

УДК 669.018.73

DOI: 10.15587/1729-4061.2018.124085

Дослідження та контроль чистоти продукційного водню високого ступеня очищення при електролізному способі виробництва

В. Є. Нікольський, О. Ю. Олійник, В. В. Ведь, О. М. Гнатко, А. М. Пугач, Ю. М. Барташевська

На діючій електролізній установці на водневій станції отримання водню виконані дослідження чистоти продукційного водню високого ступеню очищення на вміст у ньому мікроконцентрації азоту на рівні 0,00005–0,0001 %. Для достовірності контролю чистоти технічного водню застосована цифрова фільтрація сигналу хроматографа, що заснована на байєсовському підході при мовах априорної невизначеності результатів досліджень. Визначена чистота отриманого продукційного водню на відповідність сертифікаційним показниками чистоти водню марки А

Ключові слова: електролізна установка, ступінь очищення, концентрація продукційного водню, домішка хроматографія, цифрова фільтрація

1. Введение

В последние два десятилетия в мире значительно возрос интерес к разработке современных технологий получения водорода. Это связано, в первую очередь, с мировым энергетическим кризисом, в котором водороду отведена одна из ведущих ролей топлива будущего [1]. Такое привилегированное положение водорода можно пояснить тем, что использование водорода является одним из возможных решений проблемы дефицита органического топлива [2]. Кроме того, использование водорода приводит к нулевым загрязнениям окружающей среды продуктами сгорания, поскольку в результате выделения энергии побочными продуктами являются лишь тепло и вода [3].

Водород широко используется в качестве технологического компонента в различных отраслях промышленности: химической и нефте-химической (производство мономеров), энергетике (создание автономных стационарных и мобильных источников энергии для питания топливных элементов). Кроме того, водород применяют в восстановительной металлургии (отжиг сталей специального назначения, легирование порошков, получение прецизионных сплавов), полупроводниковой, микро- и наноэлектронной, пищевой, медицинской (производство особо чистых материалов, веществ и изделий) отраслях [4].

Для реализации ряда передовых перспективных процессов и технологических процессов возникает острая нужда в получении водорода с высокой степенью чистоты [5]. При этом потребность в сверхчистом водороде марки А для разных целей может варьироваться в широких пределах [6, 7]. При этом сверхчистый водород как коммерческий продукт на украинском рынке долгое время отсутствовал [8].

Возросшая потребность в водороде высокой степени очистки 0,000005–0,0002 % обуславливает минимальную концентрацию азота в товарном водороде до 0,0001 % [7].

Параллельно с потребностью в современных технологиях производства водорода высокой степени очистки возникает необходимость разработки и применения надежных методов определения и контроля его чистоты. Сегодня мировой практике отсутствует единый универсальный подход к определению и контролю чистоты производимого водорода [9].

Актуальной научной проблемой является проведение исследований по определению чистоты водорода и степени его очистки от примесей при его товарном производстве.

2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

Среди специалистов отсутствует единое мнение о наиболее рентабельном способе производства водорода [10]. На основе экспериментальных данных работы [11] авторы делают вывод, что самым доступным по себестоимости процессом получения водорода является конверсия метана. Однако, как отмечено в работе [12], при использовании указанной технологии можно получить водород с чистотой 95–98 %, а при использовании дополнительных энергозатратных технологий очистки можно добиться чистоты водорода 99,99 %.

Одной из самых перспективных технологий получения производимого водорода является технология с применением электролиза [13]. Авторы работы [14] отмечают электролизёр как один из самых потенциально экономически эффективных способов производства водорода. Электролизные установки по производству водорода представляют собой надежные, полностью автоматизированные экологически безопасные водородные генераторы, основанные на технологии неорганического мембранного (ИМЕТ) электролиза водных растворов щелочей [15]. В щелочном электролизе, реакция протекает в растворе, состоящем из воды и жидкого электролита (30 % KOH) между двумя электродами. При достаточном напряжении между двумя электродами, на катоде накапливаются молекулы H_2 , а на аноде после прохождения ионов OH^- через 30 % раствор электролита KOH накапливается O_2 [16]. Полученный водород подвергается дополнительной очистке от паров воды и кислорода, степень которой зависит от требований заказчика. Чистота производимого водорода при этом достигает значений 99,9998 % (в атмосферу выделяется чистый кислород 99,7 %). Примесями в производимом водороде являются только пары воды. При необходимости чистота производимого водорода может быть доведена до 99,9998 % [17].

Таким образом, наиболее перспективной технологией производства технического водорода высокой степени чистоты следует признать технологию, основанную на применении процессов электролиза.

Главной трудностью при производстве производимого водорода высокой степени очистки является необходимость контроля чистоты продукта [18]. Данная задача решается разработчиками технологии производства в каждом

конкретном случае индивидуально с учетом технологических особенностей процесса и конструктивных характеристик оборудования [19].

3. Цель и задачи исследования

Целью работы является проведение исследований по определению и контролю чистоты водорода и степени его очистки от примесей (азота) в микроконцентрациях 0,000005–0,0002 %.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- разработать метод определения и контроля чистоты водорода и степени его очистки от примесей (азота) в микроконцентрациях 0,000005–0,0002 % с использованием современных средств измерительной техники;
- провести экспериментальные исследования по определению чистоты производимого водорода на действующей электролизной установке фирмы Hydrogen Technologies (Норвегия);
- с целью повышения достоверности контроля чистоты технического водорода использовать цифровую фильтрацию сигнала хроматографа;
- разработать рекомендации по устранению или наладке электролизной установки в случае, если чистота производимого водорода не соответствует заявленным характеристикам в технической документации на оборудование.

4. Описание технологии получения производимого водорода высокой степени очистки

Одним из мировых лидеров в производстве электролизных установок для получения водорода, фирмой Hydrogen Technologies (Норвегия) в условиях трубного завода «Сентравис Продакшенн Юкрейн» г. Никополь (Украина) сооружена и введена в эксплуатацию водородная станция. Станция обеспечивает производимым техническим водородом технологический процесс термообработки труб в защитной атмосфере, в качестве которой используется особо чистый водород.

На рис. 1 приведена технологическая схема получения производимого водорода высокой степени очистки.

Водород образуется в результате электролиза при прохождении электрического тока через электролит (25 % водный раствор KOH). При этом молекулы воды расщепляются в соотношении 2:1, кислород выбрасывается в атмосферу, водород после очистки направляется на технологические нужды [20].

В табл. 1 приведены технические характеристики атмосферного электролизера фирмы Hydrogen Technologies (Норвегия).

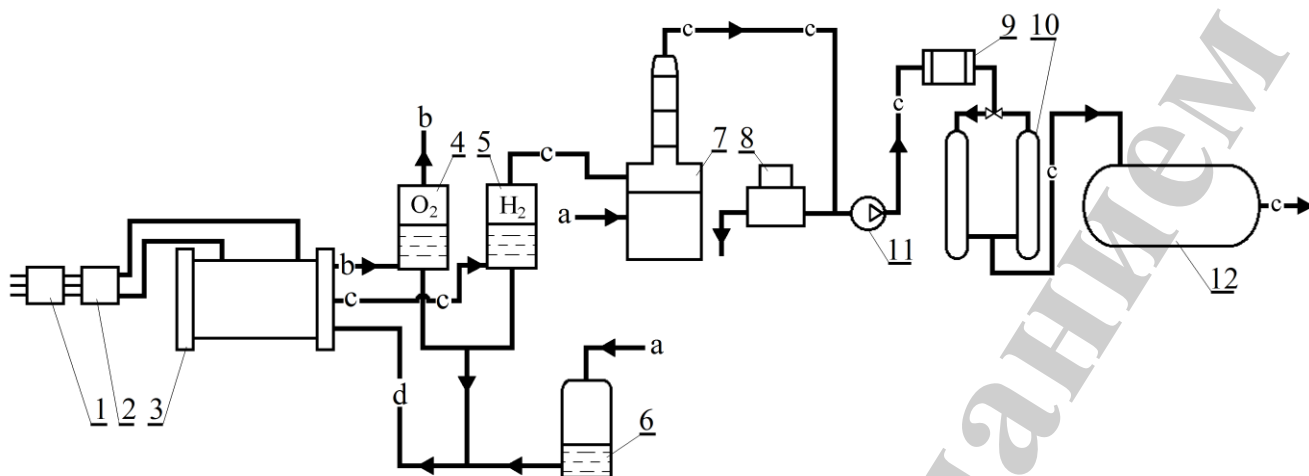


Рис. 1. Технологическая схема получения продукционного водорода:
 1 – трансформатор; 2 – выпрямитель; 3 – электролизер; 4, 5 – газощелочной сепаратор; 6 – щелочная емкость; 7 – скруббер; 8 – газгольдер; 9 – очистка; 10 – осушка; 11 – многоступенчатый компрессор; 12 – ресивер; а – вода; б – кислород; с – водород; d – электролит

Таблица 1

Технические характеристики атмосферного электролизера

Наименование параметра	Значение
Производительность водорода, H_2 , $nm^3/ч$	10–485
Максимальная производительность H_2 на ячейку, $nm^3/ч$	2,11
Потребление электроэнергии при нагрузке 4000 А DC, кВт·ч/ nm^3 , H_2	4,1±0,1
Потребление электроэнергии при нагрузке 5150 А DC, кВт·ч/ nm^3 , H_2	4,3±0,1
Чистота H_2 , %	99,9±0,1
Чистота O_2 , %	99,9±0,1
Чистота H_2 после очистки, %	99,9998
Давление H_2 на выходе из электролизера, кПа	43,2
Максимальное давление H_2 на выходе из электролизера, кПа	1,46±4,91
Рабочие параметры	
Рабочая температура, °С	80
Диапазон производительности	Автоматический, 20–100 % от максимальной производительности
Электролит	25 %-ный водный раствор KOH
Подача воды, л/ nm^3 H_2	0,9

В процессе эксплуатации электролизера у фирмы разработчика и производителя установки возникла потребность в исследовании чистоты производимого водорода. Целью исследования стало определение характеристик продукта и проверка соответствия параметров водорода заявляемым паспортным данным. Необходимо также установить влияния технологических параметров процесса производства на степень чистоты производимого водорода.

5. Исследования чистоты производимого водорода высокой степени очистки

Из-за отсутствия каких-либо данных об уровне загрязнения производимого водорода азотом на выходе из электролизера исследования чистоты производимого водорода высокой степени очистки проводили в 2 этапа:

- исследования наличия азота в пробах производимого водорода в микроконцентрациях $[N_2]$ 0,001–0,01 % (грубая оценка);
- исследования наличия азота в пробах производимого водорода в микроконцентрациях $[N_2]$ 0,00005–0,0001 % (тонкая оценка).

Первый этап обеспечивает оценку диапазона разброса микроконцентрации азота в производимом водороде, обусловленной технологией получения и степенью очистки водорода в самом электролизере. Вторым этапом предусматривается корректирование точности определения концентрации $[N_2]$, полученной с применением термокондуктометрического детектора (TCD).

Определение микроконцентраций азота в отобранных пробах выполняли на хроматографе «Agilent Technologies G890 N» с детектором TCD. Уточняющие исследования микроконцентраций азота в производимом водороде (тонкая оценка) проводили с использованием более чувствительного гелио-ионизационного детектора (HID).

Оценивали содержание определяемых компонентов в техническом водороде по методу абсолютной градуировки (калибровки). При количественном определении содержания примесей в водороде использовали измерение площадей пиков хроматограмм. В соответствии с методом была использована прямая пропорциональная зависимость между площадью пика примеси и содержанием в хроматографируемой пробе: $S=km$, где S – площадь пика на хроматограмме, m – масса данного компонента в пробе, k – коэффициент пропорциональности. Площади пиков измеряли на хроматограмме с помощью интегратора. Погрешность измерения площади пика хроматограммы не превысила 1 %.

По полученным данным были построены градуировочные (калибровочные) графики в координатах S_i-C_i (площадь– массовое содержание вещества в пробе (%)) для серии образцовых растворов с точно известной концентрацией C_i примесей в техническом водороде. Затем строго в тех же условиях хроматографировали пробы водорода с неизвестной концентрацией C_{H_2} и измеряли площади пиков кислорода и азота. Площади пиков кислорода в исследуемых пробах рассчитывались для проверки версии о возможном попадании воздуха в систему при выборке продуцированного водорода в баллоны. По градуировочному графику находили концентрацию C_{N_2} определяемого вещества в анализируемом растворе. Концентрацию C_{H_2} определяли расчетным путем.

Для реализации указанных этапов гравиметрическим методом с помощью весов фирмы «Mettien- Toledo» и «Sartorius» были изготовлены реперные эталонные смеси водорода. Молекулярная доля азота в водороде составила 0,00464 % и 0,00234 % соответственно. Данные концентрации соответствовали первой и второй точкам для построения калибровочной кривой, характеризующей микроконцентрацию азота в исследуемом водороде. Третьей точкой при построении калибровочной кривой, характеризующей микроконцентрацию азота в исследуемом водороде, служил водород высокой чистоты (1,0 см³/м³) производства фирмы «Linde Gas» (Германия). Показатели аттестованного эталонного водорода соответствовали чистоте 99,9999 % с молярной долей азота C_{N2} в нем 0,00010 %.

Изготовленные смеси проходили процесс гомогенизации в течение 72 часов, после чего осуществлялась их аттестация на газовом хроматографе «Agilent Technologies G890 N» с гелий-ионизационным детектором (HID).

Калибровочную кривую распределения микроконцентраций азота в водороде, полученную с помощью детектора TCD, получали аналогичным способом. В качестве реперных эталонных смесей использовали водородные смеси с молекулярными долями азота в водороде 0,525 % и 0,046 % соответственно. Третьей точкой при построении калибровочной кривой служил водород высокой чистоты производства фирмы «Linde Gas» (Германия) молярной долей азота C_{N2} в нем 0,00010 %.

На рис. 2, 3 представлены калибровочные кривые распределения микроконцентраций азота в водороде, полученная с помощью TCD детектора и HID детектора, соответственно. Кривая, представленная на рис. 2, аппроксимируется уравнением вида $y=2312,9x-0,0016$ с коэффициентом регрессии $R^2=1$. Кривая, представленная на рис. 3, аппроксимируется уравнением вида $y=283,57x-27,518$ с коэффициентом $R^2=0,9999$ [21].

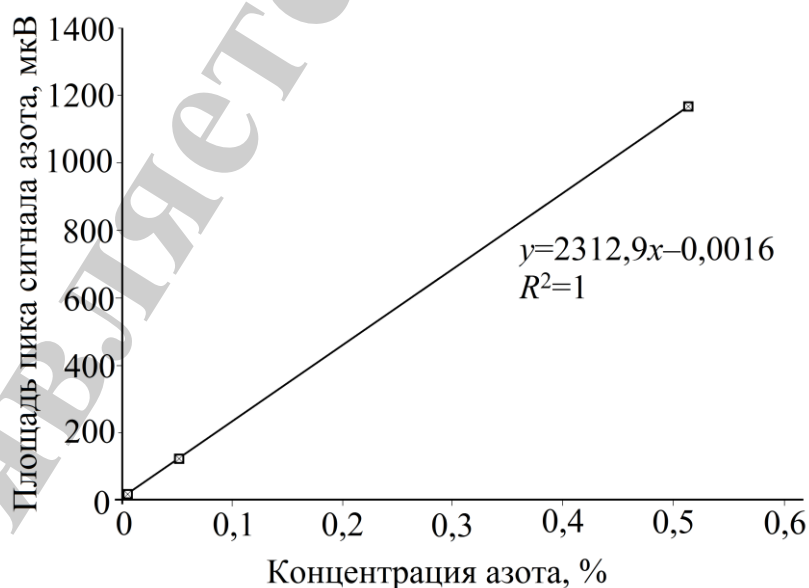


Рис. 2. Калибровочная кривая распределения микроконцентраций азота в водороде, полученная с помощью детектора TCD

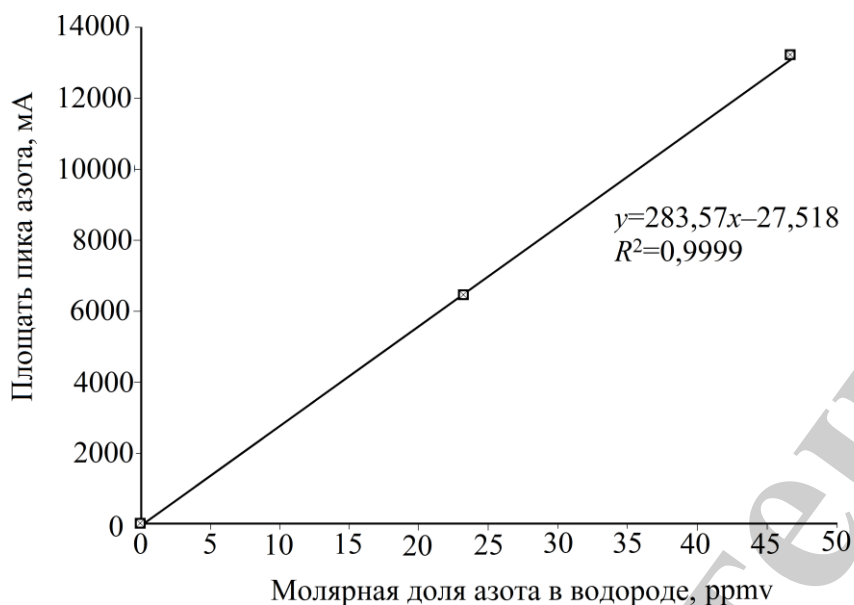


Рис. 3. Калибровочная кривая распределения микроконцентраций азота в водороде, полученная с помощью детектора НІD

Коэффициенты регрессии калибровочной кривой (рис. 2) определялись с помощью инструмента регрессионного анализа встроенного в Excel, в надстройке «Пакет анализа» (рис. 4).

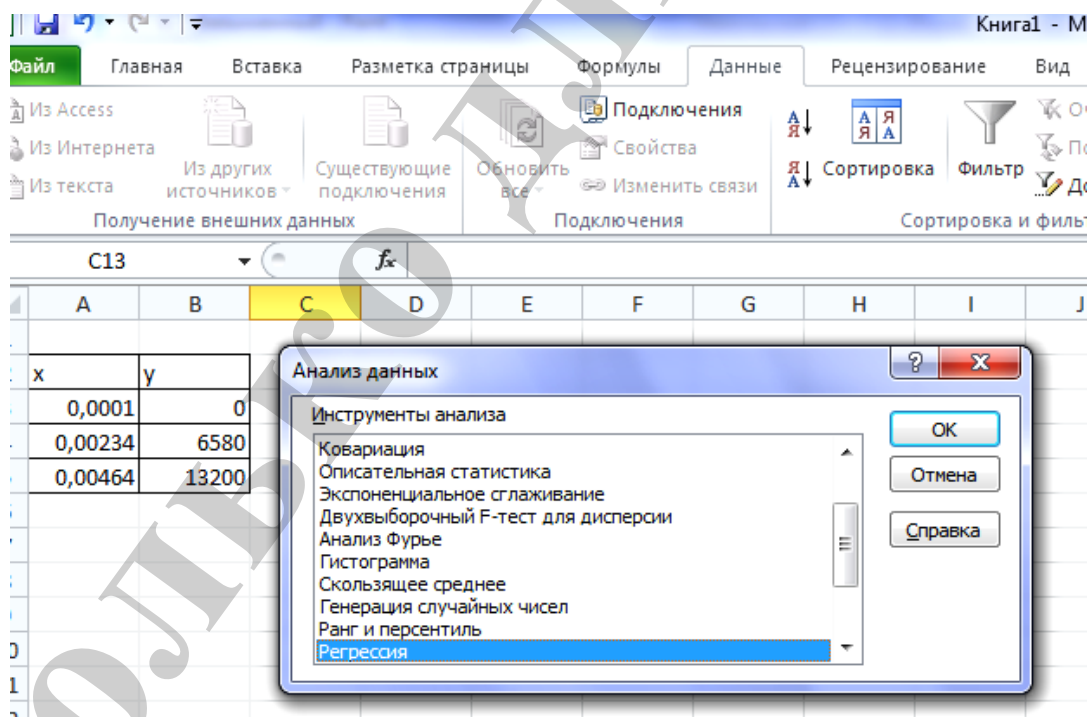


Рис. 4. Окно инструмента регрессионного анализа

Результаты вычислений коэффициента регрессии и аппроксимации калибровочных кривых приведены на рис. 5.

Вывод итогов

Регрессионная статистика					
Множественный R	0,999				
R-квадрат	0,999999989				
Нормированный R-квадрат	0,999930841				
Стандартная ошибка	1,88784E-05				
Наблюдения	3				

Дисперсионный анализ					
	df	SS	MS	F	Значимость F
Регрессия	1	1,0306E-05	1,0306E-05	28917,6747	0,003743634
Остаток	1	3,56393E-10	3,56393E-10		
Итого	2	1,03064E-05			

	Коэффициент	Стандартная ошибка	t-статистика	P-Значение	Нижние 95%	Верхние 95%	Нижние 95,0%	Верхние 95,0%
Y-пересечение	-0,0016	1,7223E-05	5,357332264	0,117479534	-0,00012657	0,000311109	-0,00012657	0,000311109
Переменная X 1	2312,9	2,02258E-09	170,0519765	0,003743634	3,18244E-07	3,69642E-07	3,18244E-07	3,69642E-07

Рис. 5. Результаты расчета регрессионной статистики

Коэффициенты регрессии калибровочной кривой (рис.3) были определены аналогичным образом.

Для исследований производственный водород отбирался в виде проб в специально подготовленные (предварительно вакуумированные) баллоны объемом 10 л в представительных точках промышленной установки по выработке производственного водорода. Баллоны нормировали. Перед забором проб магистрали, соединяющие баллоны с точками отбора проб и сами баллоны продувались в течение 30 минут производственным водородом, чтобы исключить попадание в исследуемые пробы каких либо загрязнений.

Для проведения исследований на хроматографе «Agilent Technologies G890 N» из каждого нормированного баллона отбирали 5 инъекций с целью последующего их введения в хроматограф. Перед анализом хроматограф и соединяющие баллон-хроматограф магистрали «промывали» производственным водородом течение 10 минут из исследуемого баллона. По окончании процесса «промывки» последовательно осуществляли ввод инъекций в хроматограф на определение микроконцентраций азота и водорода. Время экспозиции соответствовало регистрации на дисплее хроматографа максимальной концентрации азота и составило ≈ 4 минуты.

Площадь пика микроконцентраций рассчитывалась в mkV . Анализ проводился до устойчивости показателя пика на дисплее. Одновременно контролировался пик концентрации кислорода в исследуемых пробах по истечении времени экспозиции 2 минуты.

Сигнал хроматографа обрабатывался с использованием разработанного алгоритма цифровой фильтрации. Предложенный алгоритм фильтрации шумов обеспечивает минимальный возможный доверительный интервал для каждой точки хроматограммы. Структура модели была разработана для обработки зашумленных результатов измерения вибращастотных преобразователей [21]. Модель основана на байесовском подходе, использующем априорную информацию относительно параметров модели. Такая информация выражается в виде априорной вероятности или функции плотности вероятности. Затем начальные вероятности «пересматриваются», с помощью выборочных данных, которые

находят свое отображение в виде апостериорного распределения оценок параметров или переменных. Вид практической реализации алгоритма фильтрации результатов макетных испытаний виброчастотного датчика в программной среде Python (Python Software Foundation License) приведен в работе [22]. Модель была доработана и адаптирована для работы с массивами данных, полученных при обработке хроматограмм.

Суть полученной модели разработанного алгоритма цифровой фильтрации хроматографа лежит в следующем: создается модель сбора данных, которая зависит от измеряемого параметра. В данном случае цель интерполяции данных с помощью прямой вида $y=ax+b$ (делаем предположение, что все данные имеют линейную зависимость с наложенным на нее гауссовым шумом с известной дисперсией). Тогда a и b выступают в роли параметров, вероятные значения которых необходимо определить, а функция правдоподобия – гауссова функция со средним, заданным уравнением прямой, и данной дисперсией. Априорная вероятность включает в себя информацию, известную до проведения анализа. Например, точно известно, что прямая должна иметь положительный наклон, или, что значение в точке пересечения с осью y должно быть положительным, – все это учитывает предложенная модель. При задании априорного распределения указывали первый аргумент, а также границы распределения (второй и третий аргументы).

Обработанные результаты исследований представлены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты исследований микроконцентрации азота и кислорода в пробах продукционного водорода

№ баллона	№ пробы	Площадь пика N_2 в инъекции, mkV	Площадь пика O_2 в инъекции, mkV
1	1	308,1	4,80
	2	309,0	4,80
	3	309,8	4,79
	4	309,8	4,80
	5	309,8	4,80
2	1	295,3	4,49
	2	280,0	4,50
	3	279,2	4,50
	4	279,0	4,49
	5	279,0	4,50
3	1	285,3	4,50
	2	284,9	4,55
	3	280,3	4,49
	4	280,1	4,50
	5	280,1	4,50
4	1	279,7	4,45
	2	278,9	4,44

	3	278,6	4,40
	4	278,0	4,41
	5	278,1	4,41
5	1	278,1	4,46
	2	277,9	4,46
	3	278,0	4,45
	4	277,0	4,45
	5	277,0	4,45

Анализ данных, приведенных в табл. 2, свидетельствует, что осредненное значение площади пиков $[N_2]$, в исследуемых пробах с использованием термокондуктометрического детектора (TCD) составило 286,04 mkV. По калибровочной зависимости площади пика микроконцентрации азота в водороде определяли концентрацию азота в продукционном водороде.

Одновременно осредненное значение площади пика кислорода в исследуемых пробах составило 4,54 mkV.

Микроконцентрация азота в исследуемом водороде соответствовала в среднем 0,1 %, что определяет чистоту продукционного водорода на уровне $99,9 \pm 0,1$ %.

6. Обсуждение результатов исследования чистоты продукционного водорода с высокой степенью очистки

Исследования чистоты продукционного водорода высокой степени очистки на содержание в нем микроконцентрации азота необходимо для решения задач дефицита топлива, расширения элементной базы нанoeлектроники. Отсутствие сегодня апробированной методики исследования чистоты продукционного водорода высокой степени очистки существенно сдерживает развитие украинского производства водорода высокой степени очистки.

Предложенный метод определения и контроля чистоты продукционного водорода включает два этапа исследования на хроматографе: грубая оценка наличия азота в пробах продукционного водорода в микроконцентрациях $[N_2]$ 0,001–0,01 % с использованием детектора TCD и тонкая оценка наличия азота в микроконцентрациях $[N_2]$ 0,00005–0,0001 % с применением детектора НІD.

Достоверность контроля обеспечивается специальной процедурой отбора проб (подготовка баллонов, выбор представительных точек отбора и т. д.). Для повышения достоверности контроля при обработке результатов измерения хроматографа использовали алгоритм цифровой фильтрации.

Соотношение осредненной площади пика кислорода и азота в исследуемых пробах составило $4,54/286,04=0,016$, а процентное соотношение концентрации кислорода и азота в окружающем воздухе $21/79=0,27$ [19]. Это указывает на отсутствие попадания воздуха в пробы продукционного водорода. Поэтому на втором этапе измерений измерялась концентрации азота в водороде.

Полученные данные исследований позволяют утверждать, что чистота продукционного водорода находится в пределах $99,9 \pm 0,1$ %. Это не соответ-

ствует сертификационным показателям чистоты продукционного водорода, заявляемой фирмой-производителем, равной 99,9998 %.

Высокий уровень микроконцентрации азота в водороде обуславливается изношенностью поршневых колец поршней компрессора. Не герметичность поршневых колец является причиной попадания азота в микроконцентрациях в продукционный водород.

В соответствии с технологическим регламентом, продукционный водород перед попаданием в ресивер сжимается в многоступенчатом поршневом компрессоре. Количество ступеней компрессора обусловлено степенью сжатия продукционного водорода. При переходе газа с одной ступени на другую осуществляется охлаждение компрессора. Охлаждение поршневого компрессора производится техническим азотом при давлении 10МПа. Высокое давление азота и отсутствие герметичности в системе охлаждения компрессора по причине изношенности в процессе эксплуатации поршневых колец в ступенях компрессора приводит к повышению микроконцентрации азота в продукционном водороде. Это отражается на чистоте водорода.

Для подтверждения выдвинутой гипотезы была произведена замена поршневых колец в ступенях компрессора. После замены поршневых колец были проведены повторные исследования чистоты продукционного водорода по описанной выше разработанной методике. В результате исследований зафиксирована чистота продукционного водорода на уровне $99,99 \pm 0,01$ %, что соответствует водороду марки А [23].

Разработанный метод контроля чистоты продукционного водорода в настоящее время введен в технологический регламент предприятия. Метод может быть использован для определения чистоты продукционного водорода полученного с использованием электролизной технологии, а также при иных технологиях получения.

7. Выводы

1. Проведенные экспериментальные исследования по определению чистоты продукционного водорода на электролизной установке фирмы Hydrogen Technologies (Норвегия) в условиях трубного завода «Сентравис Продакшенн Юкрейн» г. Никополья. Определение чистоты водорода и степени его очистки от примесей (азота) в микроконцентрациях, осуществлено в два этапа измерений:

– исследования наличия азота в пробах продукционного водорода в микроконцентрациях $[N_2]$ 0,001–0,01 % (грубая оценка);

– исследования наличия азота в пробах продукционного водорода в микроконцентрациях $[N_2]$ 0,00005–0,0001 % (тонкая оценка).

2. Определена чистота продукционного водорода в исследованиях $99,9 \pm 0,1$ %. Данное значение чистоты не соответствует сертификационным показателям чистоты продукционного водорода, заявляемой фирмой-производителем 99,9999 %.

3. Проанализированы причины несоответствия зафиксированной чистоты продукционного водорода заявленным характеристикам. Анализ результатов исследований показал, что причиной высокой концентрации азота в водороде

является изношенность поршневых колец поршней ступени компрессора. Негерметичность обуславливает попадание азота в микроконцентрациях в продукционный водород.

4. Произведена замена поршневых колец в ступени компрессора. Проведены повторные исследования чистоты продукционного водорода. Установлено, что чистота продукционного водорода при повторных исследованиях составила $99,99 \pm 0,01$ %, что соответствует водороду марки А и удовлетворяет требованиям технологического регламента заказчика.

Литература

1. Vičáková O., Straka P. Production of hydrogen from renewable resources and its effectiveness // International Journal of Hydrogen Energy. 2012. Vol. 37, Issue 16. P. 11563–11578. doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.05.047
2. Tollefson J. Hydrogen vehicles: Fuel of the future? // Nature. 2010. Vol. 464, Issue 7293. P. 1262–1264. doi: 10.1038/4641262a
3. Steele B. C. H., Heinzl A. Materials for fuel-cell technologies // Materials for Sustainable Energy. 2010. P. 224–231. doi: 10.1142/9789814317665_0031
4. Словецкий Д. И. Сверхчистый водород // The Chemical Journal. 2010. С. 33–35.
5. Словецкий Д. И., Чистов Е. М., Рошан Н. Р. Производство чистого водорода // Альтернативная энергетика и экология. 2004. № 1. С. 43–46.
6. A review on development of industrial processes and emerging techniques for production of hydrogen from renewable and sustainable sources / Chaubey R., Sahu S., James O. O., Maity S. // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2013. Vol. 23. P. 443–462. doi: 10.1016/j.rser.2013.02.019
7. Chisholm G., Cronin L. Hydrogen From Water Electrolysis // Storing Energy. 2016. P. 315–343. doi: 10.1016/b978-0-12-803440-8.00016-6
8. Виноградов Д. В. Современное состояние водородной энергетики // Вопросы атомной науки и техники. 2006. № 1. С. 153–155.
9. Continuous high purity hydrogen generation from a syngas chemical looping 25kWth sub-pilot unit with 100% carbon capture / Tong A., Sridhar D., Sun Z., Kim H. R., Zeng L., Wang F. et. al. // Fuel. 2013. Vol. 103. P. 495–505. doi: 10.1016/j.fuel.2012.06.088
10. Kothari R., Buddhi D., Sawhney R. L. Comparison of environmental and economic aspects of various hydrogen production methods // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2008. Vol. 12, Issue 2. P. 553–563. doi: 10.1016/j.rser.2006.07.012
11. Kim M. Hydrogen production by catalytic decomposition of methane over activated carbons: kinetic study // International Journal of Hydrogen Energy. 2004. Vol. 29, Issue 2. P. 187–193. doi: 10.1016/s0360-3199(03)00111-3
12. Ursua A., Gandia L. M., Sanchis P. Hydrogen Production From Water Electrolysis: Current Status and Future Trends // Proceedings of the IEEE. 2012. Vol. 100, Issue 2. P. 410–426. doi: 10.1109/jproc.2011.2156750

13. A comprehensive review on PEM water electrolysis / Carmo M., Fritz D. L., Mergel J., Stolten D. // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2013. Vol. 38, Issue 12. P. 4901–4934. doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.01.151
14. Hydrogen production by water electrolysis: a review of alkaline water electrolysis, PEM water electrolysis and high temperature water electrolysis / Rashid M. M., Al Mesfer M. K., Naseem H., Danish M. // *International Journal of Engineering and Advanced Technology*. 2015. Vol. 4, Issue 3. P. 80–93.
15. Clean hydrogen generation through the electrocatalytic oxidation of ethanol in a Proton Exchange Membrane Electrolysis Cell (PEMEC): Effect of the nature and structure of the catalytic anode / Lamy C., Jaubert T., Baranton S., Coutanceau C. // *Journal of Power Sources*. 2014. Vol. 245. P. 927–936. doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.07.028
16. Call D., Logan B. E. Hydrogen Production in a Single Chamber Microbial Electrolysis Cell Lacking a Membrane // *Environmental Science & Technology*. 2008. Vol. 42, Issue 9. P. 3401–3406. doi: 10.1021/es8001822
17. Zeng K., Zhang D. Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications // *Progress in Energy and Combustion Science*. 2010. Vol. 36, Issue 3. P. 307–326. doi: 10.1016/j.peccs.2009.11.002
18. Grigoriev S., Porembsky V., Fateev V. Pure hydrogen production by PEM electrolysis for hydrogen energy // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2006. Vol. 31, Issue 2. P. 171–175. doi: 10.1016/j.ijhydene.2005.04.038
19. Gahleitner G. Hydrogen from renewable electricity: An international review of power-to-gas pilot plants for stationary applications // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2013. Vol. 38, Issue 5. P. 2039–2061. doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.12.010
20. Никольский В. Е. Экспериментальные исследования содержания азота в продукционном водороде при производстве его с высокой степенью очистки // *Вопросы химии и химической технологии*. 2011. № 5. С. 197–200.
21. Тараненко Ю. К., Олейник О. Ю. Применение байесовских методов при обработке сильно зашумленных результатов измерений // *Вимірювальна та обчислювальна техніка в технологічних процесах*. 2017. Т. 1. С. 205–210.
22. Тараненко Ю. К., Олейник О. Ю. Разработка модели для решения преодоления априорной неопределенности // *Вимірювальна та обчислювальна техніка в технологічних процесах*. 2017. Т. 2. С. 175–179.
23. ГОСТ 3022-80. Водород технический. Технические условия. М.: Изд-во стандартов, 1990. 26 с.