

Prof. dr hab. inż. Andrzej Maranda
Instytut Przemysłu Organicznego
ul. Annopol 6
03-236 Warszawa
tel.: 228141243
e-mail: maranda@ipo.waw.pl

Warszawa 06.05.2019

Recenzja
pracy doktorskiej
pt.: „**Wpływ temperatur ekstremalnych na właściwości użytkowe**
materiałów wybuchowych”
wykonanej w Głównym Instytucie Górnictwa w Katowicach
przez **mgr. inż. Michała Szastoka**
pod opieką naukową **dr. hab. Inż. Krzysztofa Cybulskiego**

Podstawą wykonania niniejszej recenzji jest decyzja Rady Naukowej Głównego Instytutu Górnictwa wyznaczająca mnie na recenzenta ww. pracy doktorskiej, potwierdzona pismem z dnia 19.03.2019, symbol NSR/114/2019.

A. Omówienie rozprawy

Właściwości materiałów wybuchowych (MW) zależą od wielu czynników. W większym stopniu niż MW molekularnych dotyczy to górniczych materiałów wybuchowych (GMW), które są wieloskładnikowymi a nieraz wielofazowymi mieszaninami, zawierającymi komponenty o bardzo zróżnicowanych właściwościach fizykochemicznych. Czynniki te w bardzo dużym stopniu wpływają na bezpieczeństwo prowadzenie procesów technologicznych otrzymywania GMW oraz robót strzałowych prowadzonych z ich wykorzystaniem. . Również w tym drugim przypadku oddziałują na efektywność prac strzałowych w przemyśle wydobywczym. Jak podkreśla Autor pracy, zaobserwowane w ostatnich latach zmiany klimatyczne, które oprócz występowania wysokich temperatur umożliwiają wydobywanie kopalni w strefach polarnych oraz coraz większa głębokość, z której pozyskuje się urobek, powodują, że górnicze materiały wybuchowe są stosowane w temperaturach w aspekcie ich właściwości ekstremalnych. Dlatego **tematyka** recenzowanej rozprawy doktorskiej dotycząca badań eksperymentalnych, których głównym celem jest określenie wpływu temperatury na wybrane parametry górniczych materiałów wybuchowych **jest bardzo aktualna**.

Praca nie jest opracowaniem obszernym, ponieważ liczy 90 stron i zawiera 48 rysunków (schematy, zdjęcia, wykresy) oraz 28 tabel. Ma standardowy podział na

dwa główne rozdziały: przegląd literatury i prezentację wyników badań własnych Autora wraz z ich dyskusją. W oddzielnych rozdziałach zostały przedstawione: wstęp, cele i teza pracy, opis opracowanej metodyki badawczej, podsumowanie i wnioski oraz cytowana bibliografia.

We wstępie Autor rozprawy przedstawia rys historyczny rozwoju materiałów wybuchowych, uzupełniony zużyciem materiałów wybuchowych i zapalników w polskim przemyśle wydobywczym w latach 2001-2017. Następnie opisuje bodźce zewnętrzne, których oddziaływanie może spowodować niezamierzony egzotermiczny rozkład materiału wybuchowego, prowadzący w skrajnych przypadkach do detonacji. Podaje kolejne etapy cyklu życia materiału wybuchowego, w których może wystąpić podwyższony bodziec termiczny. Uzasadnia podjęty temat pracy zwracając uwagę na anomalie pogodowe oraz przypadki, kiedy w warunkach ekstremalnych temperatur są prowadzone prace strzałowe.

Zawarte we wstępie rozważania są podstawą do określenia tezy dysertacji oraz trzech celów, których realizacja ma pomóc w jej udowodnieniu. Uważam, że trzeci cel jest niepotrzebny, ponieważ w dalszej części opracowania nie jest sprecyzowane pojęcie „*niezawodność*”. Chyba, że Doktorantowi chodzi o prawdopodobieństwo powstawania niewypałów, które jednak jest związane ze zdolnością materiałów wybuchowych do detonacji od zadeklarowanego przez producenta inicjatora, co znajduje się w drugim celu.

Część literaturową Autor rozpoczyna od przedstawienia uwarunkowań prawnych dotyczących materiałów wybuchowych przeznaczonych do użytku cywilnego. W kolejnym podpunkcie opisuje podział górniczych materiałów wybuchowych oraz wymagania i ocenę bezpieczeństwa ich stosowania. Charakteryzuje zjawisko wybuchu i przechodzi do opisu procesu detonacji. W ramach tego zagadnienia szczegółowo przedstawia metody badawcze stosowane do wyznaczania podstawowego parametru detonacji – prędkości. W kolejnym podpunkcie części literaturowej podejmuje temat ekstremalnych temperatur, które są *clou* opiniowanej pracy. Wylicza metody stosowane do wyznaczania stabilności termicznej, z których część, w tym najistotniejsze z punktu realizacji przyszłych badań eksperymentalnych, szczegółowo opisuje. W tej części pracy brakuje mi charakterystyki składów, struktury i parametrów detonacyjnych grup oraz podgrup materiałów wybuchowych (amonowo-saetrzane, dynamity, MW emulsyjne), do których należą MW testowane w ramach części doświadczalnej.

Najważniejszym rozdziałem dysertacji jest część badawcza składająca się z trzech podrozdziałów. Na początku pierwszego podrozdziału Doktorant opisuje przedmiot badań, a więc siedem wybranych górniczych materiałów wybuchowych. Są to dwa MW amonowo-saletrzone w tym jeden metanowy, dwa dynamity i trzy MW emulsyjne w tym jeden metanowy specjalny oraz jeden luzem. Pozostałe wymienione GMW są nabożowane. Należy podkreślić, że jest to bardzo szerokie spektrum GMW, należących do różnych grup i podgrup oraz mających zróżnicowaną postać użytkową. Ze względu na brak zgody producentów na podawanie nazw handlowych materiałów wybuchowego a szczególnie ich składów Autor podaje zawartość według Niego najważniejszych komponentów, a w przypadku materiałów wybuchowych emulsyjnych sposób sensybilizacji. W tym ostatnim przypadku używa według mnie nieprecyzyjnego sformułowania „uczulany gazowo”. Matrycę materiałów wybuchowych sensybilizuje się zasadniczo dwoma metodami – chemiczną i fizyczną. W obu metodach do matrycy wprowadzany jest gaz, albo poprzez dodawanie substancji o bardzo niskiej gęstości nasypowej (mikrosfery szklane, mikrobalony wykonane z tworzywa sztucznego) lub w wyniku reakcji chemicznej substancji, która rozkładając się generuje gaz. Dlatego prawidłowym określeniem byłoby „nagazowywany chemicznie”. Natomiast uważam, że Doktorant bardzo słusznie podaje, szkoda tylko że w dużym przybliżeniu, w przypadku MW amonowo-saletrzanych oraz dynamitów zawartość i rodzaj substancji uczulającej (mieszanina nitrogliceryny i nitroglikolu), a dla materiałów wybuchowych emulsyjnych sposób uczulania. Ponieważ te czynniki powinny decydować o wartości parametrów wyznaczanych w warunkach ekstremalnych temperatur.

Kolejny podrozdział części eksperymentalnej zawiera bardzo dokładny opis metodyki badawczej, która zazwyczaj dotyczy standardowych metod. Obejmuje ona składowanie w temperaturach ekstremalnych: dodatniej +60 °C i ujemnej -20 °C, oznaczania stabilności termicznej, wrażliwości na bodźce mechaniczne (tarcie i uderzenie), zdolności do detonacji, prędkości detonacji i zdolności do wykonania pracy. Badania wrażliwości na bodźce mechaniczne i parametrów detonacyjnych przeprowadzał w trzech temperaturach: wcześniej wymienionych dwóch ekstremalnych i około 21 °C.

Stabilność termiczną próbek MW (nie podaje ich masy) badał w temperaturze około 75 °C przez 48 godzin. Podczas składowania w żadnej próbce nie stwierdził efektów, które by świadczyły o zajściu w nich procesów egzotermicznych, które

mogłyby prowadzić do wybuchowego rozkładu (tabela 4.4). Następnie wyznaczył krzywe zależności pomiędzy czasem ogrzewania a temperaturą, po którym osiągną żądaną temperaturę (rys. 4.17-4.22). Stwierdził zahamowanie jej wzrostu przy wartości 37 °C, co jest związane ze zmianami strukturalnymi azotanu(V) amonu – podawana w literaturze temperatura przemiany polimorficznej odmiany β w γ wynosi 32,1 °C.

Próbki materiałów wybuchowych termostatowanych w ekstremalnych temperaturach poddaje badaniom wrażliwości na tarcie i uderzenie. Wyznacza siłę tarcia z wykorzystaniem standardowego aparatu Petersa. W obydwu ekstremalnych temperaturach, bez względu na czas termostatowania próbek, zarówno dla MW amonowo-saletranych jak i emulsyjnych, oraz dynamitów o temperaturze -20 przy maksymalnym nacisku 360 N nie stwierdził efektów świadczących o ich dekompozycji (tabele 4.6 i 4.7). Natomiast w przypadku dynamitów podgrzanych do 60 °C wykazał niewielki wzrost wrażliwości na tarcie, która nie zmieniała się w zakresie czasu termostatowania 1÷20 godzin (tabela 4.7).

Inny charakter miały zmiany wrażliwości badanych MW na uderzenie, z wyjątkiem MW emulsyjnych, które nie były wrażliwe na energię uderzenia 50 J po sezonowaniu w obu ekstremalnych temperaturach (tabele 4.9 i 4.10). MW amonowo-saletrane, które w temperaturze pokojowej (~21 °C) różniły się wrażliwością na uderzenie wykazały niewielki spadek tego parametru po składowaniu w temperaturze -20 °C (tabela 4.9) i brak zmian w temperaturze 60 °C (tabela 4.10). Natomiast w przypadku dynamitów nastąpił intensywny spadek wrażliwości na uderzenie wraz ze składowaniem w obniżonej temperaturze (tabela 4.9).

Kolejnym badanym parametrem była zdolność do detonacji. We wszystkich próbach przeprowadzonych dla ładunków o temperaturze 21 °C Doktorant stwierdził detonację testowanych MW od deklarowanego przez producentów środka inicjującego. – zapalnik elektryczny zawierający jako ładunek wtórny 0,65 g pentrytu (tabela 4.11). Takie same, wyłącznie pozytywne wyniki uzyskał dla temperatury 60 °C (tabela 4.13). Natomiast obniżenie temperatury ładunków do -20 °C różnie wpływało na określany parametr. W przypadku MW amonowo-saletranych sezonowanie nawet przez 20 godzin w obniżonej temperaturze nie spowodowało utraty zdolności do detonacji. Natomiast dynamity i materiały wybuchowe emulsyjne już po 4 godzinach przebywania w warunkach -20 °C przestawały detonować (tabela 4.12).

Ostatnimi badanymi właściwościami testowanych materiałów wybuchowych były prędkość detonacji i zdolność do wykonania pracy. Prędkość detonacji dla wszystkich badanych materiałów wybuchowych spadała wraz z czasem przechowywania w ekstremalnej temperaturze ujemnej (tabela 4.15). Natomiast czas sezonowania w warunkach ekstremalnej temperatury dodatniej w zróżnicowany sposób oddziałuje na poszczególne typy MW. W przypadku MW amonowo-saletranych prędkość detonacji ma lekką tendencję rosnącą (AMS-1) lub się niewiele zmienia (AMS-2). A zależność $D=f(t)$ dla prawie wszystkich (oprócz DYN-1) pozostałych badanych MW wykazuje maksimum po czasie składowania 2 godziny (DYN-2, średnia prędkości detonacji dla czasu 20 godzin jest błędnie obliczona) lub 4 godziny (MWE) (tabela 4.16). Oczywiście w przypadku MWE trudno jest jednoznacznie stwierdzić, że czas 4 godziny jest to czas optymalny, ponieważ Autor nie dysponuje danymi dotyczącymi prędkości detonacji dla czasów pomiędzy 4 a 20 godziną sezonowania.

Odmienne zależności, niż dla prędkości detonacji, Doktorant uzyskał wyznaczając zdolność do wykonania pracy (ZDP) w funkcji czasu przebywania MW w warunkach ekstremalnych temperatur. Po składowaniu w ekstremalnej temperaturze ujemnej materiały wybuchowe amonowo-saletrane oraz dynamity charakteryzowały się spadkiem zdolności do detonacji a wyniki uzyskana dla MWE pokazują, że mierzony parametr jest prawie stały, z niewielką tendencją spadkową – MWE-2 (tabela 4.18). Zależności $ZDP=f(t)$ dla ekstremalnych temperatur dodatnich są bardzo zróżnicowane dla poszczególnych materiałów wybuchowych. W przypadku AMS-2, DYN-1, DYN-2 i MWE-1 czas sezonowania zasadniczo nie wpływa na zdolność do wykonania pracy, ale już dla AMS-1 wartość tego parametru spada szczególnie w zakresie od 4 godziny do 20 godziny składowania (tabela 4.19). Zaskakującym faktem jest bardzo duży wzrost od 411 cm^3 (tabela 4.17) do 473 cm^3 (tabela 4.19), Autor powinien się do tego ustosunkować.

Ostatnim podpunktem części badawczej jest podsumowanie wyników badań. Autor przeprowadza ich bardzo dokładną analizę, szczególnie w zakresie rezultatów eksperymentów dotyczących prędkości detonacji i zdolności do wykonania pracy. Podaje zmiany procentowe mierzonych parametrów w zależności od czasów składowania.

Rozdział, który kończy pracę a jest w pewnym sensie podsumowaniem jej aspektu praktycznego, ponieważ obejmuje opis opracowanej przez Doktoranta

oryginalnej metodyki badawczej. Autor proponuje schemat postępowania, którego finałem jest ustalenie maksymalnego czasu przebywania danego materiału wybuchowego w warunkach temperatur ekstremalnych.

B. Ogólna ocena rozprawy

Doktorant zrealizował założone cele pracy. W trakcie realizacji doświadczeń korzystał z szeregu urządzeń pomiarowych, które były odpowiednie do zrealizowania poszczególnych zadań eksperymentalnych. Należy podkreślić, że przeprowadził bardzo szeroki zakres badań, co świadczy o rzetelnym podejściu do pracy naukowej. Badania mają charakter nowatorski, nigdzie nie spotkałem się w literaturze naukowo-technicznej z rezultatami tego typu eksperymentów. Uzyskał szeroki wachlarz oryginalnych wyników, które pozwoliły Mu udowodnić nie tylko tezę pracy ale otrzymać wiele informacji, które w przyszłości powinny być podstawą do właściwej oceny środków strzałowych, w ramach badań certyfikujących, kontrolnych i powypadkowych prowadzonych przez Kopalnię Doświadczalną „Barbara” w Mikołowie. Wykazał się umiejętnością prawidłowej analizy wyników eksperymentów.

Ważnym osiągnięciem Autora dysertacji jest, o czym wspomniałem już wcześniej, opracowanie oryginalnej metodyki wyznaczania maksymalnego czasu składowania środków strzałowych w temperaturach ekstremalnych.

C. Uwagi dyskusyjne i krytyczne

Podczas realizacji bardzo szerokiego zakresu badań oraz przygotowywania dysertacji Doktorant nie ustrzegł się szeregu uchybień, z których najistotniejsze według mnie, oprócz przytoczonych wcześniej, zostały wymienione poniżej.

1. W części literaturowej, oprócz jednego wyjątku – praca J. Charewicza, W. Plewika – Doktorant nie zacytował innej publikacji dotyczących wpływu temperatury na właściwości materiałów wybuchowych. A takie dane można znaleźć w:

- Dobrilovic M., Bohanek V., Zganec C.: *Influence of explosive charge temperature on the velocity of detonation of ANFO explosives*, Central European Journal of Energetic Materials, 2014, 11, 2, 191-197.
- Xuguang W.: *Emulsion explosives*, Metallurgical Industry Press, Beijing 1994.
- Urbański T.: *Chemia i technologia materiałów wybuchowych*, Tom I, Wyd. MON, Warszawa 1954.

- Urbański T.: *Chemia i technologia materiałów wybuchowych*, Tom II, Wyd. MON, Warszawa 1955

2. Przeprowadził, co wcześniej podkreśliłem, wnikliwą analizę wyników eksperymentów, jednak nie spróbował wykonać fizykochemicznej interpretacji rezultatów badań, wychodząc ze struktury, składów jakościowych i ilościowych testowanych materiałów wybuchowych a szczególnie różnego rodzaju ich sensybilizacji. Chociaż, na wytłumaczenie takiego podejścia Doktoranta można podać fakt, że również w cytowanych powyżej publikacjach autorzy podają wyłącznie rezultaty doświadczeń, bez jakiegokolwiek próby ich wyjaśnienia. Także brak od producentów bardziej precyzyjnych informacji dotyczących składów, a szczególnie zawartości nitrogliceryny i nitroglikolu jest utrudnieniem aby taką interpretację fizykochemiczną zaproponować.

Wcześniejsze uwagi, jak również zawarte w niniejszym punkcie, w żadnym stopniu nie obniżają wartość merytoryczną pracy. Uważam, że recenzowana dysertacja jest dowodem na eksperymentalne umiejętności Doktoranta i przygotowanie do prowadzenia prac naukowych..

D. Wniosek końcowy

Opiniowana rozprawa doktorska jest oryginalnym opracowaniem wnoszącym wkład w rozwój nauki obejmującej problematykę amonowo-saletrzanych materiałów wybuchowych. Autor pracy wykazał się obszerną znajomością zagadnień obejmujących temat badań. Opanował całe spektrum metodyk badawczych, które umiejętnie wykorzystał do realizacji postawionych celów pracy. Uzyskane wyniki eksperymentów mają głównie znaczenie użytkowe. Ich rozpropagowanie w środowisku wytwórców i użytkowników górniczych materiałów wybuchowych uczuli ich na konieczność odpowiednich warunków składowania oraz rzetelnego określania temperaturowego zakresu stosowania.

Recenzowana praca pt.: „Wpływ temperatur ekstremalnych na właściwości użytkowe materiałów wybuchowych” spełnia warunki określone Ustawą „o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki”.

Na podstawie analizy rozprawy doktorskiej mgr. inż. Michała Szastoka zwracam się do Rady Naukowej Głównego Instytutu Górniczego o dopuszczenie jej Autora do kolejnych etapów przewodu doktorskiego.