

■ Agnieszka Czakaj,
OMC Envag Sp. z o.o.

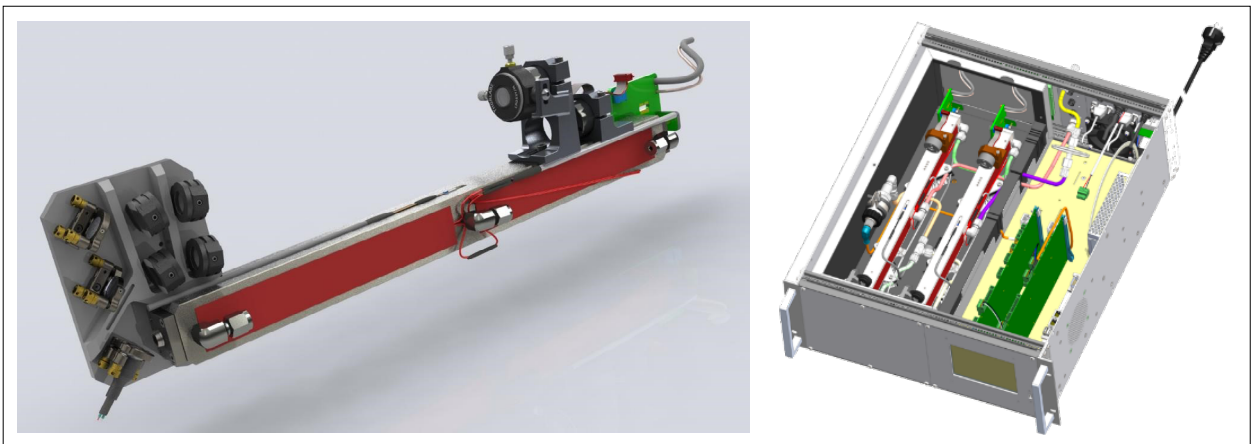
Pomiary jakości wodoru o klasie czystości dla ogniw paliwowych

OMC Envag Sp. z o.o. od 30 lat dostarcza aparaturę analityczną najwyższej klasy dla przemysłu i monitoringu środowiska. Nowe technologie OZE, w tym wodorowe, wymagają kontroli jakości wodoru z limitami detekcji na poziomie ppb. Oferujemy analizatory zanieczyszczeń wodoru ProCeas® w technologii OFCEAS (ang. Optical feedback cavity enhanced absorption spectroscopy), wynalezionej w Grenoble w trakcie badań nad detekcją śladowych składników atmosfery. Pozwala ona badać jakość wodoru, zapewniając prawidłowe funkcjonowanie wrażliwych elementów ogniw paliwowych.

Wzmoczone zużycie paliw kopalnych przyczyniające się do globalnego ocieplenia zwróciło uwagę na konieczność inwestowania w odnawialne źródła energii (OZE) celem zmniejszenia emisji gazów cieplarnianych, takich jak CO₂. OZE są rozwijane w odpowiedzi na wyzwania tj. troska o środowisko i neutralność

klimatyczna, ale też polityczno-ekonomiczne, jak np. samowystarczalność energetyczna. Rozwój OZE wspierają badania naukowe i nowoczesne technologie. Pozyskiwanie energii ze źródeł odnawialnych zależnych od czynników środowiskowych, takich jak instalacje fotowoltaiczne, czy farmy wiatrowe, nie

zawsze koreluje z możliwością wykorzystania tej energii w szczytach zapotrzebowania. Jedną z nowych form magazynowania energii jest transformacja chemiczna i przechowywanie wodoru wyprodukowanego przez elektrolizery zasilane przez OZE. Gdy nadejdzie odpowiedni czas, wodór może być efek-



Rys. 1 i 1a. Zintegrowany układ optyczny z laserem i detektorem, układ laserów w obudowie analizatora

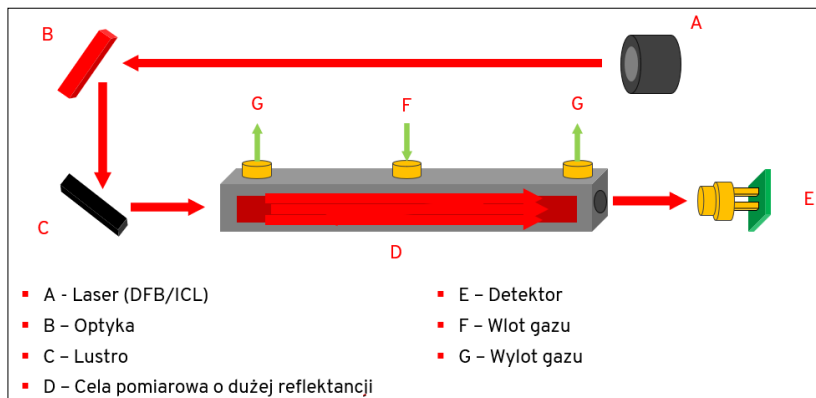
tywnie wykorzystany w technologii ogniw paliwowych, do zasilania pojazdów lub spalany w turbinach gazowych generujących energię. Spalanie wodoru jest wysokowydajne energetycznie i nie przyczynia się do emisji dwutlenku węgla.

Wymagania w zakresie jakości wodoru dla ogniw paliwowych

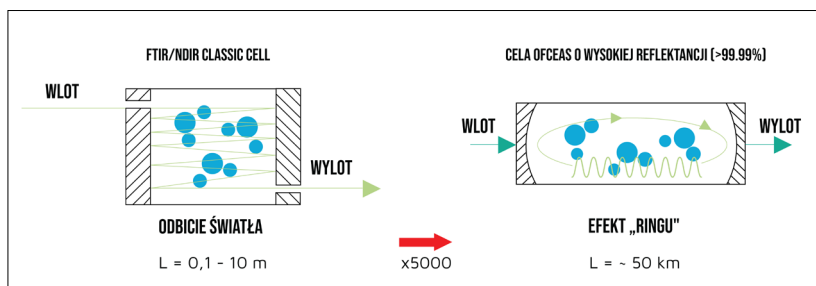
Maksymalne dopuszczalne stężenia zanieczyszczeń w wodorze przeznaczonym dla elektromobilności określają normy ISO 14687:2019 oraz PN-EN 17124:2019-01. Normy określają konieczność monitorowania zanieczyszczeń wodoru takich jak m. in. tlen i woda, obojętny argon, a także siarkowodór, tlenek węgla, kwas mrówkowy i aldehyd mrówkowy, amoniak i chlorowodór na poziomie poniżej 1 ppm. Nie ma jednej, optymalnej metody analitycznej dla wszystkich związków. Część metod osiąga selektywność przez derywatyzację, ale każdorazowo derywatywacja próbki, czy nawet samo doprowadzenie jej do analizatora w bezstratnym układzie poboru jest dużym wyzwaniem. Metoda analityczna powinna być dobrana do źródła pochodzenia wodoru, rodzaju i stężenia zanieczyszczeń, wymaganego czasu odpowiedzi. Przegląd metod dotyczących pomiaru czystości wodoru, w tym lista wszystkich związków jest dostępna w literaturze [1]. Nowoczesne techniki absorpcji w podczerwieni, takie jak OFCEAS umożliwiają pomiar najszerszego zakresu związków.

OFCEAS

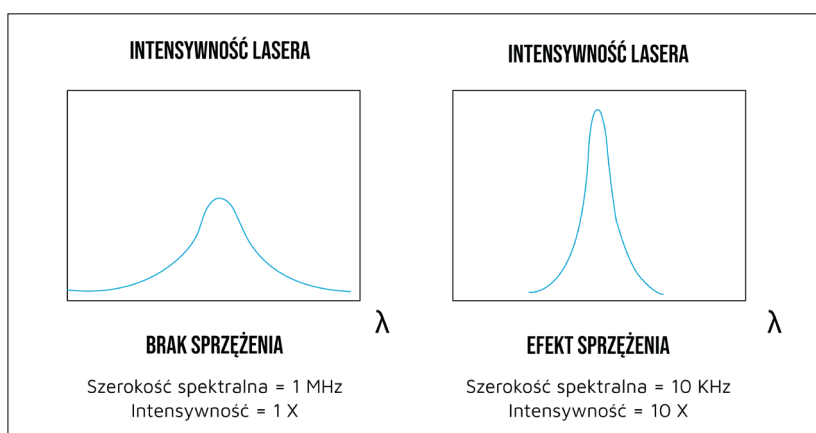
Technika OFCEAS wywodzi się z prac nad wysokorozdzielczą spektroskopią laserową z zastosowaniem wnęki rezonansowej. Powstała na Uniwersytecie Josepha Fouriera w Grenoble we Francji w odpowiedzi na potrzebę badań zawartości śladowych składników atmosfery (Morville, 2005). Przestrzajalny laser diodowy (rys. 1) emituje światło z zakresu podczerwieni, a molekularny „odcisk pal-



Rys. 2. Schemat drogi optycznej z układem poboru próbki gazowe



Rys. 3. Odbicie światła w komórkach pomiarowych w technice NDIR/FTIR oraz droga optyczna we wnęce rezonansowej w OFCEAS

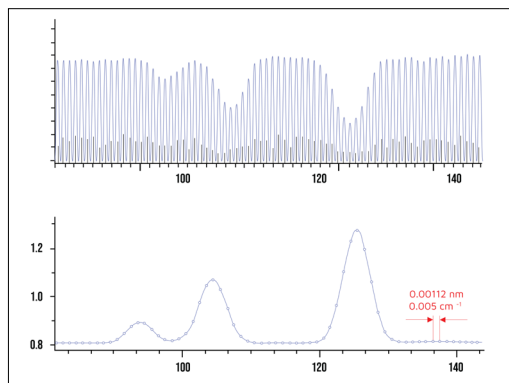


Rys. 4. Efekt sprzężenia zwrotnego na pasmo emisyjne lasera

ca” dla śladowych ilości związków znajdujących się w komorze pomiarowej powstaje dzięki absorpcji wąskich częstotliwości rezonansowych generowanych we wnęce optycznej. Rodzaj i ilość laserów można dobierać w zależności od potrzeb analitycznych (rys. 1a). Próbkę poddawana jest analizie w celi pomiarowej stanowiącej wnękę optyczną (rys. 2). We wnęce

optycznej znajdują się zwierciadła o bardzo dużym współczynniku odbicia, dzięki czemu osiągane są bardzo długie drogi optyczne, kilka tysięcy razy większe niż dla technik FTIR oraz NDIR, co wpływa na wielkość absorpcji zgodnie z prawem Lamberta-Beera (rys. 3).

Zastosowanie V-kształtnej wnęki rezonansowej oraz sprzężenia zwrot-



Rys. 5. Widmo częstotliwości rezonansowych wraz z efektem absorpcji promieniowania IR przez gaz w próbce (górze). Zintegrowane widmo o wysokiej rozdzielczości (dół).

Składnik	Nowe limity ISO 14687 (ppm)	ProCeas® LOD 3σ 60s (ppm)
H ₂ O	5	0.02
CH ₄	100	0.001
O ₂	5	0.1
CO ₂	2	0.01
CO	0.2	0.001
H ₂ S	0.004	0.001
HCHO	0.2	0.001
HCOOH	0.2	0.01
NH ₃	0.1	0.001
HCl	0.05	0.001

Tab. 1. Najwyższe dopuszczalne stężenia wybranych zanieczyszczeń w wodorze, a limity detekcji analizatora ProCeas.®

nego lasera eliminuje szумы spektralne z wnęki rezonansowej [2], wzmacnia emisję i czystość spektralną lasera (rys. 4). Synchronizacja częstotliwości lasera odpowiada za dostrojenie lasera krok po kroku do odpowiednich modów wnęki rezonansowej. 100 ms skany pozwalają na rejestrację 200 modów rezonansowych, a ich intensywność zależy następnie od absorpcji w próbce. Integracja modów pozwala

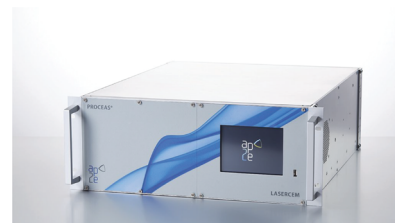
na otrzymanie widma absorpcji z rozdzielczością spektralną na poziomie 1 pm (rys. 5).

Analizator ProCeas® firmy Durag, Ap2E

Zastosowanie analizatora ProCeas® do analizy zanieczyszczeń wodoru wg ISO 14687 w kombinacji z techniką chromatografii gazowej zostało opisane przez badaczy z czołowych laboratoriów metrologicznych [3]. Zestaw dwóch analizatorów w technologii OFCEAS pozwala na analizę H₂O, O₂, CO₂, CO, HCHO, HCOOH, NH₃, CH₄. Natomiast standardowy laboratoryjny chromatograf gazowy z detektorami FID oraz TCD zawierający dwie kolumny pakowane i jedną kolumną PLOT (ang. *Porous Layer Open Tubular*) umożliwi wykrycie węglowodorów, Ar, O₂, N₂ i CO₂. Stanowi to kompletne rozwiązanie dla detekcji składników, których występowanie określane jest jako częste, możliwe, rzadkie i bardzo rzadkie do wykrycia w wodorze produkowanym metodami: elektrolitycznymi (PEM, alkaliczne), membranowymi i reformingu parowego.*

* *Wyjątek dla opisanego badania: formaldehyd*

OMC Envag oferuje w Polsce analizatory ProCeas® firm Durag i Ap2E w różnej kombinacji funkcjonalnej laserów i różnej zabudowie, stosownie do potrzeb klienta (rys. 6). Analizatory w technologii OFCEAS dostarczane są wraz z układem poboru próbki pod zmniejszonym ciśnieniem. Analizatory wyróżnia szybki czas odpowiedzi (30-100 s), bardzo niskie limity detekcji (tab. 1), precyzyjna kalibracja wewnętrzna, modułowa konstrukcja i przystępna cena.



Rys. 6. Zdjęcia analizatora ProCeas® wykorzystującego technologię OFCEAS dostępnego w różnych wersjach do zabudowy w szafie 19" i do zabudowy naściennej. Szafa pomiarowa z analizatorami. Na życzenie dostępne są modele analizatorów do strefy zagrożenia wybuchem

Artykuł powstał we współpracy OMC Envag Sp. z o.o. z firmami Durag oraz Ap2E. W tekście wykorzystano oryginalne grafiki producenta dzięki uprzejmości firmy Ap2E. □

Literatura

- 1 C. Beurey, B. Gozlan, M. Carré, T. Bacquart, A. Morris, N. Moore, K. Arrhenius, H. Meuzelaar, S. Persijn, A. Rojo, A. Murugan, Review and Survey of Methods for Analysis of Impurities in Hydrogen for Fuel Cell Vehicles According to ISO 14687:2019, *Frontiers in Energy Research*, 2021, 8, 615149.
- 2 J. Morville, S. Kassi, M. Chenevier, D. Romanini, Fast, low-noise, mode-by-mode, cavity-enhanced absorption spectroscopy by diode-laser self-locking, *Applied Physics B*, 2005, 80, 1027-1038.
- 3 K. Arrhenius, O. Bükler, A. Fischer, S. Persijn, N.D. Moore, Development and evaluation of a novel analyser for ISO14687 hydrogen purity analysis, *Measurement Science and Technology*, 2020, 31, 075010.