



ным $1/2$, для элементов, смежных с ним, – по $1/4$, для шести элементов, находящихся с подветренной стороны, – по $1/6$.

Принимая $Q = 0,1$ и учитывая вышеизложенные правила и расчетные соотношения (1), (3), (4), получим ячеечно-графическую схему клеточного автомата в условиях изменившихся метеопараметров через минимальный интервал времени $\Delta\tau$.

Новое значение концентраций в базовой ячейке составит $C_0(\tau + 1) = 1,098$.

Предложенный клеточный автомат реализован в виде программного приложения на языке C#. Пример работы программы продемонстрирован на рис. 3, 4. Показаны исходные данные (рис. 3) и результаты моделирования процесса распространения примеси загрязняющего вещества (рис. 4) в результате гипотетического аварийного выброса на территории Новомосковской акционерной компании «Азот».

Развитие предложенного математического аппарата и программного обеспечения будет связано с внесением изменений в правила клеточного автомата для учета неоднородности подстилающей поверхности, определенного сценария изменения метеопараметров, настройкой параметров клеточного автомата для различных условий внешней среды, а также с возможностью моделирования загрязнения воздуха источниками различных типов.

УДК 519.68:544.65

В.А. Василенко, А.С. Князева, Э.М. Кольцова

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

РАЗРАБОТКА ПРОГРАММНОГО МОДУЛЯ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ В ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ

A mathematical model of DMFC is developed. It taking into account electrochemical and convection processes in polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC). Electrodes voltage-current curves, expressions for the profiles of proton concentration across membrane thickness and time are obtained. Values of proton diffusion coefficients, convection rate and electrochemical reactions constants are derived thanks to model.

Представлена математическая модель, учитывающая электрохимические и конвективные процессы, протекающие в ионно-обменной мембране топливного элемента с прямой подачей метанола. Получены зависимости для определения концентрации протонов по толщине мембраны и во времени, вольт-амперных характеристик электродов и поляризационных кривых. Получены значения коэффициентов диффузии протонов, скорости конвективного переноса и константы электрохимических реакций, протекающих на электродах.

В настоящее время технология на основе топливных элементов является перспективным направлением малой энергетики. Экологически чистое и эффективное производство электроэнергии привлекает все больше

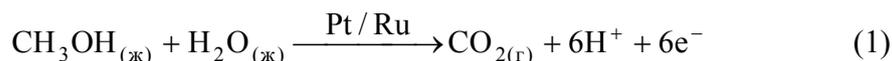


разработчиков и производителей в эту область. Топливные элементы, как правило, представляют интерес, как источники тока для автотранспорта, портативных устройств и промышленных энергоустановок. Ключевой частью топливного элемента является мембранно-электродный блок. К настоящему моменту в качестве „электролита“ широкое применение получила полимерная электролитная мембрана (ПЭМ). Наиболее распространённая ПЭМ – плёнка поли[тетрафторэтилен]-перфторсульфоновой поликислоты, известная под торговым именем Nafion® фирмы DuPont™ (США). На сегодняшний день, процессы, протекающие в ионообменных мембранах, достаточно хорошо изучены [1-2].

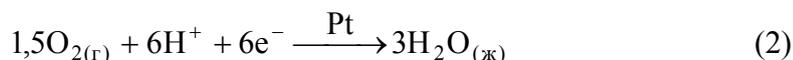
В данной работе исследовался транспорт протонов через ПЭМ при различных внешних условиях на примере двух типов мембран Nafion® N115 толщиной 120 мкм и N117 толщиной 183 мкм фирмы DuPont™ (США). Исследования проводились на базе Технического университета г. Карлсруэ (Германия). Часть экспериментальных исследований, проводимых в рамках данной работы, ранее были уже опубликованы [3].

Электрохимические реакции, протекающие на электродах, могут быть представлены следующим образом:

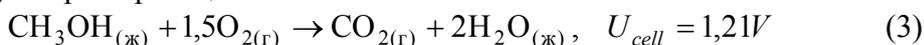
Реакция на аноде:



Реакция на катоде:



Суммарная реакция:



Под действием платино-рутениевого катализатора на аноде метанол реагирует с водой до образования углекислого газа и протонов, при этом освобождаются электроны. Протоны диффундируют через мембрану к катоду и там, под действием платинового катализатора с кислородом воздуха реагируют до образования воды.

Массоперенос ионов водорода в мембране осуществляется посредством диффузии и конвекции. С учетом фрактальности структуры мембраны и идей фрактальной геометрии процесс может быть описан по аналогии с [4] уравнением с дробной производной по времени:

$$\frac{\partial^\gamma C_{\text{H}^+}}{\partial t^\gamma} + v^\gamma L^{1-\gamma} \frac{\partial C_{\text{H}^+}}{\partial x} = D_\gamma \frac{\partial^2 C_{\text{H}^+}}{\partial x^2}, \quad (4)$$

где C_{H^+} – концентрация протонов, моль/м³, γ – «порозность» фрактальной структуры, v – скорость конвективного потока протонов, м/с; x – координата по толщине мембраны в ячейке, м; D_γ – модифицированный коэффициент диффузии протонов, м²/с, рассчитывается по уравнению, предложенному в [4]:

$$D_\gamma = D^\gamma S^{1-\gamma} (\chi \xi^2)^{\gamma-1}, \quad (5)$$



S – площадь кластера, открытого для протекания, m^2 ; S_1 – площадь сечения межкластерного канала, m^2 ; $\bar{\xi}$ — относительная концентрация "зубьев" на канале длиной l , $\chi = S_1/S$.

Движущей силой конвективного массопереноса протона через мембрану является разность потенциалов на электродах (градиент электростатических напряжений $d\phi/dz$ и градиент давлений dp/dz).

Согласно уравнению Шлётгера [5] скорость конвективного потока:

$$v = -\frac{k_\phi}{\mu} C_{H^+}^m \cdot F \cdot \frac{d\phi}{dz} - \frac{k_p}{\mu} \cdot \frac{dp}{dz}, \quad (6)$$

где k_ϕ – электрокинетическая проницаемость мембраны, m^2 ; k_p – гидравлическая проницаемость мембраны, m^2 ; μ – вязкость жидкости в порах мембраны, $кг/м\cdot с$; F – постоянная Фарадея, $Кл/моль$; z – зарядовое число реакции; R – универсальная газовая постоянная, $Дж/К\cdot моль$; T – температура ячейки, $К$.

Для решения дифференциальных уравнений необходимы дополнительные условия. Искомая функция, обозначенная как концентрация протонов C_{H^+} , является функцией времени и координат, поэтому запишем начальное условие, характеризующее её распределение в пространстве в начальный момент времени. Для уравнения (4) оно имеет вид:

$$C_{H^+}(t = 0; x) = C_{H^+}^0; \quad (7)$$

Граничные условия для уравнения (4) учитывают образование протонов в ячейке на аноде, а также уход заряженных частиц за счёт реакции на катоде.

Левое граничное условие:

$$-D_\gamma \frac{\partial C_{H^+}}{\partial x} \Big|_{x=0} + v^\gamma L^{1-\gamma} C_{H^+} \Big|_{x=0} = w_1 \Big|_{x=0} \quad (8)$$

$$w_1 = k_1^0 \exp\left(\frac{\alpha_A F \eta_A}{RT}\right) C_{CH_3OH}, \quad (9)$$

где w_1 – скорость образования протонов по реакции на аноде, $моль/м^2\cdot с$; k_1^0 – стандартная константа скорости электрохимической реакции на аноде, $м/с$; α_A – коэффициент переноса на аноде; η_A – перенапряжение на аноде, $В$.

Правое граничное условие:

$$-D_\gamma \frac{\partial C_{H^+}}{\partial x} \Big|_{x=L} + v^\gamma L^{1-\gamma} C_{H^+} \Big|_{x=L} = w_2 \Big|_{x=L} \quad (10)$$

$$w_2 = k_2^0 \exp\left(\frac{\alpha_k F \eta_k}{RT}\right) C_{H^+} C_{O_2} \quad (11)$$

где w_2 – скорость образования воды по реакции на катоде, $моль/м^2\cdot с$; k_2^0 – константа скорости электрохимической реакции на катоде, $м/с$; α_k – коэффициент переноса на катоде; η_k – перенапряжение на катоде, $В$.



Для решения уравнения с дробной производной по времени (4) использовался численный метод, предложенный в [6].

Табл. 1. Значения кинетических констант и коэффициентов диффузии

Параметры	Подготовленные мембраны				Неподготовленные мембраны	
	Nafion 115		Nafion 117		Nafion 115	Nafion 117
	T-60°C	T-70°C	T-60°C	T-75°C	T-60°C	T-60°C
$D_g, \text{м}^2/\text{с}^g$	$8,93 \cdot 10^{-9}$	$1,0 \cdot 10^{-9}$	$1,55 \cdot 10^{-9}$	$1,62 \cdot 10^{-9}$	$2,65 \cdot 10^{-10}$	$2,24 \cdot 10^{-10}$
$K_1, \text{м/с}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$
$K_2, \text{м/с}$	$3,0 \cdot 10^{-6}$	$3,5 \cdot 10^{-6}$	$3,0 \cdot 10^{-6}$	$3,7 \cdot 10^{-6}$	$3,0 \cdot 10^{-6}$	$3,0 \cdot 10^{-6}$
$v_g, \text{м/с}^g$	$7,8 \cdot 10^{-6}$	$7,3 \cdot 10^{-6}$	$5,81 \cdot 10^{-6}$	$5,81 \cdot 10^{-6}$	$1,18 \cdot 10^{-5}$	$1,22 \cdot 10^{-5}$

На основе математической модели был разработан генетический алгоритм поиска кинетических параметров процесса: констант скорости электрохимических реакций на электродах, модифицированного коэффициента диффузии протонов водорода, "порозность" мембраны. Алгоритм написан на языке программирования C++. Включает в себя параллельные и последовательные вычисления. Программа работает под операционными системами семейства Unix.

Табл. 2. Значения перенапряжения и силы тока

Параметры	Подготовленные мембраны				Неподготовленные мембраны	
	Nafion 115		Nafion 117		Nafion 115	Nafion 117
	T-60°C	T-70°C	T-60°C	T-75°C	T-60°C	T-60°C
$\eta_A, \text{В}$	0.096	0.098	0.096	0,100	0.095	0,095
$\eta_k, \text{В}$	0,067	0,068	0,067	0.069	0.065	0,064
$i, \text{мА/см}^2$	339	342	349	349	316	344
$I, \text{А}$	7,81	7,86	8,03	8.03	7,26	7,91

В результате моделирования были получены значения кинетических констант и коэффициентов диффузии для различных типов мембран (см. табл. 1), зависимости изменения концентрации протонов во времени и по толщине мембраны.



Из таблицы 1 видно, что коэффициенты диффузии у подготовленных мембран выше, чем у неподготовленных, причем у мембраны Nafion N117 больше, чем у Nafion N115. Таким образом, использование подготовленной мембраны Nafion N117 является предпочтительным. В таблице 2 приведены данные для рассчитанных значений перенапряжения и силы тока для различных мембран.

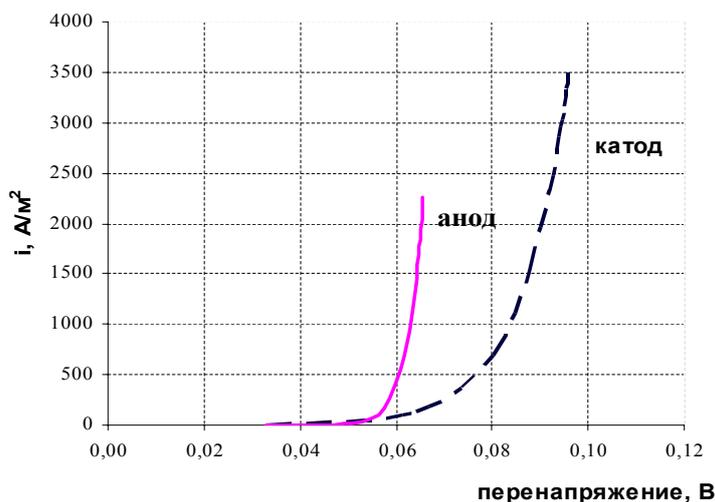


Рис. 1. Катодные и анодные поляризационные кривые неподготовленной мембраны N115

Из таблицы 2 видно, что в случае использования подготовленных мембран N 117 сила тока, вырабатываемого ТЭ тока выше, чем при использовании неподготовленных мембран.

На рис. 1 приведены поляризационные анодные и катодные кривые для неподготовленной мембраны N 115. Из графика видно, что анодный ток в 2 раза меньше катодного, что говорит о падении протонной проводимости с уменьшением влажности материала. Эта зависимость определяется тем фактом, что протонная проводимость мембраны осуществляется благодаря диссоциации сульфогрупп в присутствии воды, входящей в ее структуру, с последующим переносом образовавшихся гидратированных форм протона по протонгидратной оболочке. Проводимость такой мембраны в значительной степени определяется количеством адсорбированной воды [2].

Было рассчитано омическое сопротивление мембраны, даны рекомендации по поиску протонообменных мембран с наибольшим выходом по току.

Работа выполнена в рамках государственного контракта № 16.513.11.3039 от 12 апреля 2011 г.

Библиографические ссылки

1. Ярославцев, А.Б. / А.Б. Ярославцев, В.В. Никоненко // Российские нанотехнологии, 2009. Том 4. № 3–4. С. 44.



2. Иванчѐв, С.С. / С.С. Иванчѐв, С.В. Мякин// Успехи химии, 2010..№ 79. Том 2. С. 118.
3. Philip Scharfer /Philip Scharfer, Wilhelm Schabel, Matthias Kind.// Journal of Membrane Science. V. 303 (2007). P. 37.
4. Nigmatullin R.R. Phys. stat. sol. (b), 1986. V. 133. P. 425.
5. Schlögl, R./ R.Schlögl // Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie, 1966. № 70/ S. 400–414.
6. Кольцова, Э.М./ Э.М. Кольцова, В.А. Василенко, В.В. Тарасов // Журн. физ. Химии, 2000. Т. 74. № 5. С. 954.

УДК 502.55.001.18

А.П. Виноградов, Т.В. Савицкая, А.В. Горанский

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

БАЗА ДАННЫХ ПО ПОЖАРО- ВЗРЫВОБЕЗОПАСНОСТИ ОПАСНЫХ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ОБЪЕКТОВ

The database's structure on the dangerous industrial objects's fire and explosion hazard is considered. The database functional purpose is given. Examples of information filling are introduced.

Рассмотрена структура базы данных по пожаро- взрывобезопасности опасных производственных объектов. Дано функциональное назначение базы данных. Приведены примеры информационного наполнения

На предприятиях химической, нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности постоянно осуществляется интенсификация технологических процессов и производств, связанная с укрупнением единичных мощностей установок и аппаратов, а в результате наличием в них больших запасов взрыво-, пожароопасных веществ, возрастанием температур и давлений протекания процессов. Отсюда, как следствие, возможен рост числа аварий с все более тяжелыми социальными, экономическими и экологическими последствиями.

Пожарная безопасность и взрывобезопасность опасных производственных объектов (ОПО) регламентируются различными нормативными документами, но применительно к свойствам опасности технологических процессов химически-опасных объектов (ХОО) они должны рассматриваться комплексно, исходя из свойств веществ (технологических сред), параметров технологических процессов, совместного действия поражающих факторов пожаров и взрывов.

Для систематизации и хранения данных о пожаро- и взрывобезопасности технологических процессов, установок и оборудования химически