

文章编号:1671-6833(2015)05-0035-04

纳米腐植酸缓释肥氮素运移的元胞机模拟

程 亮, 徐 丽, 侯翠红, 雒廷亮, 张保林, 刘国际

(郑州大学 化工与能源学院, 河南 郑州 450001)

摘 要:为研究纳米腐植酸类肥氮素释放特性,以元胞自动机为模拟工具,肥料养分扩散的离散性为理论基础,系统进行了纳米腐植酸缓释肥中氮素在土壤中运移的动态可视化模拟.研究表明:元胞自动机模拟的纳米腐植酸肥中氮素释放规律与所选取的两种包膜肥料于 25 ℃ 下氮素释放特性基本一致,为肥料中氮素释放特性研究提供了有效模拟手段.

关键词:纳米腐植酸缓释肥;元胞自动机;动态可视化模拟;氮素释放特性

中图分类号:TQ021.4, TP11 **文献标志码:**A **doi:**10.3969/j.issn.1671-6833.2015.05.008

0 引言

纳米腐植酸是随着纳米材料技术的发展而诞生的一种新型精细有机材料,其粒径介于 1~100 nm,鉴于其纳米效应(表面效应、量子尺寸效应及体积效应),具有抑制尿酶活性,提高肥料利用率和减少对环境的污染等功能^[1].纳米腐植酸缓释肥作为肥料行业的新兴产业被广泛研究和关注.目前,多数研究均集中在包膜类缓、控释肥料养分释放特性、研究进展和肥效等方面^[2],对纳米腐植酸缓控释肥中氮素在土壤中运移鲜见报道.元胞元胞机(Cellular Automato, CA)作为一个时间、空间都离散的动力学系统,其广泛应用于复杂系统的动态可视化模拟研究^[3].文献[4]开展了关于元胞自动机在扩散系统及缓控释制剂中功能物质的释放过程模拟研究,为利用元胞自动机进行肥料养分释放过程的模拟研究提供了理论依据.笔者以元胞自动机为模拟工具,肥料养分扩散的离散性为理论基础,系统进行了纳米腐植酸缓释肥氮素在土壤中运移研究,实现腐植酸类肥中氮素释放过程动态可视化模拟,为提高纳米腐植酸缓释肥中氮素的利用率提供参考.

1 缓控释肥氮素在土壤运移模型

氮素在土壤中的存在形态很多,且转化较为复杂.土壤中氮素存在形式主要有其在土壤转化、

运移及植物根系吸收.土壤氮素运移指土壤无机态氮的运移,描述对象一般是 NH_4^+ 和 NO_3^- .无机态氮素溶于土壤后可作为土壤溶质的一部分,故土壤中氮素运移机理与溶质运移原理基本一致,溶质运移方程同样适用于土壤氮素运移过程^[5].

从物理、化学方面利用数学模型可定量预测溶质在土壤中的运移行为.溶质运移包括 3 个物理过程,即对流、分子扩散和机械弥散.目前,研究土壤中溶质迁移模型主要有:确定性模型、动水-不动水体模型及随机模型^[6].

1.1 随机模型

随机模型由 Jury^[7]推算而来.模型指出孔隙在土壤中是复杂的,溶质在土壤中运移具体细节犹如“黑箱”,不能准确描述,溶质在不同层深的迁移通量,可采用已知浓度的累计渗入通量进行估计;在氮素运移的大田试验观测资料有限的背景下,该模型为当今模拟大田氮素运移规律最有效的方程模型,其方程如式(1)、(2),

$$C(l, t) = \int_0^{\infty} C_{in}(t - t') f_1(t') dt'; \quad (1)$$

$$f_1(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma t}} \exp\left[-\frac{(\ln t - \mu)^2}{2\sigma}\right], \quad (2)$$

式中: $f_1(t)$ 为传输函数; $C_{in}(t - t')$ 为已知浓度的入渗通量.

1.2 确定性模型

确定性模型(CDE)是指以对流-弥散方程

收稿日期:2015-04-21;修订日期:2015-07-11

基金项目:河南省科技厅基础与前沿项目(2011A530008);郑州大学优秀博士学位论文培育基金(20131131)

作者简介:程亮(1986—),男,郑州大学博士生,主要从事纳米粉体复合材料的制备及应用研究.

通讯作者:刘国际(1964—),男,郑州大学教授,博士生导师, E-mail:guojiliu@zzu.edu.cn.

为主,主要考虑土壤盐溶液中不同成分间的化学作用,土壤中原有物质对溶液离子的吸附、解吸等作用.在此模型基础上,Nielson 等^[8]首次系统进行了 CDE 方程科学性及其合理性的研究,

一维条件下,土壤中氮素运移、热及水的模型方程分别如式(3)、(4)、(5)、(6)^[8],

$$C(h) \frac{\partial h}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[K(h) \frac{\partial H}{\partial z} \right] + U; \quad (3)$$

$$\frac{\partial (C_v \cdot T)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[K_h \frac{\partial T}{\partial z} \right]; \quad (4)$$

$$\frac{\partial (\theta \cdot C_1)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[D_{sh}(\theta, v) \cdot \frac{\partial C_1}{\partial z} \right] - \frac{\partial (qC_1)}{\partial z} + S_1; \quad (5)$$

$$\frac{\partial (\theta \cdot C_2)}{\partial t} + \rho R \frac{\partial C_2}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[D_{sh}(\theta, v) \cdot \frac{\partial C_2}{\partial z} \right] - \frac{\partial (qC_2)}{\partial z} + S_2, \quad (6)$$

式中: R 为 NH_4^+ 在液相和固相中的分配系数, cm^3/g ; C_v 为土壤比热容, $\text{J}/(\text{cm}^3 \cdot \text{K})$; C 为土壤比水容量, cm^{-1} ; ρ 为土壤容重, g/cm^3 ; θ 为土壤体积含水量; S_1 为 NO_3^- 运移方程中的源汇项; S_2 为 NH_4^+ 运移方程中的源汇项; $D_{sh}(\theta, v)$ 为一般条件下溶质的扩散-弥散系数, cm^2/d ; H 为土壤总水头, cm ; h 为土壤负压水头, cm ; K 为土壤导水率, cm/d ; t 为时间坐标; T 为土壤平均温度, $^\circ\text{C}$; q 为土壤水分通量, cm/d .

1.3 动水-不动水体模型

Van. Genuchten 等在对流-弥散方程模型基础上提出土壤动水-不动水体模型方程^[9]

$$\frac{\partial (\theta_m C_m + \theta_{im} C_{im})}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial Z} \left[D_{sh}(V_m, \theta_m) \frac{\partial C_m}{\partial Z} \right]; \quad (7)$$

$$\theta_{im} \frac{\partial C_{im}}{\partial t} = \alpha (C_m - C_{im}), \quad (8)$$

式中: α 为两区间质量交换系数, h^{-1} ; θ_m 、 θ_{im} 分别为土壤水分流动区、非流动区的含水率,% ; Z 为空间坐标, cm ; C_m 、 C_{im} 分别为相应区域溶质浓度, ug/mL ; D_{sh} 为弥散系数, cm^2/h ; t 为时间, h ; V_m 为流动区平均孔隙水流速度, cm/h .

确定性方程模型前提假设为“均匀介质”,其应用需有边界和初始条件,随机(传输函数)方程模型虽可在溶质运移的不稳定条件下应用,但因其不完善需深入探讨.鉴于此种情况,缓控释肥料氮素在土壤中运移的元胞自动机模拟尤为重要.

2 纳米腐植酸肥中氮素在土壤中运移的元胞自动机模拟

2.1 模型的结构设计与参数设置^[10-11]

土壤属于结构复杂、类型繁多的多孔介质材料,且生物、物理、化学过程同时进行.为使模拟过程简化,实验假设将土壤溶液分为可动区域和不可动区域.实验只考虑可动区溶液,将不可动区域土壤溶液与土壤固相结合研究.

稳态条件下动水-不动水体方程模型如式(7)、(8)所示,其初始及边界条件为^[12]

$$C_i = 0 \quad 0 < x < l, t = 0, \quad (9)$$

$$V_i C_0 = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} + V_i C_i \quad x = 0, t > 0, \quad (10)$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial x} = 0 \quad x = l, t > 0, \quad (11)$$

式中: D_i 为可动区弥散系数; V_i 为流速, m/s ; C_i 为浓度, mol/L ; l 为土壤深度, cm .

纳米腐植酸缓控释肥养分释放模拟元胞自动机结构设计如图1所示.

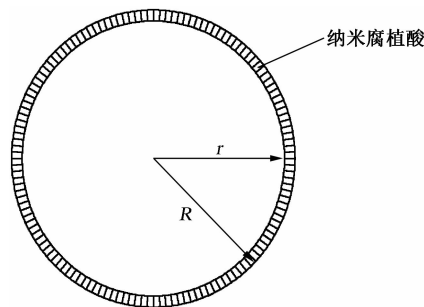


图1 肥料颗粒的物理模型

Fig.1 The physical model of fertilizer granules

肥料养分释放的元胞自动机是在肥料颗粒横截面上假设离散域呈圆形,建立由极坐标表示圆域面- $\rho(\theta)$ 的二维元胞空间,元胞由均匀分布在圆域内的一系列圆点表示,如图2所示.在模拟肥料颗粒养分释放过程中,元胞在不同状态值间的转换过程即反映肥料氮素释放过程^[12].

将代表元胞自动机的圆形域进行离散化处理:以极坐标的形式表示,设该圆域为 $\rho(\theta) = R$,则 $0 \leq \rho \leq R, 0 \leq \theta \leq 2\pi$.将该圆形离散为许多点,且 $\rho = n\Delta r, \theta = m\Delta\varphi, \Delta r$ 是离散域内规整排列的两层圆点之间距离, $\Delta\varphi$ 是圆域内旋转角度的梯度.每个元胞定义为 $C_{i,j}, \{C_{i,j} | 0 \leq i \leq n, 0 \leq j \leq m\}$ 以间隔 Δt 对时间进行离散化,使得任一时刻 $t = kg\Delta t = t_k, k$ 为演化次数.

令 $S_{i,j}$ 为元胞的状态变量,表示元胞的类别,

每个中心元胞在 $t = t_{k+1}$ 时的状态 S^{k+1} 仅取决于 $t = k$ 时其自身和上、下、左、右 4 个位于其紧邻的邻居元胞的状态,即

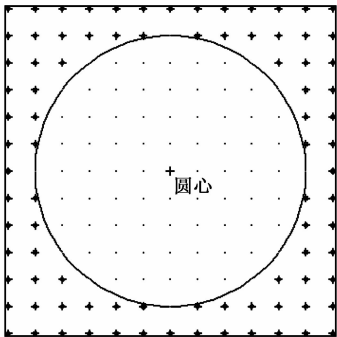


图 2 肥料元胞自动机示意图

Fig. 2 The cellular automation schematic of fertilizers

$S_{i,j}^{k+1} = f(S_{i-1,j}^k, S_{i+1,j}^k, S_{i,j+1}^k, S_{i,j-1}^k, S_{i,j}^k), (13)$

式中: S 为元胞的状态,上标代表时间,下标代表坐标位置; f 为演化规则^[4,12]

假设元胞因子 $C_{i,j}$ 在任一时刻 t 状态为 $S_{i,j}(t)$,其状态值有 3 个:0、1、2. 为简捷可直接以状态值代替元胞,即元胞 0、元胞 1 和元胞 2. 元胞 0 表示溶剂(主要指土壤溶液),元胞 1 表示固体氮素颗粒,元胞 2 表示氮素颗粒在土壤溶液中的状态. 通过二次项分布定理来描述 CA 的演化概率,其演化原理可概述为在离散域范围内所包含的任一元胞 1,当其 4 个相邻域中没有出现元胞 0,表示元胞不演化;当其四个相邻域中状态值为 0,元胞数量分别为 1、2、3、4 情况下,状态值演化为 2,其演化过程中状态值概率可分别表示为 p 、 $2p(1-p)$ 、 $3p(1-p)^2$ 、 $4p(1-p)^3$. 假设演化过程的边界条件为固定边界,自始至终都为 0 状态,虚拟的格位可表示为元胞自动机不发生演化.

2.2 元胞自动机模拟结果及数据分析

假设在累计演化元胞数达到 80% 时,纳米腐植酸缓控释肥中氮素运移过程完成,元胞自动机演化过程如图 3 所示. 此模型能清晰呈现氮素颗粒在土壤里的迁移轨迹. 纳米腐植酸缓控释肥氮素迁移的初始阶段($t = 0$ s),元胞只出现了 0 及 1 两种状态值,且元胞 1 状态值尚未进入演化过程,这表明固体氮素颗粒还未发生迁移; $t = 20$ s 时(图 3b),圆形域内有部分元胞 0 存在,元胞 1 状态值开始发生演化变成元胞 2 状态值; $t = 50$ s 时(图 3c),元胞 0 状态值和元胞 1 状态值的数量相对于 $t = 20$ s 时进一步减少,元胞 2 状态值数量逐渐增多; $t = 80$ s 时(图 3d),元胞 2 状态值占据了大部分圆形域空间,因缓控释肥料中氮素颗粒扩

散的推动力通常为两者的浓度差,累计百分数与演化时间 t 的关系如图 4 所示.

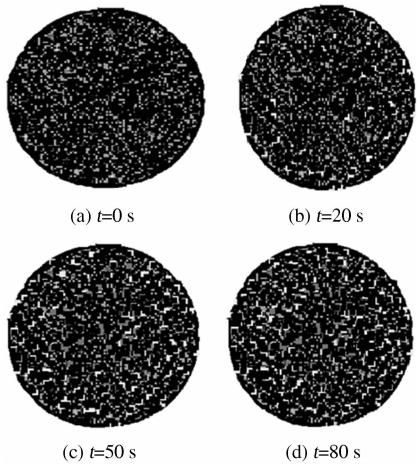


图 3 氮素在土壤中运移的元胞自动机演化过程

Fig. 3 The cellular automation evolution of nitrogen release in soil

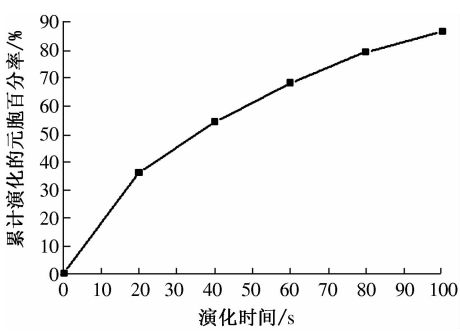


图 4 氮素在土壤中运移的元胞分数与时间关系

Fig. 4 The relationship between time and cumulate percentage of cellular of nitrogen in soil

由图 4 可知,模拟系统的元胞自动机氮素演化过程与纳米腐植酸肥中氮素在土壤中的迁移过程互相对应,整个氮素演化过程简捷且清晰;图 3 和图 4 呈现了纳米腐植酸缓控释肥中氮素的运移过程,土壤中氮素运移过程的动态可视化模拟过程得以实现.

2.3 包膜型肥料的实例分析

包膜型肥的氮素释放特性由于不同包膜材料和包膜工艺造成包膜层结构多样,使得包膜肥养分释放机理不同. 实验以两种包膜控释尿素为研究对象^[12],其物化性状如表 1 所示.

以上述两种包膜缓控释肥为研究目标,系统探讨了在不同温度下,土壤中两种包膜缓控释肥中氮素累计释放速率与时间的关系,结果如图 5 所示.

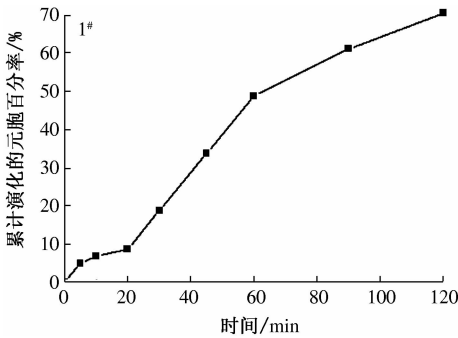
通过方程拟合以及利用文献[13]所提离散值估算法,计算出元胞自动机理论参数分别为:

表 1 供试包膜控释肥料的物化性质

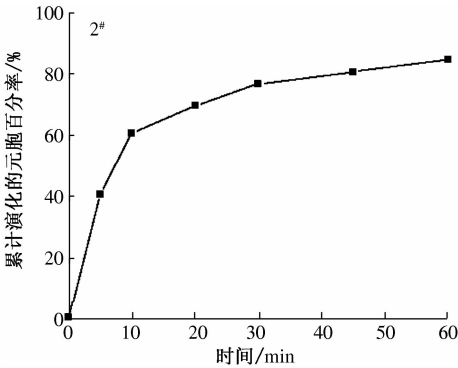
Tab. 1 Physical and chemistry properties of tested coated fertilizers

型号	含氮量/%	包裹膜材料的种类和含量	氮素释放期/d	生产厂家
1 [#]	42	聚烯烃,9%	50	奥佳肥业
2 [#]	42	聚烯烃+小分子有机物,9%	90	奥佳肥业

$r=56$,元胞总数量为 3 136, $w_1=45$ 、 $w_2=45$ 、 $w_3=10$,本实验所用演化概率为 $p=0.10$,25℃时纳米腐植酸缓控释肥中氮素累计元胞百分率-时间关系,如图 5 所示,图 5 中 25℃时两种包膜缓释肥中氮素累计释放率-时间关系进行对比,其氮素释放特性基本一致,表明元胞自动机能反映纳米腐植酸肥中氮素释放特性.



(a) 聚烯烃包膜缓释肥



(b) 聚烯烃与小分子有机物包膜缓释肥

图 5 CA 预测缓释肥中氮素累计释放曲线

Fig. 5 The cumulate release curve predicted by cellular automation

3 结论

以土壤中溶质运移理论为前提,将纳米腐植酸缓释肥中氮素在土壤溶液中运移过程转化为溶质(氮素颗粒)在多孔介质材料中的扩散.通过 CA 对运移轨迹进行了系统的模拟.结果表明,通过不同温度下肥料中氮素累计释放率-时间关系对比,25℃时肥料中氮素元胞自动机能够很好地模拟纳米腐植酸缓释肥中氮素在土壤中的运移过程,且元胞自动机参数为: $r=56$,元胞数为 3 136,

$w_1=45$ 、 $w_2=45$ 、 $w_3=10$, (演化概率 $p=0.10$).

参考文献:

[1] 程亮,张保林,侯翠红,等.高剪切条件下纳米腐植酸的制备与表征[J].化工学报,2012,63(8):2648-2654.

[2] SPITTLE. A, BROWN. R. Acellular-automata model of steady-state columnar-dendritic growth in binary alloys [J]. Journal of Material Science, 1995, 30(16): 3989-3994.

[3] BROWN R, BRUCE B. Three-dimensional cellular automaton models of micro-structural evolution during solidification [J]. Journal of Material Science, 1995, 30(1-5): 1144-1150.

[4] NICOLAS B, GREGOIRE L, Patrice Hildgen. Modeling drug release from bioerodible microspheres using cellular automation[J]. International Journal of Pharmaceutics, 2007, 343(43):196-207.

[5] 李韵珠,李保国.土壤溶质运移[M].北京:科学出版社,1998:302-309.

[6] 张伟,邓英尔.溶质迁移研究进展[J].广东微量元素科学,2009,16(12):1-7.

[7] JURY W. A, GARRISON S. A transfer function model of solute transport through soil I fundamental concept[J]. Water Resources Research, 1986, 22(2): 243-247.

[8] 黄元仿,李韵珠,陆锦文.田间条件下土壤氮素运移的模拟模型 I [J]. 水利学报,1996,27(6):9-14.

[9] NIELSEN D. R, VAN G M, BIGGAR J. W. Flow and solute transport processes in the unsaturated zone [J]. Water Resources Research. 1986, 22(9): 895-905.

[10] 赵霞则.典型溶质在土壤中运移规律的实验研究及数值模拟[D].南京:河海大学水电学院,2005.

[11] LI Gong-sheng, YAO De, WANG Yong-zai, et al. A non-linear solute transport model and data reconstruction with parameter determination in an undisturbed soil-column experiment [J]. Mathematical Problems in Engineering, 2011, 12(6):368-379.

[12] 陈可可.缓控释肥料氮素转运特性及模拟研究[D].郑州:郑州大学化工与能源学院,2012.

[13] 李延升.缓控释制品中功能物质传递过程研究[D].郑州:郑州大学化工与能源学院,2009.

[9] 李大为,沈人杰,高晓东,等. 螺旋折流板换热器数值模拟及入口结构改进研究[J]. 高校化学工程学报,2005,19(5):699-702.

[10] 曹兴,杜文静,程林. 连续螺旋折流板换热器流动与传热性能及熵产分析[J]. 化工学报,2012,63(8):2375-2382.

[11] 董其伍,谢建,刘敏珊,等. 管壳式换热器模拟中壁面函数选择分析[J]. 石油机械,2009,37(2):41-44.

[12] 曾敏,彭波涛,喻澄清,等. 连续螺旋折流板换热器

传热与阻力性能实验研究[J]. 核动力工程,2006,27(1):102-106.

[13] 王定标,董永申,向飒,等. 基于螺旋片强化的套管换热器性能[J]. 化工学报,2014,65(4):1208-1214.

[14] GUO Zeng-yuan, LI De-yu, WANG Bu-xuan. A novel concept for convective heat transfer enhancement[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer,1998,41(14):2221-2225.

Numerical Study of Structure Optimization for Heat Exchanger
with Variable Angle Helical Baffles

LIU Min-shan, XU Wei-feng, WANG Yong-qing, WANG Dan, JIN Zun-long

(Key Laboratory of Process Heat Transfer Energy Saving of Henan Province, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: Variable angle helical baffle heat exchanger is proposed to optimize the non-fully developed section in shell inlet. The flow and heat transfer performance of heat exchangers with different forms of helical baffles were studied, and the mechanisms of heat transfer enhancement for heat exchangers were analyzed. The results show: the length of non-fully developed section could be reduced by using variable angle helical baffle, the intensity of overall helical flow and the coordination of temperature field with velocity field increase too, and then the heat transfer performance is strengthened. Compared with general helical baffle heat exchanger, the comprehensive performance of variable angle helical baffle heat exchanger with angle of $10^{\circ}+20^{\circ}$ and $15^{\circ}+25^{\circ}$ could increase 7.10% ~ 7.54% and 2.88 ~ 4.05%, respectively.

Key words: heat exchanger; variable angles; helical baffles; structural optimization; numerical simulation

(上接第 38 页)

Cellular Automata Simulation of Nanoscale Humic Acid
Nitrogen Fertilizer Migration in Soil

CHENG Liang, XU Li, HOU Cui-hong, LUO Ting-liang, ZHANG Bao-lin, LIU Guo-ji

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

Abstract: In order to investigate nitrogen release characteristics of the nanoscale humic acid fertilizers, cellular automata and the spread of fertilizer nutrients discreteness were used as simulation tools and theoretical basis, respectively. Nitrogen dynamic visual simulation was systematically studied by nitrogen migration of nanoscale humic acid fertilizer. The research results showed that the nitrogen release characteristics of cellular automata simulation was consistent between nanoscale humic acid fertilizer and the selection of two kinds of coated fertilizer under 25°C . This model provides an effective simulation tool for studying the features in fertilizer nitrogen released characteristics.

Key words: nanoscale humic acid coated-fertilizer; cellular automata; dynamic visual simulation; nitrogen release characteristics