

prof. dr hab. inż. Jerzy Lis
członek korespondent PAN
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH

Kraków 31.10.2019

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Joanny Szymańskiej pt.

“OTRZYMYWANIE I BADANIA LEKKICH PROPPANTÓW CERAMICZNYCH PRZERZNACZONYCH DO EFEKTYWNEGO WYDOBYCIA GAZU Z FORMACJI ŁUPKOWYCH”

1. Wprowadzenie

Inżynieria materiałowa wiąże budowę tworzywa, jego właściwości i technologię otrzymywania w jedną spójną ideę badawczą. Tego rodzaju podejście do badań nad materiałami ukształtowało się w latach sześćdziesiątych, aby zoptymalizować działania poznawcze i wytwórcze nad nowymi tworzywami. Pomimo upływu lat idea inżynierii materiałowej nie straciła na aktualności, wprost przeciwnie jest rozwijana i wzbogacana o nowe elementy, jak np. ekonomia czy ekologia.

Prace naukowe w dziedzinie inżynierii materiałowej powinny prezentować pewien charakterystyczny sposób myślenia. Tezą pracy mającej na celu uzyskanie stopnia naukowego w tej dziedzinie powinno być opracowanie nowego tworzywa dla danego zastosowania. Postępując tym duchu, punktem wyjścia pracy winno być stwierdzenie potrzeby wytworzenia materiału o nowym, odpowiednim zespole cech a kolejnymi etapami: zaplanowanie jego budowy, właściwości i procesu otrzymywania, realizacja eksperymentalna tego planu oraz weryfikacja cech nowego materiału. Niewiele jest prac realizujących tak kompleksowy program, przeważnie rozwiązuje się różne zadania cząstkowe.

Pracą w pełni realizującą taki schemat jest przedstawiona w formie rozprawy doktorskiej praca naukowa Pani mgr inż. Joanny Szymańskiej wykonana pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Jarosław Mizery oraz jako promotora pomocniczego dr inż. Pawła Wiśniewskiego i poddana obecnie procedurze uzyskania stopnia naukowego na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej. Muszę stwierdzić, że rozprawę tę przyjąłem do recenzji i analizowałem z dużym zainteresowaniem. Jest w niej bowiem wiele elementów, które sprawiają, że działając w zakresie inżynierii materiałowej zwłaszcza specjalizując się w technologii tworzyw ceramicznych, można odczuwać satysfakcję, że idea inżynierii materiałowej w najnowocześniejszym wydaniu potwierdza się w interesującej pracy badawczej.

Charakter pracy był bardzo aktualny w momencie rozpoczęcia pracy w latach 2010 tych i jest nadal perspektywiczny w wielu aspektach. Badania przedstawione w rozprawie dotyczą technologii wydobycia gazu ze złóż łupkowych. Problem ten był kilka lat temu nie tylko tematem numer jeden w

polityce i mediach w Polsce a także przedmiotem intensywnych prac badawczych i technologicznych. Chociaż okazało się, że polskie złoża gazu łupkowego obecnie nie są opłacalne dla wydobycia, jednak stanowią nadal bogactwo energetyczne kraju i mogą być przedmiotem wydobycia w przyszłości. Są one eksploatowane w wielu krajach i stąd technologie ich wydobycia są nadal rozwijane.

Istotnym elementem tych technologii są proppanty, proszki zatłaczane do złoża gazu w procesie szczelinowania hydraulicznego zapobiegające zamykaniu się szczelin skalnych i umożliwiające wydobywanie się gazu. Najnowszymi rozwiązaniami są proppanty ceramiczne, które były przedmiotem niniejszej pracy doktorskiej. Część badawcza praca została wykonana w ramach projektu „Produkcja i badania ultralekkich proppantów ceramicznych przeznaczonych do efektywnego wydobycia gazu łupkowego” w ramach programu „Młodzi innowacyjni dla PGNIG”, co jeszcze bardziej podkreśla aplikacyjny charakter pracy.

2. Ogólna charakterystyka, układ i tytuł rozprawy

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska jest obszerna, obejmuje 197 stron w tym zawarte rysunki fotografie i tabele, zestaw piśmiennictwa z 286 pozycjami, zestaw 19 publikacji własnych Autorki i 3 załączniki. Została ona wydana w serii monografii doktorskich Politechniki Warszawskiej przez Wydział Inżynierii Materiałowej PW. Rozprawa została zredagowana generalnie w tradycyjnej formie, chociaż brak jest typowego w pracach doktorskich wyraźnego podziału na część literaturową i doświadczalną. Tytuł pracy w pełni koreluje z założonym celem pracy i przedstawioną treścią.

3. Merytoryczna charakterystyka i ocena rozdziałów pracy

3.1. Część literaturowa (Rozdziały 1-4)

Na początku rozprawy, we „Wprowadzeniu” Autorka przedstawia problematykę bilansu energetycznego świata i zwraca uwagę na rosnące znaczenie gazu ziemnego. W kolejnych rozdziałach wchodzących w skład tej części pracy omawiane są wiadomości z zakresu: występowania gazu ziemnego na kuli ziemskiej, rozmieszczenie jego produkcji, nowych możliwości pozyskiwania gazu niekonwencjonalnego w tym z formacji łupkowych, historii odkrycia i wydobycia gazu łupkowego, prognoz gazu łupkowego w Polsce i stanu jego poszukiwań w momencie pisania pracy oraz specyfiki technologii wydobycia gazu łupkowego a zwłaszcza etapu szczelinowania.

W kolejny rozdział poświęcony został materiałom podsadzkowym – proppantom. Celowość stosowania proppantów dla utrzymania przepuszczalności udostępnionego po szczelinowaniu złoża gazu łupkowego jest bardzo oryginalnym zabiegiem technologicznym a teoria i praktyka wykazała, że najbardziej skuteczne są tu specjalnie preparowane proppanty ceramiczne. W analizie dostępnych źródeł literaturowych, Autorka w sposób zwięzły opisała celowość stosowania proppantów,

podstawowe cechy proppantów naturalnych i syntetycznych, warunki ich eksploatacji a także rynek proppantów na świecie.

Rozwijając temat proppantów ceramicznych, następny rozdział został poświęcony surowcom ilastym przeznaczonym do produkcji tych wyrobów. Kolejno scharakteryzowano minerały ilaste tj. surowce z grupy kaolinitu, gliny oraz boksyty. Charakterystyki te są ujęte w sposób właściwy. Ciekawy jest zwłaszcza opis haloizytu – unikatowego krajowego surowca ilastego występującego m.in. w postaci nanorurek. Ta część pracy kończy się podsumowaniem.

Sumarycznie tę część pracy należy ocenić wysoko. Całość zagadnień podstawowych związanych z przedmiotem pracy została przedstawiona syntetycznie ale wyczerpująco. Język opracowania jest jasny i poprawny a błędy nieliczne. Dokumentacja graficzna również nie budzi zastrzeżeń. Na wyróżnienie zasługuje bogata bibliografia na której oparto opracowanie.

Recenzent ma tu dwie uwagi krytyczne. Można zauważyć, że akapit dotyczący rozkładów naprężeń w złożu proppantów w szczelinie wymaga doprecyzowania, co zostało przedstawione w uwagach szczegółowych. Nasuwa się jednak także druga uwaga, że w części literaturowej brak jest opisu przemian boksytów i surowców ilastych w toku wypalania. Są to dane powszechnie znane w literaturze i w technologiach ceramicznych a ważne w kontekście tematu pracy. Analiza taka mogłaby pomóc w planowania eksperymentów a także interpretacji wyników.

Recenzent uważa ponadto, że materiał dotyczący gazu łupkowego i proppantów, po odpowiednim rozszerzeniu i dopracowaniu, mógłby być wydany w formie interesującej publikacji popularnonaukowej do szerokiego rozpowszechnienia.

3.2. Część eksperymentalna (rozdziały 5 - 15)

3.2.1. Teza i cel pracy

Na wstępie części eksperymentalnej przedstawiono tezę i cel pracy. Tezą według Autorki jest stwierdzenie, że „otrzymanie proppantów z surowców ilastych umożliwi uzyskanie materiałów o wysokiej wytrzymałości na ściskanie, odporności na dezintegrację w środowisku kwasowym oraz korzystnej porowatości, zwiększających efektywność wydobycia gazu ze złóż niekonwencjonalnych w procesie szczelinowania”. Natomiast celem badawczym było określenie wpływu minerałów ilastych na wymienione właściwości finalnych proppantów. W pracy Autorka założyła zbadanie jako surowców technologicznych 13 różnych minerałów produkcji krajowej. Analizując założenia tezy i celu pracy należy stwierdzić, że są one poprawne. Zakładają wytworzenie nowego materiału o założonych właściwościach wynikających z zastosowania tworzywa a więc w pełni mieszczą się w klasycznym kanonie inżynierii materiałowej. Zarówno proponowane surowce jak i produkt miał być oryginalny w nowo opracowanej technologii. Chociaż, jak już wspomniano, prace nad wydobyciem gazu łupkowego w Polsce zostały mocno ograniczone, technologie wytwarzania lekkich proppantów są nadal atrakcyjne np. ze względów eksportowych.

Założone teza i cel pracy mają więc charakter nowości zarówno naukowej jak i technologicznej co nie zawsze jest realizowane w pracach doktorskich, zresztą nie jest to wymagane ustawowo. Na

podkreślenie zasługuje także aplikacyjne aspekt celu, co także jest niezbędne w pracach w dziedzinie nauk technicznych.

3.2.2. Badane materiały

Kolejne rozdziały części eksperymentalnej zawierają raport prac własnych w których Doktorantka przedstawiła kolejno: opis stosowanych surowców, metodykę badań, procedury eksperymentalne, wyniki pomiarów właściwości otrzymanych tworzyw wraz z analizą wyników.

Spis stosowanych surowców zawiera Tabela 6. W tabeli ujęto 13 surowców wśród nich kaoliny, gliny i boksyty. Nazwy surowców zostały zakodowane przez dostawcę firmę *Baltic Ceramics S.A.*, co nie powinno występować w opisach prac naukowych (patrz komentarz zawarty w Rozdziale 5). Ponadto należy też zwrócić uwagę, że boksyty nie są surowcami ilastymi i ponadto nie występują w Polsce w ilościach przemysłowych, były więc na pewno surowcami importowanymi. Bardzo ciekawym i innowacyjnym zastosowanym surowcem jest haloizyt wydobywany w kraju w kopalni Dunino. W technologii granulatów istotną rolę pełnią spoiwa zapewniając na etapie granulacji odpowiednią wytrzymałość półproduktu. W pracy stosowano w tej roli poliuretany oraz dekstrynę, co zostało właściwie opisane w dokumentacji.

3.2.3. Metodyka badań

Analiza stosowanych w pracy technik badawczych wskazuje, że Autorka posiada głęboką wiedzę na temat nowoczesnych metod badań materiałów i doświadczenie w ich stosowaniu. Imponuje także ilość stosowanych metod i ich różnorodność od metod normowych po najnowocześniejsze metody analityczne. W tej części dokumentacji opisano więc warunki badań kolejno: morfologii surowców przy użyciu SEM, składu chemicznego metodą EDS, składu chemicznego metodą fluorescencji Rtg, składu fazowego metodą XRD, rozkładu wielkości cząstek surowców metodą laserową, powierzchni właściwej BET, stabilności termicznej metodą TG, ubytku masy przy spiekaniu, gęstości rzeczywistej piknometrią helową, gęstości nasypowej, wielkości granulatów metodą analizy sitowej, sferyczności i krągłości granul mikroskopią sferyczną, rozkładu wielkości porów porozymetrią rtęciową, przestrzennego osadzenia proppantów metodą mikrotomografii komputerowej, odporności na ściskanie granul, poziomu zmętnienia w wodzie i rozpuszczalności proppantów w kwasie. W sumie można się doliczyć 17 stosowanych technik co imponuje.

3.2.4. Wyniki badań surowców oraz spoiw

Od Rozdziału 9.1 rozpoczyna się prezentacja otrzymanych wyników. W tym rozdziale opisano wyniki badań stosowanych surowców przy użyciu stosowanych technik. Zastosowane metodyki badań były prawidłowe, uzyskane wyniki w pełni wiarygodne i reprezentatywne a wyciągnięte wnioski odpowiednie i przydatne dla planowania kolejnych etapów badań. Badania wykazały dużą różnorodność materiałów pod względem budowy i właściwości. Zestawiając te dane w Tabeli 12

Autorka wybrała te surowce, które posiadały najlepsze cechy do kolejnych etapów otrzymywania propanatów.

3.2.5. Opracowanie parametrów granulacji mechanicznej, dobór surowców do granulacji mechanicznej i opracowanie parametrów spiekania surowych propanatów

Według recenzenta jest to najbardziej wartościowa część pracy doświadczalnej. W tych trzech rozdziałach podano procedurę eksperymentalną prowadzącą kolejno do otrzymania surowego granulatu ceramicznego w kształcie i formie odpowiednich do otrzymania propanatów oraz ich finalnego spiekanie. W pracy zastosowano technikę bezciśnieniowej granulacji mechanicznej w urządzeniu EL 01 renomowanej firmy Eirich. Jest to technika bardzo rozwojowa i posiadająca wiele zalet w porównaniu do powszechnie stosowanego w przemyśle suszenia rozpyłowego.

Opisane podstawy teoretyczne i technologiczne procesu granulowania mechanicznego stanowią dobrą podstawę do przeprowadzonych eksperymentów otrzymywania surowego granulatu. Bardzo interesujący jest opis postępowania prowadzącego do opracowania odpowiednich mieszanek surowców do granulacji. W pracy sprawdzono 9 mieszanek zawierających w składzie 60% różnych boksytów oraz dopełniające składy krajowe surowce ilaste. W dwu składach stosowano dodatek haloizytu a we wszystkich przetestowano skuteczność dodatku odpowiednich spoiw. Stosowano metodę optymalizacji eksperymentalnej eliminując wyniki niekorzystne i dobierając kolejno warunki pozwalające na poprawę parametrów wyrobu. W wyniku kolejnych przybliżeń wybrano najlepsze składy surowcowe i określono parametry procesu granulowania. Najlepsze wybrane mieszanki składały się boksytu kalcynowanego o najwyższym udziale korundu, kaolinu i gliny oraz dodatku haloizytu, wybranym spoiwem była natomiast dekstryna. Optymalizując parametry granulacji jak: czasy homogenizacji i granulacji, ilość i sposób podawania wody oraz szybkość obrotów misy określono optymalne warunki w których otrzymano partie granulatów do spiekania.

W kolejnym etapie doświadczalnej części pracy wyznaczono optymalne warunki spiekania. Recenzent z przyjemnością zapoznał się z tym rozdziałem pracy świadczącym o bardzo dobrym opanowaniu przez Doktorantkę techniki spiekania w warunkach laboratoryjnych. Prawidłowy dobór parametrów spiekania w tym zwłaszcza krzywej temperaturowej obejmującej szybkości wzrostu temperatury w odpowiednich etapach oraz czasy i temperatury spiekania umożliwił otrzymanie wytrzymałych mechanicznie granulatów. Badania produktów wykazały, że dla testowanych składów surowcowych optymalne jest spiekanie w czasie 60 minut i temperaturze 1500°C ze zmienną szybkością wzrostu temperatury.

3.2.6. Badania surowych i spieczonych propanatów

Badając surowe oraz spieczone propanaty zwrócono uwagę na istotne dla przyszłego zastosowania parametry jak: sferyczność i krągłość badane metodami mikroskopii optycznej, morfologię i rozwinięcie powierzchni określane SEM, gęstość rzeczywista i nasypową, ubytek masy podczas spiekania, skład chemiczny i fazowy, powierzchnię właściwą BET, porowatość i rozkład

wielkości porów. Bardzo ciekawe były badania porowatości złoża i przestrzennego osadzania się proppantów w złożu metodą tomografii komputerowej. Charakterystykę otrzymanych materiałów kończą badania ich odporności na ściskanie i odporności chemicznej na działanie wody i kwasów.

Wszystkie te badania przeprowadzono właściwie uzyskując rzetelne i interesujące dane (pewne uwagi zawarto w rozdziale 4). Wyniki potwierdziły w pełni fakt, że otrzymane proppanty spełniają założone wymagania a więc mogą być zastosowane jak materiały podsadzkowe w technikach szczelinowania. Generalnie, spieczone granulaty posiadają więc odpowiednią geometrię (wielkość, rozkład wielkości, sferyczność i krągłość), są lekkie o gęstości poniżej 3 g/cm^3 , posiadają dużą porowatość otwartą od ok. 30 do 50%, korzystny jednomodalny rozkład porów z medianą rzędu mikrometrów, wymaganą odporność na ściskanie oraz odporność chemiczną na działanie wody i kwasów. Uzyskane z różnych mieszanek surowcowych materiały różniły się pod względem tych parametrów użytkowych, stąd też w pracy wybrano te najlepsze i zaproponowano jako perspektywiczne do dalszych badań technologicznych.

Oprócz wyników typu użytkowego w pracy otrzymano wiele bardzo oryginalnych i interesujących wyników naukowych rozszerzających obecną wiedzę w obszarze glino-krzemianowych materiałów ceramicznych. Badania składu i mikrostruktury tworzyw wykazały, że stosując jako wyjściowe mieszaniny surowców boksytowych i krajowych surowców ilastych można uzyskać po spiekaniu w temperaturze 1500°C porowate spieki mullitowo-korundowe o interesującej mikrostrukturze typu kompozytu. Zdjęcia SEM (strony 143-147) potwierdzają taką niezwykle korzystną budowę tworzywa w którym dominują wydłużone igłowe ziarna mullitu oraz płytkowe ziarna korundu oraz fazą szklistą. Budowa taka tłumaczy wysokie właściwości mechaniczne materiału przy jednoczesnej wysokiej porowatości. Dodatkowo nowym i oryginalnym rozwiązaniem jest zastosowanie dodatku krajowego surowca haloizytowego w którym wyjściowo występują formy włókniste i nanorurki, co zwiększa występowanie wydłużonych ziaren krystalicznych w finalnym spieku.

3.2.4. Podsumowanie i wnioski

Praca kończy się podsumowaniem i zestawem wniosków (Rozdział 15) prezentujących najważniejsze osiągnięcia badań. Na zakończenie podsumowania zamieszczono tabelę w której zestawiono parametry uzyskanych spieków z uwzględnieniem ich najważniejszych właściwości i wyróżnione te, które posiadają najbardziej korzystne parametry użytkowe. Wnioski i podsumowanie są właściwe i dobrze oddają uzyskane w pracy wyniki.

4. Uwagi szczegółowe w ujęciu chronologicznym:

Lista poniższa zawiera pewne zauważone uchybienia natury zarówno merytorycznej jak i technicznej czy redakcyjnej. Muszę stwierdzić, że przedstawione zarówno pytania merytoryczne jak i błędy techniczne nie umniejszają ogólnej wysoce pozytywnej oceny pracy.

Uwagi:

- str. 39-40 – przedstawiona teoria wyjaśniająca rozkład naprężeń w zbiorze proppantów znajdujących się w szczelinie jest podana w sposób bardzo skrótowy i nie do końca jasny dla czytelnika, wyjaśnienia wymaga zwłaszcza Rys. 22, prośba o komentarz.
- str. 43 – sugeruje się zmianę tytułu rozdziału na „Surowce przeznaczone do produkcji proppantów ceramicznych” gdyż boksyty nie są surowcami ilastymi,
- str. 56 – W treści opisującej cel pracy przedstawiając 13 stosowanych materiałów sugeruje się, że boksyty są surowcami krajowymi co oczywiście nie jest prawdą. Cel pracy można by raczej określić w sposób następujący: „Opracowanie technologii otrzymywania proppantów ceramicznych z mieszanek zawierających surowce boksytowe oraz krajowe surowce ilaste”
- str. 57 – Przedstawiony opis stosowanych materiałów wzbudza zastrzeżenia. Podane za firmą *Baltic Ceramics* nazwy surowców są ogólne i zakodowane a więc nie stanowią klucza do identyfikacji surowców. Brak jest tu koniecznych i stosowanych w tego typu pracach danych odnośnie producentów, nazwy rynkowej surowców, typu, serii i okresu produkcji. Ważne jest to tym bardziej, że zastosowane boksyty były materiałami importowanymi a oferta krajowych surowców ilastych jest bardzo szeroka i pochodzi od wielu producentów. Oczywiście dla ochrony praw własności autora i PW powinno się zastrzec IP np. w formie zgłoszenia patentowego jednak opis badań naukowych powinien zawierać pełne informacje, tym dane jakie substraty stosuje się w eksperymentach. Niepełne dane utrudniają ocenę wyników pracy (także recenzentowi).
- str. 64-65 i kolejne – Bardzo mała czcionka we wzorach, wzory trudne do przeczytania.
- str. 69 - Co to jest NTU tzw. „nefelometryczna jednostka zmętnienia”, proszę o wyjaśnienie pojęcia.
- str. 74 – W opisie błędnie podano, że Zdjęcie 40 dotyczy kaolinitu a przedstawiony jest haloizyt.
- str. 79 – W Tabeli 8 brak błędów pomiaru. W wyniku analizy WDE- XRD wyznaczamy zawartość pierwiastków (podobnie jak EDS) jak więc określono zawartość ich tlenków. Proste przeliczenie nie odpowiada rzeczywistości, bo pierwiastki mogą występować w różnych związkach co potwierdzają pomiary składu fazowego.
- str. 88 – Szkoda, że jednocześnie z TG i DTG nie przeprowadzono badań DTA co ułatwiłoby identyfikację zjawisk.
- str. 112 – Czy w eksperymentach można było skorelować ilość obrotów misy z wielkością otrzymywanych granul i kontrolować ich rozmiary?
- str. 119 – Czy w eksperymentach spiekania nie obserwowano przypiekania się granul do siebie i do podłoża. Jest to zjawisko często występujące dla spiekania granulatów a dla jego wyeliminowania stosuje się np. spiekanie granulatu w piecach obrotowych.
- str. 121 – Bardzo ciekawe są obserwacje obniżenia gęstości stopnia (spieczenia) materiałów w temperaturach 1450 – 1500°C. Wyjaśnienie tego zjawiska przemianami fazowymi kwarcu nie do końca przekonuje, gdyż stwierdzona zawartość krystobalitu w spieczonym materiale jest na poziomie poniżej 2%. Czy jest jakaś inna teoria dla wytłumaczenia takiego efektu?

- str. 121 - Błędnie użyto pojęcie „przemiany eutektyczne” zamiast „przemiany polimorficzne”.
- str. 133 – W treści podano spiekania w 1500°C a w podpisie Rys. 73 1550°C. Jakie wyniki przedstawia rysunek?
- str. 134 – Podobnie jak podano w uwagach do Tabeli 8 w wyniku analizy WDE- XRD określany zawartość pierwiastków. Podanie ich w przeliczeniu na proste tlenki sugeruje, że te tlenki występują w takiej ilości w spieku w postaci związków. Bezpieczniej jest jednak podawać udział procentowy pierwiastków.
- str. 135-136 – Podany w Tabeli 25 udział procentowy dotyczy faz krystalicznych natomiast w spieczonych materiałach występuje także faza szklista. Określenie jej zawartości pozwoliło by na podanie pełnego składu otrzymywanych tworzy. Czy przeprowadzono takie badania?
- str. 137 – Czy przy badaniu geometrii granulatu określano skurcz granulatów w toku spiekania? Jest to parametr, który dużo mówi o przebiegu spiekania.
- str. 138 – Szkoda, że na wykresach nie porównano rozkładu wielkości porów przed i po spiekaniu, co mogłoby dodatkowo pomóc w identyfikacji zjawisk zachodzących w materiale podczas spiekania.
- str. 155 – Recenzent sugeruje się podawanie wniosków w formie wypunktowanej co ułatwia lekturę i ocenę osiągnięć.
- str. 166 – Podsumowanie byłoby pełniejsze, gdyby porównano otrzymane w pracy materiały z proppantami oferowanymi na rynku, co pozwoliłoby pokazać oryginalność przeprowadzonych badań i ich wartość innowacyjną oraz rynkową.
- Pytanie końcowe: dlaczego te prace nie zostały zastrzeżone w formie zgłoszenia patentowego?

5. Podsumowanie

Recenzowaną rozprawę doktorską należy ocenić pozytywnie i wysoko. Założona teza pracy została udowodniona i cel pracy został zrealizowany. Za najważniejsze osiągnięcia pracy recenzent uważa:

- opracowanie metodyki otrzymywania w skali laboratoryjnej lekkich proppantów ceramicznych o parametrach odpowiednich dla materiałów podsadzkowych stosowanych w technologiach szczelinowania hydraulicznego w pozyskaniu gazu łupkowego,
- zastosowanie w technologii jako wyjściowych mieszanin surowcowych składających się z modyfikowanych surowców boksytowych oraz krajowych surowców ilastych,
- oryginalne zastosowanie w składach surowcowych krajowego halozytu o budowie w formie nanorurek, co korzystnie wpływa na parametry końcowych spieków,
- opracowanie warunków formowania granulatów ceramicznych stosując metodę granulowania mechanicznego z dodatkiem wody i dekstryny jako spoiwa,
- wyznaczenie warunków spiekania granulatów porowatych tworzyw mullitowo-korundowych o wysokich parametrach mechanicznych.

Autorka pracy wykazała dojrzałość w prowadzeniu prac badawczych zwłaszcza w posługiwaniu się nowoczesnymi technikami preparatyki i testowania tworzyw ceramicznych. Godną podkreślenia jest wybijająca się w pracy wszechstronność naukową i techniczną zarówno w trudnych pracach eksperymentalnych jak i w posługiwaniu się nowoczesnymi technikami badawczymi niezbędna dla naukowca pracującego w dziedzinie szeroko pojętej inżynierii materiałowej.

Należy podkreślić, że otrzymane w pracy materiały ceramiczne są oryginalne i mogą być interesujące także dla wielu innych zastosowań oprócz proppantów. Niestety zapotrzebowanie na proppanty w Polsce obecnie nie istnieje a rynek światowy jest raczej trudny. Oczywiście jest też, że opracowanie przemysłowej technologii produkcji proppantów na podstawie uzyskanych w pracy wyników jest jeszcze dalekie i wymagałoby bardzo kosztownych prac technologicznych i wdrożeniowych.

Natomiast można myśleć o zastosowaniu takich porowatych ceramicznych granulatów do na przykład otrzymywania nowych materiałów izolacyjnych, kompozytów polimerowo-ceramicznych, materiałów sorpcyjnych czy filtrów ceramicznych. Recenzent proponuje rozważenie kontynuację prac badawczych i rozwojowych w tych kierunkach, co oczywiście wymaga odpowiednich kolejnych badań własności mechanicznych, cieplnych, sorpcyjnych, itp.

Szkoda by było, gdyby tak interesująca praca nie była kontynuowana!

6. Konkluzja końcowa

Według mojej opinii, **przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Joanny Szymańskiej w pełni spełnia warunki formalne i merytoryczne określone w obowiązujących aktach prawnych i na tej podstawie wnioskuję do Rady Dyscypliny Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej o dopuszczenie jej do publicznej obrony w celu uzyskania stopnia naukowego doktora nauk technicznych z dyscypliny inżynieria materiałowa.**

Jerzy Lis

