

文章编号:1671-6833(2009)03-0118-04

## 包膜型控释肥料养分释放的相际传质模型

张宝林, 李延升, 李红萍

(郑州大学 化学工程学院, 河南 郑州 450001)

**摘要:** 将控释肥料的包膜层作为养分释放的控制层一, 再假设肥料与土壤水分交界处存在养分释放的控制层二, 运用菲克定律, 并结合改性的传质双膜论、液膜寿命函数, 在球坐标内建立了包膜型控释肥料养分释放的相际传质模型。用拉普拉斯变换法求解模型的传质偏微分方程组, 并将拉普拉斯变换与液膜寿命函数结合, 无须求拉普拉斯逆变换即得到了养分释放速率的表达式, 从而在料的养分传递过程理论基础的, 也提供了一种在球坐标提供控释肥中求解传质速率的方法。

**关键词:** 控释肥料; 球坐标; 改性双膜论; 寿命分布函数; 养分释放速率

**中图分类号:** TQ 449\*.1

**文献标识码:** A

### 0 引言

当前控释肥料的研究及应用日趋广泛, 通常控释肥料是指通过各种调控机制使养分释放速率与作物吸收养分的规律相一致的肥料<sup>[1-2]</sup>。控释肥料的合成工艺中, 高分子包膜是常用的方法之一。一般是养分物质为核心, 高分子材料为包膜层。包膜层起控制养分释放的作用, 因此称为包膜型控释肥料。现有的报道多集中在其合成工艺及释放现象上; 其释放机理及数学模型方面的表述常局限于肥料内部的情况, 对肥料外部的溶质运移则考虑得较少; 或者是仅有数学模型的描述、传质方程和解, 没有求解的具体过程, 降低了其参考价值, 也增加了验证其正确性的难度<sup>[3-4]</sup>。

考虑到养分要溶解在土壤水分中才能被作物吸收, 若将养分物质在包膜层中的溶液看作是一个液相, 溶解在土壤水分中形成的溶液看作是另一个相, 则可以建立相际传递模型, 并以此对养分的释放情况进行分析。因肥料颗粒一般为球形, 对称性强, 可以建立相应的球坐标内的数学模型, 并求其解析解。

### 1 数学模型的建立

在时间跨度不很大的情况下, 控释肥料的养

分释放基本上为恒速, 故传质过程可以看作稳态。一般说来, 养分在土壤中水分内的传递及吸收都不是很快, 应考虑土壤中水分的流动、作物的吸收两个因素对养分传递的影响。设肥料包膜层为液相一, 土壤中水分为液相二, 则包膜层为实际存在的液膜, 设其为液膜一。再假设土壤中水分与肥料交界处也存在一个液膜, 设其为液膜二。液膜一和液膜二各自集中了所在相的传质阻力, 符合双膜论的应用条件, 且液膜二的存在时间符合液膜寿命函数<sup>[5]</sup>。之所以引进液膜寿命函数, 是因为在纯流体体系中, 传质速率要比仅根据双膜论计算得到的结果高出很多, 甚至可能有数量级的差别。在此基础上, 即可建立养分释放的传质数学模型。传统的双膜论中, 传递过程的两个相的传质膜均为虚拟的, 而在本模型中, 仅是液膜二是虚拟的, 故称为改性双膜论。以肥料颗粒球心为原点, 建立球坐标。模型的示意图见图1。

其他的假设是:

(1) 养分只有溶解在水中才能运移。养分为物质 A, 土壤中水分为物质 B, A 的传质通量即为养分的释放通量。肥料中养分的液体核心半径为  $\alpha$ 。高分子包膜层即为液膜一, 其厚度为  $\delta_1$ 。肥料颗粒外液膜二的厚度为  $\delta_2$ , 且该液膜的寿命遵守液膜寿命函数  $\Psi(t) = Se^{-St}$ ,  $0 < t < \infty$ 。其中 S 为

收稿日期: 2009-03-01; 修订日期: 2009-04-28

基金项目: 国家“十一五”科技支撑计划资助项目(2006BAD10B03-4)

作者简介: 张宝林(1947-), 男, 郑州大学教授, 博士生导师, 从事缓控释肥料及化学工艺学的教学研究工作。E-mail: zhangbl@zzu.edu.cn; 通讯联系人: 李延升(1971-), 男, 博士研究生。E-mail: liyansheng3@yahoo.com.cn.

寿命分布参数. 液膜一和液膜二内, A 的释放为扩散控制, 遵守菲克第一及第二定律.

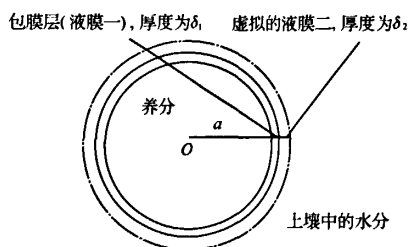


图1 包膜型控释肥料养分释放的相际传递模型示意图  
Fig.1 The general view of enveloped controlled release fertilizer' nutrition transfer of inter phase mass

(2) 将养分 A 开始释放的时刻计为  $t = 0$ .  $t_{\max}$  的数值足够大, 以至于在模型中, 可以看作  $t_{\max} \rightarrow \infty$ , 可以作时间  $t$  的拉普拉斯变换.

(3) 液相一内的养分溶液为饱和溶液, 其浓度记作  $c_A^*$ . 液相二中, 除液膜二内, A 的浓度均为  $c_{A0}$ .  $c_A^*$  和  $c_{A0}$  为常数. 再将液膜一内 A 的浓度记作  $c_1$ , 液膜二内 A 的浓度记作  $c_2$ . 显然  $c_1$  和  $c_2$  都是时间  $t$  和坐标半径  $r$  的函数.

(4) 在  $r = a + \delta_1$  处,  $c_1 = c_2$ .

(5) 液膜二为假设的液膜, 土壤中水分流动和作物吸收两个因素对养分传递速率的影响均集中在该液膜内. 将这两个因素归结在一起考虑, 设其对 A 传质速率的贡献值为  $kc_2$ . 其中  $k$  为传质系数.

根据以上假设, 再根据菲克第二定律在球坐标内质量传递的结论<sup>[6]</sup>, 并考虑到养分 A 在球的  $\theta, \varphi$  方向上无传质分量, 建立如下的传质偏微分方程组:

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} - D_1 \cdot \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial c_1}{\partial r} \right) = 0 \quad (1)$$

$$\frac{\partial c_2}{\partial t} - D_2 \cdot \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial c_2}{\partial r} \right) + kc_2 = 0 \quad (2)$$

式中:  $D_1, D_2$  分别为液膜一和液膜二中 A 的扩散系数, 且假设为常数. 有关的初始条件是:

$$t = 0: c_1 = c_A^*, c_2 = c_{A0} \quad (3)$$

这里需要说明一点: 从数学角度分析, 当  $t = 0$  时, 在球壳  $r = a + \delta_1$  处, A 的浓度函数不连续, 左极限为  $c_A^*$ , 右极限为  $c_{A0}$ . 对于所讨论的数学模型来说,  $c_A(0, a + \delta_1)$  的值究竟是多少, 则是无关紧要的.

边界条件是:

$$t > 0: r = a, c_1 = c_A^*;$$

$$r = a + \delta_1 + \delta_2, c_2 = c_{A0}$$

$$t > 0, r = a + \delta_1: c_1 = c_2, \quad (4)$$

$$D_1 \frac{\partial c_1}{\partial r} = D_2 \frac{\partial c_2}{\partial r} \quad (5)$$

因在  $r = a + \delta_1$  处, A 的传质通量可用  $c_1$  或  $c_2$  两者表示, 故有式(5)的第二个式子. 该边界条件为第二类边界条件, 或称为诺伊曼条件. 式(4)和(5)的其他边界条件为第一类边界条件, 或称为狄利克雷条件.

## 2 数学模型的解析

根据第1部分建立的偏微分方程组, 对数学模型作解析. 该类偏微分方程(组)的解法较多, 为了结合液膜寿命函数进行计算, 这里采用对时间  $t$  的拉普拉斯变换法. 设

$$L[c_1(x, t)] = \bar{c}_1(x, s), L[c_2(x, t)] = \bar{c}_2(x, s)$$

$$\text{则 } \frac{\partial \bar{c}_1}{\partial t} = s \bar{c}_1 - c_A^*, \frac{\partial \bar{c}_2}{\partial t} = s \bar{c}_2 - c_{A0}$$

式(1)经过拉普拉斯变换后为

$$D_1 \cdot \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \bar{c}_1}{\partial r} \right) = s \bar{c}_1 - c_A^* \quad (6)$$

$$D_2 \cdot \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \bar{c}_2}{\partial r} \right) - k \bar{c}_2 = s \bar{c}_2 - c_{A0} \quad (7)$$

$$\bar{c}_1(a, s) = c_A^*/s,$$

$$\bar{c}_2(a + \delta_2 + \delta_2, s) = c_{A0}/s, \bar{c}_1(a + \delta_1, s) = \bar{c}_2(a + \delta_1, s) \quad (8)$$

$$D_1 \frac{\partial \bar{c}_1}{\partial r} \Big|_{r=a+\delta_1} = D_2 \frac{\partial \bar{c}_2}{\partial r} \Big|_{r=a+\delta_1} \quad (9)$$

式(6)~(9)与式(1)~(5)相对应. 初始条件(3)的对应式省略未写. 式(2)表示的微分方程组已经是常微分方程组. 先解方程式(6). 该式经整理得

$$\frac{\partial^2 \bar{c}_1}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \bar{c}_1}{\partial r} - \frac{s}{D_1} (\bar{c}_1 - \frac{c_A^*}{s}) = 0$$

令  $\bar{C}_1 = \bar{c}_1 - c_A^*/s$ , 则上式变为

$$\frac{\partial^2 \bar{C}_1}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \bar{C}_1}{\partial r} - \frac{s}{D_1} \bar{C}_1 = 0 \quad (10)$$

式(10)是一个零价的虚宗量球贝塞尔方程, 其解可以用虚宗量柱贝塞尔函数表示为

$$\bar{C}_1 = \sqrt{\frac{\pi}{2pr}} [E_1' I_{1/2}(pr) + E_2' I_{-1/2}(pr)]$$

$$= \frac{1}{\sqrt{r}} [E_1 I_{1/2}(pr) + E_2 I_{-1/2}(pr)]$$

上式中  $E', E_2', E_1, E_2$  均为常数, 且

$$p = \sqrt{\frac{s}{D_1}}, E_1 = E_2' \sqrt{\frac{\pi}{2p}}, E_2 = E_2' \sqrt{\frac{\pi}{2p}}$$

由此得

$$\bar{c}_1 = \frac{c_A^*}{s} + \frac{1}{\sqrt{r}} [E_1 I_{1/2}(pr) + E_2 I_{-1/2}(pr)] \quad (11)$$

类似地可得

$$\bar{c}_2 = \frac{c_{A0}}{s+k} + \frac{1}{\sqrt{r}} [E_3 I_{1/2}(qr) + E_4 I_{-1/2}(qr)] \quad (12)$$

其中,  $E_3, E_4$  为常数,  $q = \sqrt{(s+k)/D_2}$ .

将式(11)、(12)代入边界条件式(8)、(9), 求积分常数  $E_1 \sim E_4$ :

$$\begin{aligned} \frac{c_A^*}{s} &= \frac{c_A^*}{s} + \frac{1}{\sqrt{a}} [E_1 I_{1/2}(pa) + E_2 I_{-1/2}(pa)] \\ \frac{c_{A0}}{s} &= \frac{c_{A0}}{s+k} + \\ & \frac{E_3 I_{1/2}[q(a+\delta_1+\delta_2)] + E_4 I_{-1/2}[q(a+\delta_1+\delta_2)]}{\sqrt{a+\delta_1+\delta_2}} \\ \frac{c_A^*}{s} &+ \frac{1}{\sqrt{a+\delta_1}} \{E_1 I_{1/2}[p(a+\delta_1)] + E_2 I_{-1/2}[p(a+\delta_1)]\} \\ &= \frac{c_{A0}}{s+k} + \frac{1}{\sqrt{a+\delta_1}} \{E_3 I_{1/2}[q(a+\delta_1)] + \\ & E_4 I_{-1/2}[q(a+\delta_1)]\} \\ D_1 \frac{\partial c_1}{\partial r} \Big|_{r=a+\delta_1} &= D_1 E_1 \left\{ \frac{p I_{-1/2}[p(a+\delta_1)]}{\sqrt{a+\delta_1}} - \frac{I_{1/2}[(p(a+\delta_1))]}{(a+\delta_1)\sqrt{a+\delta_1}} \right\} + \\ & D_1 E_2 \left\{ \frac{p I_{1/2}[p(a+\delta_1)]}{\sqrt{a+\delta_1}} - \frac{I_{-1/2}[p(a+\delta_1)]}{(a+\delta_1)\sqrt{a+\delta_1}} \right\} \\ &= D_2 \frac{\partial c_2}{\partial r} \Big|_{r=a+\delta_1} \\ &= D_2 E_3 \left\{ \frac{p I_{-1/2}[p(a+\delta_1)]}{\sqrt{a+\delta_1}} - \frac{I_{1/2}[p(a+\delta_1)]}{(a+\delta_1)\sqrt{a+\delta_1}} \right\} + \\ & D_2 E_4 \left\{ \frac{p I_{1/2}[p(a+\delta_1)]}{\sqrt{a+\delta_1}} - \frac{I_{-1/2}[p(a+\delta_1)]}{(a+\delta_1)\sqrt{a+\delta_1}} \right\} \quad (13) \end{aligned}$$

将式(13)的四个式子都整理成如下的形式

$$m_{i1} E_1 + m_{i2} E_2 + m_{i3} E_3 + m_{i4} E_4 = n_i, i = 1, 2, 3, 4 \quad (14)$$

$$\text{并令 } \begin{cases} M = \begin{bmatrix} m_{11} & m_{12} & m_{13} & m_{14} \\ m_{21} & m_{22} & m_{23} & m_{24} \\ m_{31} & m_{32} & m_{33} & m_{34} \\ m_{41} & m_{42} & m_{43} & m_{44} \end{bmatrix} \\ N = [n_1 \ n_2 \ n_3 \ n_4]' \end{cases} \quad (15)$$

则

$$|M| \neq 0, M [E_1 \ E_2 \ E_3 \ E_4]' = N, [E_1 \ E_2 \ E_3$$

$$E_4]' = M^{-1} N \quad (16)$$

根据式(14)~(16)即可得到  $\bar{c}_1, \bar{c}_2$  的表达式. 至于  $c_1, c_2$  的表达式, 则需要求其拉普拉斯逆变换. 考虑到所关心的是养分 A 的释放通量  $N$ , 根据假设, 传质阻力膜的寿命符合寿命分布函数, 只要将拉普拉斯变换的定义  $\bar{c}_2(x, s) = \int_0^\infty e^{-st} c_2(x, t) dt$  中的参数  $s$  与液膜寿命函数  $\Psi(t) = S e^{-St}$  中的  $S$  统一即可, 无须求拉普拉斯逆变换, 从而简化了求解过程. 文献[5]在讨论直角坐标内的相际传质情况时, 也采用过类似的处理方法. 由此可得 A 的传质通量  $N$  为

$$\begin{aligned} N &= \int_0^\infty -S e^{-St} D_1 \frac{\partial c_1(r, t)}{\partial r} \Big|_{r=a+\delta_1} dt \\ &= D_1 S \frac{\partial \bar{c}_2(x, t)}{\partial r} \Big|_{r=a+\delta_1} \\ &= -D_1 S E_1 \left\{ \frac{p I_{-1/2}[p(a+\delta_1)]}{\sqrt{a+\delta_1}} - \frac{I_{1/2}[p(a+\delta_1)]}{(a+\delta_1)\sqrt{a+\delta_1}} \right\} - \\ & D_1 S E_2 \left\{ \frac{p I_{1/2}[(pa+\delta_1)]}{\sqrt{a+\delta_1}} - \frac{I_{-1/2}[p(a+\delta_1)]}{(a+\delta_1)\sqrt{a+\delta_1}} \right\} \quad (17) \end{aligned}$$

式(17)中  $E_1, E_2$  的数值由式(14)~(16)给出. 养分释放速率  $W$  可由下式求出:

$$W = 4\pi(a+\delta_1)^2 N \quad (18)$$

根据式(17)、(18)可知, 养分释放速率随  $D_1, D_2$  的增大而增大, 随包膜层厚度  $\delta_1$ 、虚拟液膜厚  $\delta_2$ 、液膜寿命参数  $S$  的增大的增大而减小. 但是其变化不是线性的.  $c_A^*, D_1, D_2$  需要通过实验测定,  $k, S, \delta_2$  则需要在实验数据的基础上计算. 分别对这几个参数求导数, 即可得到有关的函数关系式及其图象. 有关的实例见文献[3-4, 7].

以非克定律、改性传质双膜论、液膜寿命函数为依据, 在球坐标系中建立的控释肥料养分释放偏微分方程组为

$$\begin{cases} \frac{\partial c_1}{\partial t} - D_1 \cdot \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial c_1}{\partial r}) = 0 \\ \frac{\partial c_2}{\partial t} - D_{21} \cdot \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial c_2}{\partial r}) + k c_2 = 0 \\ t = 0: c_1 = c_A^*, c_2 = c_{A0} \\ t > 0: r = a, c_1 = c_A^*; \\ x = a + \delta_1 + \delta_2, c_2 = c_{A0} \\ x = a + \delta_1: c_1 = c_2, \frac{\partial c_1}{\partial r} = \frac{D_2}{D_1} \frac{\partial c_2}{\partial r} \end{cases}$$

通过拉普拉斯变换,并结合液膜寿命函数

$\Psi(t) = Se^{-st}$ ,得到养分的释放传质通量为

$$N = -D_1 SE_1 \left\{ + \frac{p I_{-1/2}[p(a + \delta_1)]}{\sqrt{a + \delta_1}} - \frac{I_{1/2}[p(a + \delta_1)]}{(a + \delta_1) \sqrt{a + \delta_1}} \right\} - D_1 SE_2 \left\{ + \frac{p I_{1/2}[(pa + \delta_1)]}{\sqrt{a + \delta_1}} - \frac{I_{-1/2}[p(a + \delta_1)]}{(a + \delta_1) \sqrt{a + \delta_1}} \right\}$$

### 3 结论

本模型与其他养分释放的数学模型相比,改进之处是考虑了养分在土壤中的运移情况,在提供了一个能够解释该类控释肥料养分释放情况的数学模型,同时给出了一个在球坐标中求解传质速率的方法。但是该模型的微分方程组及其解的表达式都较冗长,使用不便。实际应用时,若结合数学软件如 *matlab* 等,即可快速得到较生动形象的计算结果。后续研究中,可在借鉴本数学模型的基础上,根据对流传质理论、植物营养学、土壤学等理论,并结合肥料的具体情况,作进一步的

探讨。

### 参考文献:

- [1] 许秀成. 缓释、控释肥料生产、使用前景展望[J]. 磷肥与复肥, 2006, 21(6): 9 - 11.
- [2] 张宝林. 功能性复混肥生产工艺技术[M]. 郑州: 河南科技出版社, 2003: 54 - 71.
- [3] LIU C H, WU J Y, CHANG J S. Diffusion characteristics and controlled release of bacterial fertilizers from modified calcium alginate capsules[J]. Bioresource Technology, 2008, 99: 1904 - 1910.
- [4] BA S K, KUMAR N. Mathematical model and computer simulation for release of nutrients from coated fertilizer granules[J]. Mathematics and Computers in Simulation, 2008, 79: 634 - 646.
- [5] 王金福. 化工应用数学分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 288 - 336.
- [6] WELTY J R, WICHS C E, WILSON R E. 著. 马紫峰, 吴卫生译. 动量、热量和质量传递原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 403 - 463.
- [7] ZAHIRANI S M. Controlled-release of fertilizers: modelling and simulation[J]. International Journal of Engineering Science, 1999, 37: 1299 - 1307.

## The Interphase Mass Transfer Analysis of Enveloped Controlled Release Fertilizer' Nutrition Release

ZHANG Bao - lin, LI Yan - sheng, LI Hong - ping

(School of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** The envelope film was treated as controlled release film one and the imaginary film at the interface of the fertilizer and the water of the soil was treated as controlled release film two. The model of inter mass transfer of nutrition was constructed in spherical coordinates based on Fick's law, combined with improved double films theorem of mass transfer and liquid film life function. The equations system was solved with Laplace transform method and the expression of nutrition release rate was obtained with the unification of Laplace transform and liquid film life distribution function without the employment of the inverse Laplace transform. The theoretical basis was provided for further research of nutrition release of controlled release fertilizers, meanwhile a method of computing mass transfer rate in spherical coordinates was given.

**Key words:** polymer enveloped controlled release fertilizers; spherical coordinates; Improved double films theorem; 1; liquid Film life function; nutrition release rate