

УДК 631.3.6

ЛОКАЛЬНО-НЕРАВНОВЕСНЫЕ МОДЕЛИ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА В МОТОРНЫХ МАСЛАХ

Р.А. Зейнетдинов, к.т.н., доцент, СПбГАУ

В поршневом двигателе моторное масло (ММ) в процессе циркуляции проходит зоны различных температур и давлений, контактируя при этом с разными металлами и газовыми смесями, испытывает тепловое воздействие как от деталей цилиндропоршневой группы, так и от парогазовой среды, в результате чего подвергается испарению со стенок цилиндра и термоокислительной полимеризации. В общем случае термохимические процессы окисления масла можно характеризовать исходя из основных положений неравновесной термодинамики, согласно которым изменения в любой системе определяются возникновением энтропии, что в свою очередь обусловлено изменением теплопроводности, термодиффузии, появлением вязкого потока и химическими реакциями в химотологической системе «смазочный материал – двигатель (система смазки) – эксплуатация». В данной термодинамической системе одним из объектов изучения со слабо развитой математической базой являются процессы теплообмена и фазового перехода моторного масла (ММ).

В соответствии с принципом неравновесной термодинамики, всю систему можно разбить на достаточно малые, но все еще макроскопические области, причем такие, что каждую из них можно рассматривать как равновесную (точнее, квазиравновесную) термодинамическую систему. Это означает, что состояние неравновесной системы характеризуется локальными термодинамическими потенциалами, которые зависят от пространственных координат и времени только через характеристические термодинамические параметры, а для локальных термодинамических величин остаются в силе уравнения термостатики.

После таких предположений количество теплоты, подведенное от рабочих газов к какому-либо дифференциальному объему масляной пленки на стенках цилиндра двигателя, согласно второму закону термодинамики, может быть представлено в следующей форме:

$$Q(s, \mu) = \iint_V \rho T \frac{dS}{dt} dV dt = \iint_V \rho T \left(\frac{dS_{in}}{dt} + \frac{d_i S}{dt} \right) dV dt, \quad (1)$$

где dS_{in} – изменение энтропии в элементарном термодинамическом процессе ММ только за счет теплообмена с внешней средой; $d_i S$ – изменение энтропии в элементарном термодинамическом процессе только за счет внутренних процессов (процессы теплообмена с химическими реакциями в

ММ); dS_{in}/dt , $d_i S/dt$ – соответственно скорости изменения обратимой и необратимой частей удельной энтропии системы.

При этом рассмотрение процессов теплообмена базируется на фундаментальных законах термодинамики для открытых макросистем. Одна из основных особенностей открытой термодинамической системы независимо от того, представляет ли она дифференциальный объем или конечную макросистему, состоит в том, что в соответствии с первым законом термодинамики для таких систем количество теплоты, участвующей в бесконечно малом процессе взаимодействия масляной пленки с рабочими газами, определяется выражением [1]

$$\delta Q = dH - V dp - \sum_{k=1}^N \bar{H}_k dn_k, \quad \bar{H}_k = \left(\frac{\partial H}{\partial n_k} \right)_{p, T, n_j}, \quad (2)$$

где dn_k – бесконечно малое изменение числа молей k -го компонента ММ за счет массообмена с внешней средой.

С учетом уравнения $\delta Q/T = dS_{in} + d_i S$ определение теплоты для процессов взаимодействия открытой системы с внешней средой (2), записанное для бесконечно малого в дифференциальном смысле элемента объема, может быть представлено в виде

$$\rho T \left(\frac{ds_{in}}{dt} + \frac{d_i s}{dt} \right) = \rho \frac{dh}{dt} - \frac{dp}{dt} - \sum_{k=1}^N \bar{H}_k \frac{dc_k}{dt}. \quad (3)$$

На основании последнего выражения находим:

$$\rho T \frac{ds_{in}}{dt} = \rho \frac{dh}{dt} - \sum_{k=1}^N H_k \frac{dc_k}{dk} - \rho T \frac{d_i s}{dt} - \frac{dp}{dt}. \quad (4)$$

Из фундаментального уравнения термодинамики – уравнения Гиббса для открытой термодинамической системы следует:

$$\rho T \frac{ds}{dt} = \rho \frac{dh}{dt} - \frac{dp}{dt} - \sum_{k=1}^N \mu_k \frac{dc_k}{dt}, \quad (5)$$

где $\mu_k = H_k - TS_k$ – химический потенциал k -го компонента системы.

Из уравнения Гиббса – Дюгема [2] также имеем:

$$\rho s \frac{dT}{dt} - \frac{dp}{dt} + \sum_{k=1}^N c_k \frac{d\mu_k}{dt} = 0. \quad (6)$$

Вычитая из уравнения (4) уравнение (5) и далее прибавляя к правой части полученного уравнения левую часть уравнения (6), получим искомое уравнение многокомпонентной открытой термодинамической макросистемы:

$$\rho T \frac{ds_{en}}{d\tau} = \rho T \frac{ds}{d\tau} - \sum_{k=1}^N T \bar{s}_k \frac{dc_k}{d\tau} + \rho s \frac{dT}{d\tau} - \frac{dp}{d\tau} - \rho T \frac{d_i s}{d\tau} + \sum_{k=1}^N c_k \frac{d\mu_k}{d\tau}. \quad (7)$$

Полученное уравнение выражает количество теплоты, подводимое к данной термодинамической системе через ее фундаментальные характеристики.

Полная энтропия многокомпонентной открытой макросистемы является функцией независимых параметров состояния p, T и n :

$$S = S(p, T, n_k), k = 1, 2, \dots, N. \quad (8)$$

Тогда полный дифференциал энтропии S можно записать в виде

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,n} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T,n} dp + \sum_{k=1}^N \bar{S}_k dn_k \quad (9)$$

В двигателе процессы взаимосвязанного теплообмена ММ осуществляются при различных полях температур и концентрациях составляющих его компонентов.

Энтропию, входящую в выражение (9) и определяемую изменением только температуры, можно найти, используя фундаментальное уравнение термодинамики для рассматриваемой системы (2), из которого следует

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,n} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p,n} = \frac{m}{T} \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_{p,n} = \frac{m}{T} c_p. \quad (10)$$

При этом учтено, что условия, при которых определяется производная, делают термодинамическую систему закрытой. Поэтому для рассматриваемых условий масса системы постоянна.

Частную производную от энтропии системы по давлению можно определить из того же выражения (2):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T,n} = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{T,n} - V \right] = \frac{1}{T} \left[m \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_{T,n} - V \right]. \quad (11)$$

В данном соотношении учтено, что условия, при которых определяются искомые частные производные, делают термодинамическую систему закрытой ($n_k = const$), и масса системы тоже не изменяется.

Тогда выражение (9) с учетом (10) и (11) приводится к следующему виду:

$$dS = dS_{p,n} + \left[m \left(\frac{dh}{dp} \right)_{T,n} - V \right] \frac{dp}{T} + \sum_{k=1}^N \bar{S}_k d_c n_k + \sum_{k=1}^N \bar{S}_k d_r n_k, \quad (12)$$

где $dn_k = d_c n_k + d_r n_k$, причем первое слагаемое $d_c n_k$ — бесконечно малое изменение числа частиц k -го компонента только за счет массообмена с внешней средой, а второе $d_r n_k$ — только за счет химических реакций;

$dS_{p,n} = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,n} dT$ — температурная часть энтропии.

Последнее выражение для дифференциального объема непрерывной термодинамической системы в соответствии с одной из основных гипотез термодинамики необратимых процессов может быть записано в следующей форме:

$$\rho \frac{ds}{d\tau} = \rho \frac{ds_{p,nk}}{d\tau} + \frac{1}{T} \left[\rho \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_{T,nk} - 1 \right] \frac{dp}{dt} + \sum_{k=1}^N \bar{S}_k \frac{dc_k}{dt} + \sum_{k=1}^N \sum_{r=1}^R \bar{S}_k \cdot \nu_{kr} \cdot w_r, \quad (13)$$

где ν_{kr} — стехиометрический коэффициент k -компонента ММ в химической реакции r ; w_r — скорость реакции r .

Значение молярного химического потенциала k -го компонента [2]:

$$\frac{d\mu_k}{d\tau} = \frac{d\mu_{kp,T}}{d\tau} - \bar{S}_k \frac{dT}{d\tau} + \bar{V}_k \frac{dp}{d\tau}, \quad (14)$$

где $\mu_{kp,T}$ — изобарно-изотермическое (молярные) значение химического потенциала k -го компонента ММ.

Для рассматриваемых взаимосвязанных процессов теплообмена производство энтропии определяется следующим соотношением из работы [2]:

$$\rho \frac{d_i s}{d\tau} = -I_q \frac{1}{T^2} \nabla T - \frac{1}{T} \sum_{k=1}^N \bar{I}_k \nabla \mu_{kT} + \frac{1}{T} \sum_{r=1}^R w_r A_r, \quad (15)$$

где \bar{I}_q — плотности потоков, вызванных прямыми эффектами теплопроводности и диффузии k -го компонента; \bar{I}_k — плотности потоков, вызванных перекрестными эффектами, т.е. процессами диффузионного термоэффекта и термодиффузии; A_r — сродство r -й реакции, протекающей в общем случае между компонентами, находящимися в разных фазах.

Линейные законы, выражающие связь между обобщенными потоками и обобщенными силами, входящими в выражение для производства энтропии (15), могут быть заданы в форме законов Фурье и Фика:

$$\bar{I}_q = -\lambda \nabla T - \sum_{n=2}^N D_{kn}^c \nabla c_n; \quad (16)$$

$$\bar{I}_k = -\sum_{m=2}^N D_{km} \nabla c_m - D_K^T \nabla T.$$

где D_{kn}^c — коэффициент, характеризующий диффузионный термоэффект; D_K^T — коэффициент, характеризующий термодиффузию.

Для определения последнего слагаемого уравнения (15) рассмотрим нашу макроскопическую систему как открытую, находящуюся в стационарном неравновесном состоянии. При этом она будет находиться в состоянии неустойчивости и не переходить в состояние термодинамического равновесия до тех пор, пока имеется подпитка системы извне потоком вещества и энергии. В этом случае внешние негэнтропийные потоки не только

удерживают систему далеко от равновесия, но и обеспечивают ее самоорганизацию и развитие.

Если рассмотреть многокомпонентное ММ как открытую макросистему и каждый ее компонент как некоторое микросостояние, то число микросостояний данной системы при термоокислительной деструкции увеличивается, что обусловлено самоорганизацией многокомпонентной системы за счет потери компонентов с повышенной свободной энергией G и переходом на более высокие уровни развития. В этом случае продуцирование энтропии внутри системы определится изменением суммарного потенциала макросистемы, взятого с обратным знаком, и равно

$$T d_i \tilde{S} = -d(G_p + G_o - G_y) \approx -\Delta G_{\text{ш}}, \quad (17)$$

где G_p – термодинамический потенциал работающего масла, G_o – термодинамический потенциал доливаемого масла, G_y – термодинамический потенциал масла, подверженного угару.

При таком подходе «работающее» ММ в двигателе является как бы стохастической многокомпонентной системой, состоящей из преобладающих доминирующих компонентов и компонентов-примесей. В качестве доминирующих компонентов принимается углеводородный состав базового масла, а в качестве компонентов-примесей – его групповой состав (асфальтены, смолы и т.д.).

Из работы [3] следует, что в изолированной системе в каждом фиксированном состоянии компоненты нефтепродуктов распределяются по нормальному закону в функции от какого-либо термодинамического потенциала системы, т.е.

$$P_N(M) = 1/(\sqrt{2\pi} \cdot \sigma^2) \cdot \exp[-(g - \bar{G})^2 / 2\sigma^2], \quad (18)$$

где \bar{G} – среднее значение термодинамического потенциала; g – термодинамический потенциал образования отдельного компонента; σ^2 – дисперсия термодинамического потенциала данного компонента в масле.

По отношению к открытой системе вид распределения, вероятнее всего, сохранится, хотя параметры будут искажаться в зависимости от режима работы двигателя и количества доливаемого ММ. Отклонение состава ММ в фиксированные моменты времени от нормального закона распределения может рассматриваться как мера ее неравновесности.

При описании данной динамической макросистемы со случайными флуктуациями термодинамических величин можно воспользоваться аппаратом теории случайных процессов. Процессы неравновесного фазового перехода в ММ будем рассматривать как цепочки состояний, отличающиеся термодинамическими потенциалами и характеризующиеся тем, что вероятностные свойства продуктов окисления МСС в моменты времени $t > t_1$ полностью определяются состоянием процесса в момент времени t и не зависят от состояний процесса в мо-

менты, предшествующие t_1 . Такая кинетика процессов в МСС образует цепочку марковских событий с определенной переходной вероятностью [4]:

$$P(t_1) \rightarrow P(t_2) \rightarrow \dots \rightarrow P(t_m). \quad (19)$$

При этом ее свойства описываются заданием совместного распределения вероятности

$$P_m = \rho(t_1, x_1; \dots; t_m, x_m).$$

И для случайного процесса марковского типа получаем:

$$P_n(t_1, x_1; \dots; t_m, x_m) = P_1(t_1, x_1) \cdot q\left(\frac{t_2, x_2}{t_1, x_1}\right) \dots q\left(\frac{t_m, x_m}{t_{m-1}, x_{m-1}}\right) \quad (20)$$

Итак, если процесс деструкции ММ считать случайным процессом марковского типа, то для определения вероятности изменения какого-либо компонента масла в любой момент времени t достаточно знать начальную плотность распределения данного компонента $p(t, x)$ и его переходную плотность $q(t, x|t_1, x_1)$, характеризующую плотность вероятности перехода из состояния x_1 в момент времени t_1 в состояние x к моменту t .

Из уравнения Колмогорова – Чепмена в теории марковских процессов при условии $t_1 < \tau < t$ следует:

$$q(t, x|t_1, x_1) = \int_{-\infty}^{\infty} q(t, x|\tau, y) q(\tau, y|t_1, x_1) dy. \quad (21)$$

В этих условиях переходная вероятность удовлетворяет уравнению Эйнштейна–Фоккера–Планка:

$$\frac{\partial q(t, x|t_1, x_1)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} [A(x, t) \cdot q(t, x|t_1, x_1)] + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} [B(x, t) \cdot q(t, x|t_1, x_1)], \quad (22)$$

где $A(x, t)$ – коэффициент сноса, $B(x, t)$ – коэффициент диффузии, определяемый свойствами растворенного вещества и растворителя.

Для последовательного описания происходящих в системе необратимых процессов можно использовать вариационный принцип минимума производства энтропии, минимальное значение которого достигается при приближении рассматриваемой системы к равновесию.

Для локально-равновесных состояний, достаточно близких к полному равновесию, основное кинетическое уравнение, описывающее необратимую эволюцию системы с учетом уравнение Паули, принимает следующий вид:

$$\frac{dp_n(t)}{dt} = \sum_m w_{nm} [p_m(t) - p_n(t)], \quad (23)$$

где w_{nm} – частота перехода из состояния x_n в состояние x_m в момент t_n .

Далее, вычисляя временную производную от больцмановской энтропии, и учитывая тождество

$$\left(\frac{\partial}{\partial t}\right) \sum_n p_n(t) = \left(\frac{\partial}{\partial t}\right) 1 = 0, \text{ находим:}$$

$$\frac{d\tilde{S}_i(t)}{dt} = -k_g \sum_n \sum_m w_{nm} [p_m(t) - p(t)] \ln p_n(t) -$$

$$- k_g \sum_n \frac{p_n(t) \partial p_n(t)}{\partial t} = \frac{1}{2} k_g \sum_n \sum_m w_{nm} [p_n(t) - p_m(t)] \times$$

$$\times [\ln p_n(t) - \ln p_m(t)] \geq 0. \quad (24)$$

Следовательно, если состояния, между которыми допускаются переходы, равновероятны, то $d_i \tilde{S}(t)/dt = 0$. Такому состоянию соответствует минимум производства энтропии, а сама система при этом будет обладать структурной устойчивостью. В противном случае, в МСС энтропия $d_i \tilde{S}(t)$ будет расти во времени с уменьшающейся скоростью ее производства.

Необратимые процессы термоокислительной полимеризации ММ, приводящие к рассеиванию энергии, являются причиной тепловой деградации свободной энергии системы, и вычисление скорости продуцирования энтропии может характеризовать энергетические затраты на протекание выше-названных процессов. Следовательно, локальное производство энтропии $\tilde{\sigma}$, связанное с химическими процессами

$$\tilde{\sigma} = \frac{d_i \tilde{S}}{dt} = \frac{1}{\rho \cdot T} \sum_{r=1}^R w_r A_r. \quad (25)$$

Подставляя данное соотношение в уравнение (15), и далее используя выражения (1), можно определить теплоту, подводимую к многокомпонентной многофазной масляной пленке, при наличии в ней процессов тепломассообмена с химическими термоокислительными реакциями полимеризации.

Таким образом, на основе вышеизложенного следует отметить, что одно из перспективных направлений стратегии системного анализа процессов старения ММ в двигателе состоит в использовании энтропийного подхода к оценке его состояния в условиях эксплуатации и метода диссипативных структур и структурно-информационных критериев эволюции рассматриваемой сложной физико-химической термодинамической системы. Применение этих принципов открывает широкие возможности в решении задач прогнозирования свойств процессов систем, их оптимизации, когда применение традиционных методов встречает непреодолимые трудности.

Литература

1. Карапетьянц М. Х. Химическая термодинамика. – М.: Химия, 1975. – 584 с.
2. Хаазе Р. Термодинамика необратимых процессов. – М.: Изд-во Мир, 1967. – 544 с.
3. Эйгенсон А.С. Закономерности компонентно-фракционного состава и химическая характеристика пластовой и резервуарной нефти. – Томск: ИХН СО АН СССР, 1986. – 66 с.
4. Дынкин Е.Б. Марковские процессы. – М.: Физматгиз, 1963. – 860 с.