci tabelarycznej jak i w postaci wykresów, co było stosowane również w dalszej części pracy. Niestety na rys. 4.2.1 i 4.2.2 nie oznaczono jakie polimery, a na rys. 4.2.3 jakie biocydy, reprezentują poszczególne kolory punktów.

W drugim etapie tych badań oprócz polimeru i biocydu składnikiem roztworu był również środek pianotwórczy (P-1), a badania lepkości prowadzono w płynie niespionym i spionym (energetyzowanym). Wyniki zostały przedstawione w postaci tabel i wykresów zbiorczych. Niestety muszę skrytykować dobór kolorów na wykresach dla płynów niespionych i spionych poszczególnych serii pomiarowych. Są one bardzo podobne, co utrudnia śledzenie prezentowanych rezultatów badań. Przedstawione w tym rozdziale wyniki pozwoliły na selekcję materiałów polimerowych przeznaczonych do dalszych badań.

W następnym krótkim podrozdziale (4.3) zbadany został wpływ środków pianotwórczych na właściwości spionych płynów szczelinujących. Przyjętymi kryteriami były wizualna ocena trwałości piany w czasie oraz analiza zmian lepkości płynu w funkcji temperatury, co umożliwiło na wyselekcjonowanie do dalszych

badania środka pianotwórczego P-1, jako dającego najbardziej trwałą pianę i najmniejsze obniżenie lepkości.

Przedstawione w kolejnych podrozdziałach (4.4 – 4.6) wyniki badań nasiąkliwości kapilarnej czerwonego spągowca i piaskowca karpackiego pozwoliły ocenić przydatność inhibitorów pęcznienia; badania lepkości płynu i liczby bakterii w czasie w obecności biocydów zdecydowały o wyborze rodzaju biocydu, a wyniki badań napięcia powierzchniowego i kąta zwilżania płynu w obecności związków powierzchniowo czynnych wyselekcjonowały środek o najlepszych właściwościach.

Na podstawie przedstawionych w rozdziale 4 wyników badań, zaproponowane zostały składy czterech płynów szczelinujących, których właściwości wydawały się spełniać oczekiwania eksploatacyjne. Płyny te, zarówno w formie niespionionej jak i spionionej poddano badaniom reologicznym, których wyniki opisano w podrozdziale 5.1. Prezentowana jest duża liczba ważnych z eksploatacyjnego punktu widzenia wyników. Niestety, w ich prezentowaniu widzę pewne niekonsekwencje. Na początku rozdziału 5.1 (str. 118) Autorka stwierdza, że stosowana była pętla pomiarowa dla szybkości ścinania 50, 100, 200, 300, 200, 100, 50 s⁻¹. W tabelach pokazane są wartości lepkości dla szybkości ścinania 40, 100 i 170 s⁻¹, natomiast na wykresach szybkość ścinania prezentowana jest w sekwencji: 40, 100, 200, 300, 200, 40 s⁻¹. W dalszej części pracy (podrozdziały 5.2 i 5.3) Doktorantka oszacowała jakość powstającej piany płynów energetyzowanych na podstawie wartości czasu połowicznego zaniku piany oraz rozkładu wielkości pęcherzyków gazu (azotu) w wytworzonej pianie. Ta część pracy opisana jest w sposób zrozumiały, wydaje się jednak, że ostatni akapit rozdziału 5.3 na str. 131 powinien się znaleźć na początku tego rozdziału.

Ostatni rozdział (6) części eksperymentalnej pracy przedstawia wyniki badań oddziaływania wyselekcjonowanych płynów szczelinujących na badane skały czerwonego spągowca i piaskowca karpackiego. Dla badanych płynów szczelinujących (niespionionych i spionionych) zostały wyznaczone parametry filtracji (współczynnik kontroli filtracji oraz spurt loss, który określa szybkość tworzenia się placka filtracyjnego). Ponownie dopatrzyłem się w treści pracy pewnych niekonsekwencji. Do wyznaczenia powyższych parametrów konieczne jest określenie zależności objętości filtratu w funkcji pierwiastka kwadratowego z czasu. Autorka pisze na str. 133 pracy, że objętość filtratu mierzono po 1, 4, 9, 16, 25, 36 i 49 minutach, natomiast wykresy przedstawiane na rysunkach 6.1.2 – 6.1.5 (str. 134 i 135)

nie obejmują wyników pomiarów po 1 i 4 min. Nie znalazłem żadnego komentarza na ten temat. W dalszej części zostały przedstawione wyniki badań współczynników przepuszczalności i porowatości dla wybranych skał złożowych przed i po przetłoczeniu przez skałę odpowiedniej objętości płynu szczelinującego. Przepuszczenie przez skałę płynu miało na celu uszkodzenie przestrzeni porowatej skały i wytworzenie placka filtracyjnego na jej powierzchni. Przeprowadzone eksperymenty dostarczyły próbek skał użytych w badaniach mikroskopowych. Omówione w tym rozdziale wyniki badań pozwalają na oszacowanie wzajemnych oddziaływań płynów szczelinujących i skał złożowych. Autorka zdaje sobie jednak sprawę z faktu, że w przypadku prowadzenia procesu szczelinowania złoża czas oddziaływania będzie wielokrotnie dłuższy niż w warunkach laboratoryjnych i efekty utraty przepuszczalności mogą być większe od tych oznaczonych w warunkach laboratoryjnych.

Kolejny podrozdział (6.3) przedstawia wyniki badań obrazowania powierzchni badanych materiałów skalnych za pomocą mikroskopii optycznej oraz powierzchni i przekrojów poprzecznych przy zastosowaniu mikroskopii elektronowej oraz badań mikroskopowych w świetle UV, łącznie z interpretacją uzyskanych obrazów. Przedstawione są również wyniki analizy ilościowej składu mineralnego próbek skalnych za pomocą metody XRD. Jest to obszerny rozdział, szczegółowo omawiający obserwowane zmiany zachodzące w materiale złoża po kontakcie z badanymi płynami szczelinującymi, łącznie z analizą pozostałości polimeru.

Pracę zamyka rozdział stanowiący podsumowanie uzyskanych wyników i wnioski. W rozdziale tym Autorka szczegółowo omawia obserwowane wpływy poszczególnych składników na właściwości płynów szczelinujących i omawia możliwości ich zastosowania w warunkach złóż eksploatowanych w Polsce.

Jestem pod wrażeniem kompleksowego podejścia do problemu badawczego i ogromnej ilości zebranych wyników. Przedstawione powyżej uwagi nie obniżają moim zdaniem wartości merytorycznej pracy, a mogą być przydatne w dalszej działalności naukowej Doktorantki. Doceniam zebrany materiał doświadczalny, który rozszerza wiedzę w obszarze oddziaływania płynów szczelinujących niespionionych i spionionych (energetyzowanych) z typowymi skałami obecnymi w złożach występujących na terenie Polski. Uważam, że przyjęta metodyka badań jest poprawna i otrzymane wyniki są prawidłowo zinterpretowane. Należy również

podkreślić, że wyniki badań zawarte w rozprawie zostały opublikowane w 9 pracach, w tym w dwóch czasopismach o zasięgu międzynarodowym. Moim zdaniem, recenzowana rozprawa doktorska spełnia zwyczajowe i ustawowe wymagania. Wnoszę więc do Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie p. mgr inż. Klaudii Wilk do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Agnieszka Sobolewska