

Kielce 21.08.2023

prof. dr hab. inż. Bogdan Antoszewski
Politechnika Świętokrzyska
Wydział Mechatroniki i Budowy Maszyn
Centrum Laserowych Technologii Metali

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgra Roberta Miotka

„*Badania produkcji wodoru z substancji ciekłych w plazmie wyladowania mikrofalowego*”

wykonana na zlecenie Rady Naukowej Instytutu Maszyn Przepływowych

im. Roberta Szewalskiego Polskiej Akademii Nauk w oparciu o pismo RN-421-16/21

Zastępcy Dyrektora ds. Naukowych dra hab. inż. Grzegorza Żywicy profesora IMP PAN
dnia 23 czerwca 2023, na podstawie otrzymanego egzemplarza rozprawy doktorskiej.

1. Wprowadzenie

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska Pana mgra Roberta Miotka pt.: "*Badania produkcji wodoru z substancji ciekłych w plazmie wyladowania mikrofalowego*" liczy 138 stron i składa się z 5 rozdziałów podzielonych na zwarte tematycznie podrozdziały. Wykaz literatury zawiera 161 pozycji bibliograficznych. W końcowej części rozprawy znajduje się wykaz współautorskich publikacji Doktoranta zawierający 15 artykułów w czasopismach z listy filadelfijskiej, 20 artykułów w czasopismach spoza listy filadelfijskiej i wydawnictwach ciągłych, 18 pozycji w doniesieniach konferencyjnych oraz współautorstwo w jednym patencie. Tematyka tych publikacji, co warto podkreślić, dotyczy zagadnień związanych z budową, działaniem, oraz badaniem mikrofalowych generatorów plazmy.

Analiza literatury wykorzystanej przez Autora rozprawy doktorskiej wskazuje, że prześledził On bardzo dokładnie krajowe i światowe publikacje dotyczące wykorzystania wodoru, jako nośnika energii i metod pozyskiwania go ze szczególnym uwzględnieniem metod plazmowych. Współautorskie prace własne Doktorant cytuje 13 razy.

Aktywność naukowa Doktoranta rozpoczyna się w 2012 roku a swoje apogeum osiąga w latach 2015 - 2018. Natomiast w ostatnich latach notuje się zauważalny spadek ilości

opublikowanych prac. Zapewne ma to związek z projektami pozyskiwanymi przez zespół badawczy umożliwiającymi finansowanie prac doświadczalnych na podstawie, których opracowywane są współautorskie publikacje.

2. Charakterystyka rozprawy

2.1 Ocena doboru tematu, celu i tez rozprawy

Współczesna cywilizacja boryka się z szeregiem problemów o skali globalnej takich jak, pandemia, zmiany klimatu, kryzys imigracyjny, konflikty zbrojne itp. Jednym z ważniejszych problemów jest kryzys energetyczny związany z wyczerpywaniem się naturalnych zasobów surowców energetycznych, ograniczeń związanych z ekologią oraz szybko rosnącymi zapotrzebowaniami na energię przez rozwijające się społeczeństwa. Jednym z kierunków rozwiązania problemu niedoboru energii i jednocześnie ochrony środowiska jest wykorzystanie wodoru, jako nośnika energii. W tym aspekcie praca Doktoranta wpisuje się w nurt badań o najwyższej aktualności.

Praca ma charakter eksperymentalny, której cel Doktorant sformułował, jako *określenie efektywności obróbki wybranych ciekłych nośników wodoru za pomocą plazmy mikrofalowej pod kątem produkcji wodoru*. Teza, którą Doktorant dowodzi w rozprawie dotyczy *potwierdzenia lub zaprzeczenia możliwości efektywnej produkcji wodoru poprzez optymalizację warunków generacji plazmy mikrofalowej*. Warunki generacji plazmy zmieniane były poprzez odpowiedni dobór geometrii urządzenia plazmowego, częstotliwości i mocy mikrofal oraz składników i parametrów gazu roboczego. Poziom efektywnej produkcji wodoru określany był poprzez szybkość produkcji wodoru $g(H_2)/h$ oraz wydajność energetyczną $g(H_2)/kW\ h$.

Technologie plazmowe, którymi zajmuje się Doktorant zgodnie ze scenariuszem Amerykańskiego Departamentu Energii (DOE) nie będą miały większego znaczenia w gospodarce zorientowanej na energetykę wodorową i zaliczane są do systemu tzw. rozproszonej produkcji wodoru. Istotne jest to, że w literaturze brak jest wyczerpujących wyników badań dotyczących efektywności pozyskiwania wodoru z płynnych nośników przy wykorzystaniu plazmy mikrofalowej. W tym aspekcie praca przyczynia się do rozwoju wiedzy na temat pozyskiwania wodoru i stanowi cenny materiał źródłowy do dalszych prac w tym kierunku.

Odnosząc się do tytułu pracy, należy stwierdzić, że użyte sformułowanie odnoszące się do produkcji wodoru, jakkolwiek powszechnie stosowane zdaniem recenzenta jest

nietrafione zwłaszcza w pracy o charakterze naukowym. Bardziej właściwe byłoby użycie sformułowania pozyskiwanie wodoru z ciekłych nośników wodoru. Ponadto produkcja następuje po fazie badań i wdrożenia technologii a zagadnienia poruszane w pracy dotyczą wyłącznie badań laboratoryjnych.

2.2 Charakterystyka i ocena treści merytorycznej rozprawy

Przedłożona do recenzji rozprawa jest pracą eksperymentalną. Rozdział 1 stanowi wprowadzenie w problematykę związaną z produkcją wodoru na świecie. Doktorant zwraca tu uwagę na szkodliwość produktów spalania paliw kopalnych, na których opiera się współczesna energetyka. Zaznacza, że wykorzystanie wodoru, jako nośnika energii stanowi cenne uzupełnienie uznawanych za ekologicznie dopuszczalne metody produkcji energii to jest energetyki atomowej i energetyki opartej na źródłach odnawialnych. Rozważania te Doktorant podsumowuje, jako uzasadnienie podjęcia się realizacji tematu niniejszej rozprawy doktorskiej.

W rozdziale 2 przedstawiono cel, tezę i zakres rozprawy doktorskiej. Sformułowania celu i tezy pracy są poprawne i typowe dla tego typu prac o charakterze rozpoznawczym. Brakuje konkretnych wartości wielkości określających efektywność, których osiągnięcie poprzez optymalizację parametrów procesu, można by uznać za efektywną produkcję. Wprawdzie Amerykański Departament Energii (DOE) podaje jako kryterium efektywnej produkcji wartość 60 g(H₂)/kWh ale nie jest ono osiągalne w systemach produkcji rozproszonej.

Rozdział 3 przedstawia dotychczasowy stan wiedzy na temat konwencjonalnych i plazmowych metod produkcji wodoru. W podrozdziale 3.1 skupiono się na omówieniu konwencjonalnych metod produkcji wodoru, tj. elektrolizy wody, parowego reformingu gazu ziemnego, gazyfikacji węgla i zgazowania biomasy. O ile metody konwencjonalne opisane zostały bardzo ogólnie to treść podrozdziału 3.2 dotycząca plazmowych metod produkcji wodoru, tj. w wyładowaniach barierowym, ślizgającym się, łukowym i mikrofalowym zawiera wiele szczegółowych informacji zaczerpniętych z najnowszych światowych publikacji. Pozwoliło to w końcu Rozdziału 3 na porównanie szybkości i wydajności energetycznej produkcji wodoru za pomocą poszczególnych metod.

Zasadniczą część niniejszej rozprawy doktorskiej stanowi Rozdział 4. Zawiera on wyniki badań eksperymentalnych Doktoranta. W podrozdziale 4.1 scharakteryzowano stanowiska badawcze ze szczególnym uwzględnieniem budowy i zasady działania użytych

mikrofalowych źródeł plazmy o częstotliwościach 2,45 GHz i 915 MHz. Należy zwrócić tu uwagę, że Doktorant skromnie nie wspomina o tym, że mamy tu do czynienia z gazem o specyficznych właściwościach i wymagającym szczególnego podejścia. Dotyczy to zarówno względów materiałowych, bezpieczeństwa jak i zastosowanych metod badawczych.

Temu ostatniemu zagadnieniu poświęcony został podrozdział 4.2 w którym Doktorant przedstawił zastosowane w pracy techniki do diagnostyki plazmy wyładowania mikrofalowego i określenia składu gazu roboczego po obróbce plazmowej. Do diagnostyki plazmy wyładowania mikrofalowego Doktorant stosuje metodę emisyjnej spektroskopii optycznej (ang. optical emission spectroscopy - OES). Metoda OES wykorzystuje spektrograf do rejestracji widma emisyjnego plazmy wyładowania mikrofalowego. Na podstawie analizy uzyskanych widm emisyjnych Doktorant przedstawił metodę określania temperatury oscylacyjnej T_{osc} i rotacyjnej T_{rot} rejestrowanych cząsteczek w generowanej plazmie. Na uwagę zasługuje to, że do analizy składu gazu roboczego po obróbce plazmowej posłużono się metodą chromatografii gazowej oraz metodą absorpcyjnej spektroskopii w podczerwieni (spektroskopia IR, z ang. infrared spectroscopy). Chromatografia gazowa jest techniką analityczną wykorzystującą chromatograf gazowy do wyznaczania składu gazu roboczego po obróbce plazmowej. Natomiast za pomocą spektroskopii IR otrzymuje się absorpcyjne widma oscylacyjno-rotacyjne cząsteczek w dalekiej podczerwieni. Analizując widma IR, można ustalić, rodzaj cząsteczek, jakie obecne są w badanej próbce gazu i jakie jest ich stężenie. Aparatura badawcza zastosowana przez Doktoranta została wybrana prawidłowo, jest nowoczesna i zapewnia możliwość zrealizowania celu pracy.

W podrozdziale 4.3 przedstawiono wyniki dotyczące optymalizacji charakterystyk elektrodynamicznych stosowanych MŻP. Dzięki symulacjom rozkładu modułu natężenia pola elektromagnetycznego wewnątrz źródła plazmy, Doktorant przedstawił zobrazowanie wpływu położenia zwieraka falowodowego względem plazmy na zmianę omawianego rozkładu. Do obliczeń numerycznych wykorzystywał oparty na metodzie elementów skończonych moduł RF programu Comsol Multiphysics. Przeprowadzone symulacje umożliwiły oszacowanie koncentracji oraz częstości zderzeń elektronów w generowanym wyładowaniu mikrofalowym. Skojarzenie wyników eksperymentów z wynikami symulacji pozwoliły na ustalenie położenia zwieraka zapewniające najbardziej efektywny transfer energii do generowanej plazmy. Ponadto w tej teoretyczno eksperymentalnej części pracy Doktorant przedstawia model plazmy mikrofalowej, metodę obliczania charakterystyki

elektrodynamicznej mikrofalowego źródła plazmy, sposób wyznaczania elementów macierzy rozproszenia opisującej własności propagacyjne mikrofalowego źródła plazmy oraz proponuje metodę dopasowania obliczonych charakterystyk elektrodynamicznych do zmierzonych eksperymentalnie. Pomimo że Doktorant w dalszym eksperymencie praktycznie wykorzystuje wyniki symulacji to zaznacza, że wyniki symulacji muszą zostać potwierdzone w oddzielnym nastawionym na to eksperymencie.

Podrozdział 4.4 stanowi kluczowy fragment rozprawy doktorskiej. W podrozdziale tym przedstawione zostały autorskie wyniki eksperymentalnych badań produkcji wodoru z wybranych ciekłych nośników wodoru w plazmie wyładowania mikrofalowego. Wybranymi ciekłymi nośnikami wodoru były: etanol (alkohol etylowy), izopropanol oraz nafta. Te ciekłe nośniki wodoru stanowią atrakcyjne źródło wodoru, ponieważ posiadają dużą liczbę atomów wodoru w swoich cząsteczkach. Inne ich zalety to niski koszt oraz powszechna dostępność.

W przypadku alkoholi dodatkowym atutem jest możliwość pozyskiwania ich ze źródeł odnawialnych. Badania pozyskiwania wodoru przeprowadzono stosując następujące metody konwersji: pirolizę (rozkład termiczny ciekłego nośnika wodoru bez obecności tlenu), suchy reforming (proces konwersji ciekłego nośnika wodoru w obecności dwutlenku węgla) i parowy reforming (proces konwersji mieszaniny ciekłego nośnika wodoru i wody).

Na podstawie prowadzonych badań możliwa była ocena wpływu mocy absorbowanej przez generowaną plazmę, natężenia przepływu gazu nośnego oraz rodzaju i ilości doprowadzanego ciekłego nośnika wodoru na efektywność produkcji wodoru. Oprócz wspomnianych wyżej wskaźników efektywności tj. szybkości produkcji i wydajności energetycznej Doktorant posługuje się dodatkowymi wskaźnikami takimi jak; objętościowy udział procentowy wodoru w strumieniu gazu roboczego po obróbce plazmowej (wyrażony w %), , stopień konwersji nośnika wodoru (wyrażony w %), selektywność konwersji nośnika wodoru w wodór (wyrażony w %). W rozdziale tym szeroko opisano wyniki dotyczące wykorzystania etanolu jako nośnika wodoru. W szczególności obszernie przedstawiono wyniki dotyczące badań produkcji wodoru z par etanolu wprowadzanych do plazmy za pomocą płuczki Dreschla, oraz wprowadzanych wirowo i osiowo z wykorzystaniem indukcyjnej wytwornicy pary. Doktorant poddaje tu szczegółowej analizie zależności szybkości produkcji i wydajności energetycznej od absorbowanej mocy mikrofal oraz ilości wprowadzanych par do generowanej plazmy.

Badania z wykorzystaniem izopropanu i nafty nie są w pracy przedstawione tak rozległe jak w przypadku etanolu. Ograniczają się one w zasadzie do badań metodą suchego reformingu a osiągnięte wyniki efektywności produkcji są zdecydowanie gorsze niż dla etanolu. W trakcie badań z użyciem tych nośników następowało intensywne wytrącanie się osadu węglowego wewnątrz, MŻP co utrudniało możliwość rejestracji widma i obserwacji płomienia plazmowego.

Rozdział 5 zawiera podsumowanie wyników badań zrealizowanych w niniejszej rozprawie doktorskiej. W rozdziale tym przedstawiono najważniejsze wnioski końcowe oraz omówiono kierunki dalszych badań dotyczących produkcji wodoru z ciekłych nośników. Na końcu rozprawy przedstawiono wykaz literatury oraz spis publikacji własnych.

Podsumowując charakterystykę merytoryczną pracy stwierdzam, że jej tematyka jest dobrze usytuowana w dyscyplinie inżynieria mechaniczna, gdyż jest mocno zakorzeniona w fizyce i opiera się na eksperymencie dotyczącym instalacji pozyskiwania wodoru.

3. Uwagi krytyczne

W pracy zauważono następujące zagadnienia dyskusyjne i błędy, zatem recenzent oczekuje ustosunkowania się Doktoranta do następujących uwag;

- 1) Praca ma charakter eksperymentalny jednak nie zawiera typowych dla tego typu prac elementów takich jak analiza czynnikowa, plan eksperymentu czy matematyczne opracowanie wyników. Na jakiej podstawie uzyskane wyniki należy uznać za wiarygodne?
- 2) Autor procedurę badawczą dotyczącą doboru parametrów procesu nazywa optymalizacją, lecz nie zawiera ona typowych dla tej procedury elementów takich jak kryterium optymalizacji, czy też program optymalizacyjny w tej sytuacji bardziej trafne było by użycie sformułowania dobór parametrów.
- 3) W przeprowadzonych badaniach gaz roboczy po obróbce plazmowej zawiera od 7,7 do 27,1% H_2 . Do jakich celów może być wykorzystany gaz o takim składzie? Czy energochłonność ewentualnych dalszych procesów przeróbki tak otrzymanego gazu była uwzględniana przy ocenie efektywności produkcji?

Odnosząc się do strony edycyjnej pracy stwierdzam, że jest ona opracowana na ogół starannie. Doktorant zadbał o czytelność rysunków, schematów i wykresów. Układ pracy jest prawidłowy a podział treści przedstawiony w rozdziałach i podrozdziałach tworzy logiczny

ciąg opisujący kolejne etapy pracy. W pracy zauważono nieliczne usterki natury gramatycznej, redakcyjnej, językowej (literówki, skróty myślowe, elementy mowy potocznej). Te drobne potknięcia nie miały żadnego wpływu na właściwe zrozumienie tekstu. Niżej przedstawiono niektóre usterki natury gramatycznej i językowej;

- s. 9 w. 17 jest ... *powietrza bogatego NO_x*... powinno być ... *powietrza bogatego w NO_x*...
- s.12 w. 8 jest ...*produkcji wodoru nie dają się łatwo skalować w dół*... skrót myślowy ?
- s. 13 w. 6 jest ... *koszty.... są niewystarczające* ... powinno być ...*koszty ... są zbyt wysokie*...
- s.15 w. 18 jest ...*rodzaj gazu i jego objętościowego natężenie przepływu*... powinno być ...
rodzaj gazu i jego objętościowe natężenie przepływu...
- s 17 w. 3 i 16 i w wielu miejscach pracy Doktorant nie używa znaku "twardej spacji" aby prawidłowo ułożyć tekst na stronie
- s.18 w. 15 jest ...*Wodór to jeden z priorytetów tematycznych wyróżnionych w podprogramie*...powinno być ...*Tematyka produkcji wodoru to jeden z priorytetów wyróżnionych w podprogramie*...
- s.18 w. 21 jest ...*W podrozdziale tym skupiono się na przedstawieniu tylko konwencjonalnych*..... powinno być ...*W podrozdziale tym przedstawiono tylko konwencjonalne*....
- s.20 w. 8 jest ...*oraz często bywa zanieczyszczony* ... powinno być....*oraz często bywa on zanieczyszczony*...
- s. 27 w. 3 jest ...*objętościowego natężenie przepływu gazu*... powinno być ... *objętościowego natężenia przepływu gazu*...
- s. 27 w. 11 jest ... *W pracy amplitudę napięcia przemiennego regulowano*... powinno być ... *W badaniach amplitudę napięcia przemiennego regulowano*...
- s.111 w. 2 niewłaściwy numer podrozdziału, jest*Podrozdział 4.4.3* ... powinno być*Podrozdział 4.4.2*

4. Ogólna ocena rozprawy

Podjęty w recenzowanej pracy doktorskiej temat jest aktualny, ponieważ wzbogaca wiedzę na temat zjawisk występujących przy pozyskiwaniu wodoru a w szczególności z nośników ciekłych przy wykorzystaniu plazmy mikrofalowej. Postawiony cel pracy Doktorant osiągnął poprzez realizację badań eksperymentalnych, a ich wyniki zostały udokumentowane dużą liczbą analiz zarówno efektywności procesu pozyskiwania wodoru jak i składu gazów biorących udział w procesie.

Doktorant przeprowadził serię badań eksperymentalnych dotyczących możliwości wykorzystania plazmy mikrofalowej do efektywnego pozyskiwania wodoru z ciekłych nośników takich jak etanol, izopropanol, nafta. Przy realizacji badań Doktorant posługiwał się zaawansowanymi metodami badawczymi dotyczącymi diagnostyki plazmy oraz analizy składu gazów biorących udział w badanym procesie. Wybrane wyniki badań eksperymentalnych porównywane były z wynikami modelowania matematycznego, co pozwalało na poznanie i ocenę zjawisk zachodzących podczas przebiegu eksperymentu jak również pozwoliły na skuteczne postępowanie w procedurze doboru parametrów procesu.

Wykorzystując metody symulacyjne skojarzone z eksperymentem wyznaczył najbardziej korzystne z punktu widzenia efektywności produkcji wodoru parametry procesu między innymi położenie zwieraka falowodowego. W wyniku przeprowadzonych badań Doktorant stwierdził, że najwyższą wydajność energetyczną produkcji wodoru $26,9 \text{ g(H}_2\text{)/kWh}$ uzyskano stosując metodę parowego reformingu par etanolu z wykorzystaniem MŻP 915 MHz. Wprawdzie wartość osiągniętej wydajności energetycznej jest zaledwie zbliżona do połowy wydajności rekomendowanej przez DOE jako kryterium efektywnej produkcji wynoszące $60 \text{ g(H}_2\text{)/kWh}$ ale Doktorant zauważa że kryterium tego nie osiągnięto w żadnych badaniach dotyczących technologii produkcji rozproszonej. Zauważa, że podejście do technologii rozproszonych może się zmienić zwłaszcza, gdy zostaną uwzględnione inne czynniki. Widzi również możliwość poprawy tych wskaźników poprzez zmiany parametrów procesu powiązane ze zmianami konstrukcyjnymi generatora plazmy, co Doktorant planuje, jako temat przyszłych badań. Z dostępnych danych literaturowych wynika, że jedynie w badaniach Sun i in. [122] osiągnięto wyższą wartość wydajności energetycznej niż w badaniach Doktoranta. Wobec powyższego osiągnięte w pracy wartości wskaźników efektywności produkcji wodoru mogą być uznana przy obecnym stanie techniki za efektywne dla rozproszonej produkcji wodoru. Jednocześnie osiągnięty rezultat stanowi przyczynek do dalszych prac nad możliwością praktycznego wykorzystania tej technologii.

Za najważniejsze osiągnięcia badawcze Doktoranta uznaje:

- opracowanie metody doboru parametrów pracy mikrofalowego źródła plazmy zapewniającej efektywną produkcję wodoru,
- rozpoznanie zależności wpływu mocy absorbowanej przez plazmę i objętościowego natężenia przepływu gazu nośnego, na szybkość i wydajność energetyczną produkcji wodoru,

- opracowanie charakterystyk elektrodynamicznych mikrofalowego źródła plazmy na podstawie eksperymentu i przyjętego modelu plazmy mikrofalowej.

Podsumowując przeprowadzoną opinię o rozprawie doktorskiej Pana mgra Roberta Miotka stwierdzam, że:

- zagadnienie naukowe podjęte przez Doktoranta zostało wybrane i sformułowane prawidłowo,
- cele pracy zostały osiągnięte, przy czym sposób realizacji założonych celów stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego,
- realizując pracę Doktorant wykazał się samodzielnością, umiejętnością organizowania badań doświadczalnych a także szeroką wiedzą w tym również w zakresie wszechstronnego analizowania wyników badań,
- wyniki przedstawionych w pracy badań poszerzają wiedzę o produkcji wodoru z substancji ciekłych w plazmie wyładowania mikrofalowego oraz mają duże znaczenie poznawcze.

5. Wniosek końcowy

Opiniowana praca doktorska pt.; *"Badania produkcji wodoru z substancji ciekłych w plazmie wyładowania mikrofalowego "* spełnia ustawowe wymagania stawiane rozprawom doktorskim. Stosownie do przepisów ustawy o stopniach naukowych i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 roku (Dz. U.Nr 65, poz.595, z późn. zm., Dz. U. z 2017 r. poz.1789) wnoszę o dopuszczenie Pana mgra. Roberta Miotka do publicznej obrony rozprawy przed Radą Naukową Instytutu Maszyn Przepływowych im. Roberta Szewalskiego Polskiej Akademii Nauk w Gdańsku.