

## مدل سازی رهش کود اوره از ماتریس اوره-لیگنین اصلاح شده

نادر صادقی<sup>۱</sup>، جمشید بهین<sup>۲\*</sup>

چکیده	اطلاعات مقاله
<p>اوره به عنوان یکی از پرمصرف ترین کودهای کشاورزی، بالاترین میزان اتلاف نیتروژن را نیز به خود اختصاص داده است. ماتریس اوره-لیگنین اصلاح شده به عنوان یک بایوپلیمر زیست تخریب پذیر و ارزان قیمت می تواند به یک کود کنترل رهش با قابلیت تجاری شدن تبدیل شود، لذا بررسی مدل های رهش آن بسیار حائز اهمیت می باشد. با در نظر گرفتن زمان و شعاع به عنوان دو متغیر مستقل، معادله دیفرانسیل جزئی دو بعدی در مختصات کروی برای رهش اوره از ماتریس لیگنین اصلاح شده درون حجم سیال نامحدود به روش تحلیلی حل و برای رهش درون حجم سیال محدود نیز مورد بررسی قرار گرفت. جهت اعتبارسنجی مدل ها به روش آزمایشگاهی، از گرانول های کروی شکل ماتریس اوره-لیگنین اصلاح شده استفاده شد. مقادیر برابری از اوره و لیگنین اصلاح شده در حالت مذاب تهیه و با استفاده از قالب، نمونه کروی شکل تهیه گردید. میزان رهش اوره از ماتریس لیگنین اصلاح شده در آب و در زمان های مختلف به روش کج لداال اندازه گیری شد. مدل ها برای رهش درون حجم سیال نامحدود و محدود توانستند به ترتیب با <math>R^2</math> معادل ۰/۹۹۶۷ و ۰/۹۹۶۴ داده های آزمایشگاهی را پیش بینی کنند. از مدل های تجربی توانی و شوارتز اصلاح شده و همچنین از مدل پیشنهادی هیپربولیک اصلاح شده نیز برای پیش بینی الگوی رهش استفاده گردید که مدل تحلیلی به دست آمده برای محیط نامحدود، محدود و همچنین مدل تجربی هیپربولیک اصلاح شده به ترتیب دارای بالاترین دقت بودند.</p>	<p>دریافت مقاله: ۱۳۹۷/۰۵/۰۲ پذیرش مقاله: ۱۳۹۸/۰۶/۲۷</p> <p><b>واژگان کلیدی:</b> مدل سازی کنترل رهش، حل تحلیلی، الگوی رهش، سیستم ماتریس، حجم محدود و نامحدود، مدل هیپربولیک اصلاح شده.</p>

### ۱- مقدمه

اقتصادی فراوانی در ارتباط با استفاده از اوره وجود دارد. بنابراین تمرکز زیادی بر روی این مسئله به عنوان یک نگرانی بزرگ زیست محیطی و زیست پزشکی در دنیا انجام شده است [۵،۶]. با پیشرفت علم و فناوری، نیاز روز افزون به محیط زیستی عاری از هر گونه آلودگی همواره مورد توجه بوده است [۷]. توسعه کودهای کنترل رهش یک فناوری سبز است که نه تنها باعث کاهش اتلاف کود می شود، بلکه روند انتشار مواد مغذی را تغییر می دهد. این تغییر سبب می شود تا رهش مواد مغذی هماهنگ با نیازهای متابولیک گیاه انجام شود [۸]. برای کنترل رهش

نیتروژن به عنوان ضروری ترین عامل برای رشد گیاه و همچنین افزایش دهنده بازده محصولات کشاورزی در نظر گرفته می شود [۱]. کود اوره دارای ۴۶/۶ درصد نیتروژن بوده که در بین سایر کودها بیشترین استفاده در سراسر جهان از جمله ایران را دارا است [۲]. حدود ۷۰ درصد از کود اوره در هنگام استفاده به روش های مختلف تلف و به محیط زیست وارد می شود. این اتلاف عمدتاً به دلیل شستشوی نیتروژن توسط آب و تجزیه و تخییر آمونیوم در خاک، آب و هوا می باشد [۳،۴]. مشکلات زیست محیطی و

\* پست الکترونیک نویسنده مسئول: Behin@razi.ac.ir

۱. دانشجوی دکتری، دانشکده نفت و پتروشیمی، دانشگاه رازی

۲. دانشیار، دانشکده نفت و پتروشیمی، دانشگاه رازی

$$\frac{M_t}{M_0} = 1 - \left(\frac{8}{\pi^2}\right) \exp\left(\frac{-\pi^2 Dt}{l^2}\right) \quad (4)$$

$$< \frac{M_t}{M_0} \leq 1$$

بیکر و لوسدال [۱۵] برای رهش ماده دارویی جاسازی شده در یک ماتریس کروی شکل، از معادلات زیر استفاده کردند.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 6 \left(\frac{Dt}{\pi r^2}\right)^{0.5} - \frac{3Dt}{r^2} \quad (5)$$

$$\frac{M_t}{M_\infty} < 0.4$$

$$\frac{M_t}{M_\infty} > 0.6 \quad (6)$$

$$= 1 - \left(\frac{6}{\pi^2}\right) \exp\left(\frac{-\pi^2 Dt}{r^2}\right)$$

الزهرانی [۱۶] مدل ریاضی زیر را برای رهش کود اوره از یک غشای پلیمری ارائه داد.

$$\frac{M_t}{M_0} = 6(1 + \alpha) \frac{tD^{0.5}}{(\pi r)^{0.5}} \quad (7)$$

در معادلات بالا:

$M_0$ : میزان انتشار جرم (کیلوگرم) در زمان  $t$  (ثانیه)

: میزان کل جرم اولیه (کیلوگرم)

$M_\infty$ : میزان کل جرم قابل رهش (کیلوگرم)

$M_t/M_0$ : درصد رهش جزء فعال در زمان  $t$  (-)

$D$ : ضریب نفوذ ماده مؤثر منتشره (میلیمتر مربع بر ثانیه)

$l$ : ضخامت صفحه پلیمری (میلی متر)

$r$ : شعاع گرانول کروی (میلی متر)

$k$ : ثابت سرعت رهش ( $n$ -ساعت)

$n$ : پارامتر نفوذ (-)

$\alpha$ : یک عدد ثابت (-)

هدف از این پژوهش پیش‌بینی الگوی رهش اوره از ماتریس لیگنین اصلاح شده درون دو حجم سیال محدود و نامحدود است. در هر دو حالت با توجه به شرایط اولیه و مرزی مختلف، مدل‌هایی متفاوتی به دست می‌آید. سپس نتایج مدل سازی با داده‌های آزمایشگاهی حاصل از رهش اوره از ماتریس لیگنین اصلاح شده مقایسه گردید تا مناسب‌ترین مدل برای پیش‌بینی الگوی رهش تعیین گردد.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد

لیگنین از لیکور سیاه کارخانه چوب و کاغذ مازندران

اوره از دو سیستم پوشش‌دار و ماتریس استفاده می‌شود. در سیستم پوشش‌دار اوره با استفاده از یک مانع فیزیکی که از انحلال سریع اوره جلوگیری می‌کند، پوشش داده می‌شود. نوع دوم که برای کنترل رهش اوره استفاده می‌شود سیستم ماتریس است که در آن اوره در ماتریسی از پلیمر و یا هر ماده دیگری جاسازی می‌شود و فرایند رهش از طریق خلل و فرج ماتریس انجام می‌گیرد. در این سیستم کود و ماده‌ای که به‌عنوان فاز ماتریس استفاده می‌شود، تحت شرایط ذوب قرار گرفته و بعد از اختلاط کامل در قالب‌هایی ریخته می‌شود تا به شکل کره یا دیسک درآید [۹،۱۰]. تاکنون از مواد مختلفی به‌عنوان فاز ماتریس برای کنترل رهش اوره استفاده شده است. ماده مورد استفاده، باید علاوه بر مقرون به‌صرفه بودن، دوست‌دار محیط‌زیست نیز باشد. همچنین باید بتواند برای تولید در مقیاس صنعتی توجیه اقتصادی نیز داشته باشد [۱۱]. مدل سازی سیستم‌های کنترل رهش همواره مطلوب پژوهشگران این علوم بوده است تا بتوانند درک مناسب‌تری از مکانیسم رهش و فرایندهایی که در حین رهش اتفاق می‌افتد داشته باشند. با مدل سازی می‌توان الگوی مورد نظر را پیش‌بینی و با تغییر پارامترهای مدل، متناسب با مکانی که کود مورد استفاده قرار می‌گیرد به الگوی رهش مناسب دست یافت. همچنین وجود معادلات ریاضی کمک مؤثرتری به محقق در جهت رسیدن به شرایط رهش بهینه می‌نماید.

سینکلیر و پیاس [۱۲] یک مدل ساده تجربی که به مدل توانی معروف است را برای الگوی رهش جزء فعال در سیستم‌هایی که مکانیسم نفوذ بر آن‌ها حاکم است ارائه دادند:

$$\frac{M_t}{M_0} = kt^n \quad (1)$$

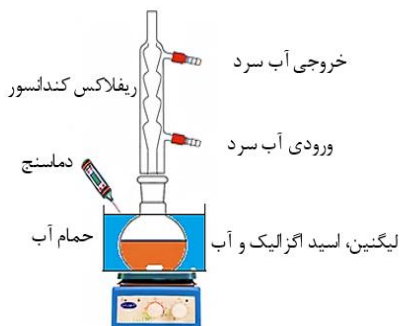
شوارتز مدل دیگری را که بعدها به نام او معروف گردید را برای پیش‌بینی الگوی رهش ارائه کرد [۱۳].

$$\frac{M_t}{M_0} = a(1 - \exp(-kt)) \quad (2)$$

سپین [۱۴] مدلی برای رهش در سیستم کارترین ارائه داد. در این سیستم ماده مؤثره درون یک ماتریس پلیمری (به شکل یک صفحه)، جاسازی شد:

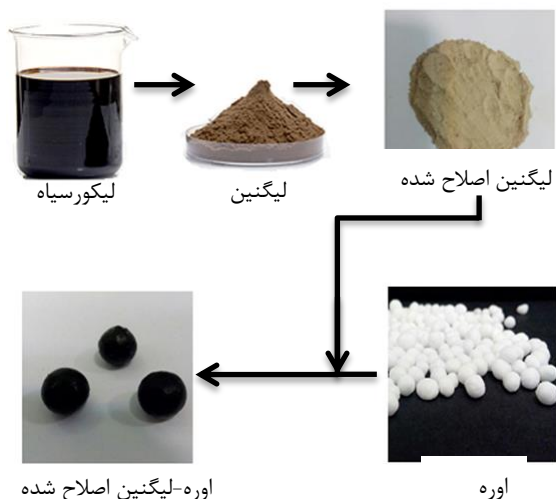
$$\frac{M_t}{M_0} = 4 \left(\frac{Dt}{\pi l^2}\right) \quad 0 < \frac{M_t}{M_0} \leq 0.4 \quad (3)$$

و لیگنین اصلاح شده با نسبت وزنی برابر درون یک راکتور شیشه‌ای همزن‌دار در دمای  $135^{\circ}\text{C}$  مخلوط شدند. اگر نسبت وزنی لیگنین اصلاح شده به اوره از ۵۰ درصد بیشتر شود اختلاط به خوبی انجام نمی‌گیرد.



شکل ۱- شماتیک سیستم اصلاح لیگنین

به منظور جلوگیری از افت دما، راکتور شیشه‌ای درون حمام پارافین قرار داشت که دمای آن  $140^{\circ}\text{C}$  بود. این فرایند ۲۰ دقیقه طول کشید. پس از اطمینان از اختلاط کامل، محتویات داخل راکتور (محللول مذاب اوره-لیگنین اصلاح شده) را درون قالب‌هایی کروی شکل ریخته شد. پس از سرد شدن محتوی داخل قالب‌ها، کره‌هایی با قطر ۰٫۹ سانتی‌متر به دست آمد. شکل (۲) فرایند تولید گرانول‌ها را نشان می‌دهد.



شکل ۲- تولید گرانول فاز ماتریس اوره و لیگنین اصلاح شده

#### ۵-۲- اندازه‌گیری میزان رهش

برای اندازه‌گیری میزان رهش اوره به روش کجدال از دستگاه **Kjeldtherm** مدل **vap40** (شرکت **Gerhardt** آلمان) استفاده شد [۹]. برای این منظور،

(چوکام) استخراج و مورد استفاده قرار گرفت. اوره با درصد نیتروژن ۴۶ و قطر متوسط ۲-۴ میلی‌متر، از پتروشیمی کرمانشاه تهیه گردید. از اگزالیک اسید، هیدروکسید کلسیم و هیدروکسید سدیم (مرک آلمان) و اسید سولفوریک غلیظ (خلوص صنعتی) برای استخراج و اصلاح ساختار لیگنین و همچنین برای اندازه‌گیری میزان رهش از هیدروکسید سدیم، اسیدبوریک، متیل رد، برموزول گرین و متانول (مرک آلمان) استفاده گردید.

#### ۲-۲- جداسازی لیگنین از لیکور سیاه

برای جداسازی لیگنین از لیکور سیاه، از ترسیب آن به وسیله هیدروکسید کلسیم استفاده شد. بعد از اضافه کردن ۶۰ گرم هیدروکسید کلسیم به ۵۰۰ میلی‌لیتر لیکور سیاه با درصد ماده‌ی خشک ۱۴٫۸٪ در دمای  $85^{\circ}\text{C}$  به مدت ۳۰ دقیقه، اجازه داده شد تا لیگنین همراه با هیدروکسید کلسیم رسوب پیدا می‌کند. بعد از چندین بار شستشوی رسوب با شیره آهک، آن را با آب مقطر درون یک بشر ریخته و سپس با کاهش **pH** از ۱۲٫۸ به ۴ به وسیله اسید سولفوریک غلیظ، محلول قهوه‌ای رنگ لیگنین جدا شد. لیگنین درون آن در دمای  $40^{\circ}\text{C}$  به مدت ۱۲ ساعت خشک گردید [۹].

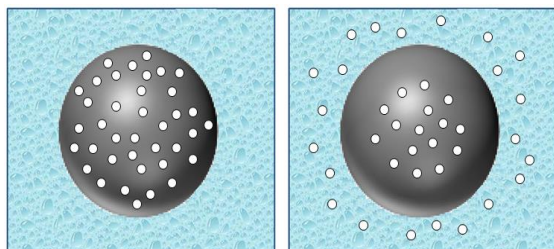
#### ۳-۲- اصلاح شیمیایی لیگنین

به منظور آبریز کردن لیگنین (ماده‌ی آبدوست) باید ساختار آن اصلاح شود. گروه‌های هیدروکسیل لیگنین سبب آبدوستی این پلیمر می‌شوند. اسید اگزالیک با گروه‌های هیدروکسیل لیگنین واکنش داده و سبب استیله شدن آن‌ها می‌شود. هر گروه هیدروکسیل در اثر استیله شدن به یک گروه استر تبدیل می‌شود. برای این منظور ۲۰ گرم اسید اگزالیک و ۲۰ گرم لیگنین خشک را به همراه ۳۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر درون یک بالن ریخته و محتویات آن برای مدت ۱۵ ساعت در دمای واکنش  $90^{\circ}\text{C}$  همزده شد. دما به وسیله حمام آب کنترل و به منظور جلوگیری از تبخیر آب موجود در محیط واکنش، از یک ریفلکس کندلسور در دهانه بالن استفاده گردید (شکل ۱). بعد از انجام واکنش، محصول که به صورت رسوب بود با دستگاه گریز از مرکز جدا و بعد از چندین بار شستشو، درون آن در دمای  $40^{\circ}\text{C}$  خشک گردید [۹].

#### ۴-۲- ماتریس اوره - لیگنین اصلاح شده

برای جاسازی اوره در ماتریس لیگنین اصلاح شده ابتدا اوره

درون سیالی که رهش در آن انجام می‌شود حل گردد، در این صورت ماتریس به صورت لایه‌ای دچار تخریب شده و با تخریب هر لایه مقداری از ماده مؤثره نیز رهش پیدا کرده و به تدریج حجم ماتریس کوچک می‌شود تا سرانجام به اتمام برسد.



قبل از رهش

بعد از رهش

شکل ۳- شماتیک رهش اوره از گرانول ماتریس اوره-لیگنین اصلاح شده

حالت دوم که برای رهش اوره از ماتریس لیگنین اصلاح شده صادق است، مربوط به وقتی است که فاز ماتریس درون سیال حل نشود و فقط ماده مؤثره قابلیت حل شدن در سیال را داشته باشد. در این حالت وقتی گرانول درون سیال (آب) قرار می‌گیرد، آب از روی سطح گرانول به درون آن نفوذ و باعث حل شدن اوره و رهش آن به درون آب به دلیل نفوذ مولکولی می‌شود. معادله دیفرانسیل حاکم بر سیستم جامد کروی، با نوشتن موازنه جرم در حالت ناپایا، به صورت زیر به دست می‌آید [۱۷].

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (8)$$

که در آن:

**D**: ضریب نفوذ اوره در ماتریس اوره-لیگنین اصلاح شده (سانتیمتر مربع بر ثانیه)

**C**: مقدار اوره موجود در واحد حجم ماتریس لیگنین اصلاح شده (گرم)

با توجه به اینکه حلالیت اوره در آب بسیار زیاد می‌باشد، فرض شده است ضریب نفوذ با تغییرات غلظت محلول تغییر نکرده و تا پایان رهش ثابت باقی بماند.

معادله دیفرانسیل جزئی برای دو شرط مرزی رهش درون حجم محدود و نامحدود سیال بررسی می‌شود. به دلیل اینکه ماتریس لیگنین اصلاح شده به عنوان سیستم مدل سازی در نظر گرفته شده است و با توجه به آبریز کردن آن، قطر کره تا پایان زمان رهش ثابت باقی می‌ماند.

یک گرانول کروی با درصد وزنی برابر از اوره و لیگنین اصلاح شده، درون آب مقطر (برای حجم سیال محدود ۵۰ میلی لیتر و برای حجم سیال نامحدود ۲ لیتر) قرار داده شد و با نمونه‌گیری از محلول در زمان‌های مختلف (هر یک ساعت) میزان رهش مشخص شد. در هر آزمایش مقدار ۱۰ میلی لیتر محلول نمونه را درون استوانه‌های مخصوص دستگاه ریخته و ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر و ۱۰۰ میلی لیتر هیدروکسید سدیم ۳۲٪ به محلول اضافه و بعد از قرار گرفتن درون دستگاه، بخارات حاصل از تقطیر در ظرف حاوی اسیدبوریک ۲٪ و چند قطره معرف متیل رد و برموزول گرین محلول در متانول، جمع‌آوری شد. در پایان به کمک تیتراسیون با محلول ۰/۰۵ نرمال هیدروکسید سدیم، میزان نیتروژن موجود در نمونه مشخص شد. با توجه به مقدار نیتروژن موجود در نمونه و مقایسه آن با نمونه مرجع (نمونه‌ای که کل نیتروژن موجود در گرانول کروی در آن حل شده است)، میزان رهش کود اوره مشخص شد.

## ۲-۶- اندازه‌گیری ضریب نفوذ

برای اندازه‌گیری ضریب نفوذ اوره در ماتریس اوره-لیگنین اصلاح شده، غشایی از لیگنین اصلاح شده و اوره تهیه گردید و در داخل دستگاه مخصوص اندازه‌گیری ضریب نفوذ قرار داده شد. این دستگاه شامل یک ستون شیشه‌ای بود که در وسط آن یک صفحه مشبک قرار داشت و غشا بر روی آن قرار می‌گرفت. این غشا در ستون قرار داده شد و در قسمت بالای آن محلول اشباع اوره و در قسمت پایین آن آب مقطر خالص قرار داشت. به دلیل گرادیان غلظت، اوره از محلول اشباع به داخل غشا نفوذ و وارد آب مقطر می‌شد. با نمونه‌گیری از قسمت پایین (آب مقطر) در زمان‌های مختلف، غلظت اوره‌ی ورودی اندازه‌گیری و با توجه به آن ضریب نفوذ به دست می‌آید.

## ۳- مدل سازی ریاضی

### ۳-۱- حل تحلیلی

شکل (۳) شماتیک گرانول کروی اوره-لیگنین اصلاح شده را نشان می‌دهد که در یک سیال با حجم مشخص قرار دارد. در صورت اختلاط کافی اوره و لیگنین اصلاح شده در حین تولید گرانول، فرض می‌شود اوره به طور یکنواخت در فاز ماتریس پخش شده است.

با توجه به جنس ماده‌ای که به عنوان فاز ماتریس استفاده می‌شود، مکانیسم رهش متفاوت است. اگر فاز ماتریس نیز

در معادله ۱۴، رابطه زیر به دست می آید.

$$\frac{\partial^2 u}{\partial \eta^2} - su = -\eta \quad (15)$$

با حل معادله ۱۵ جواب معادله لاپلاس به دست می آید.

$$\bar{\varphi} = \frac{A}{\eta} \sinh(\sqrt{s}\eta) + \frac{B}{\eta} \cosh(\sqrt{s}\eta) + \frac{1}{s} \quad (16)$$

به کمک شرطهای مرزی، ثابتهای معادله ۱۶ تعیین و

رابطه به صورت زیر درمی آید.

$$\bar{\varphi} = \frac{1 + \alpha}{\eta} \frac{\sinh(\sqrt{s}\eta)}{(3\alpha - s) \sinh(\sqrt{s}) - 3\alpha\sqrt{s} \cosh(\sqrt{s})} + \frac{1}{s} \quad (17)$$

با استفاده از قضیه هویساید، معکوس لاپلاس محاسبه می شود که همان غلظت بی بعد است.

$$\varphi = 1 - \frac{(1 + \alpha)6\alpha}{\eta} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin(c\eta) \exp(-\lambda_n \tau)}{\sin(\lambda_n) [9\alpha(\alpha + 1) + \lambda_n^2]} \quad (18)$$

با استفاده از قانون اول فیک در  $r=R$  و انتگرال گیری از زمان صفر تا بی نهایت، مقدار جرم رهش یافته در هر لحظه و سپس مقدار جرم رهش یافته در هر لحظه به کل جرم قابل رهش از رابطه زیر به دست می آید [۱۶].

$$\frac{M_t}{M_{\infty}} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6(V_1 + V_f k)}{[9V_f k \left(\frac{V_f k}{V_1} + 1\right) + V_1 \lambda_n^2]} \left[ 1 - \exp\left(\lambda_n^2 \frac{tD}{R^2}\right) \right] \quad (19)$$

### ۳-۱-۲- رهش درون حجم نامحدود سیال

شرایط مرزی و اولیه برای رهش اوره از ساختار ماتریس لیگنین اصلاح شده در حالتی که حجم سیال را بتوان نامحدود در نظر گرفت، همانند حالت رهش درون حجم سیال محدود است. تنها تفاوت در شرط مرزی دوم یعنی روی سطح است که به صورت زیر خواهد بود.

$$C(r, t) = 0 \quad r=R \quad (20)$$

با توجه به حجم بسیار زیاد سیال، رهش اوره نمی تواند تاثیر قابل ملاحظه ای روی غلظت محیط (آب) داشته باشد. در نتیجه در تمام زمان رهش به دلیل نامحدود بودن حجم سیال، غلظت اوره در ظرف صفر در نظر گرفته شد [۱۸]. از حل معادله دیفرانسیل جزئی برای رهش درون محیط نامحدود، توزیع مقدار اوره در واحد حجم بر حسب شعاع و

### ۳-۱-۱- رهش درون حجم محدود سیال

ماتریس کرووی به حجم  $V_f$  که اوره به شکل یکنواختی در آن پخش شده، در داخل سیالی با حجم  $V_s$  که عاری از اوره می باشد قرار می گیرد.

شرایط مرزی و اولیه برای رهش اوره از ساختار ماتریس لیگنین اصلاح شده در حالتی که حجم سیال محدود باشد، به صورت زیر است:

$$\frac{\partial C}{\partial r} = 0 \quad r=0 \quad (9)$$

$$\frac{V_s}{k} \frac{\partial C}{\partial t} \quad r=R \quad (10)$$

$$= -4\pi r^2 D \frac{\partial C}{\partial r}$$

$$C(r, t) = C_0 \quad t=0 \quad (11)$$

که در آن:

$C_0$ : مقدار اولیه اوره در واحد حجم (گرم)

$R$ : شعاع گرانول (سانتی متر)

$k$ : ضریب توزیع (معیاری برای میزان انحلال ماده مورد نظر در فاز آلی به میزان انحلال همان ماده در فاز آبی) که با حل کردن اوره در استون و آب به ترتیب به عنوان حلال آلی و آبی و تقسیم این مقادیر بر هم به دست می آید.

ابتدا معادله به کمک تغییر متغیرهای زیر بی بعد می شود.

$$\varphi = \frac{C - C_{\infty}}{C_0 - C_{\infty}} \quad \tau = \frac{tD}{R^2} \quad \eta = \frac{r}{R} \quad (12)$$

که در آن:

$\eta$ : شعاع بی بعد

$\tau$ : زمان بی بعد

$\varphi$ : غلظت بی بعد

$C_{\infty}$ : غلظت اوره در زمان بی نهایت (گرم بر سانتی متر مکعب)

با اعمال تغییر متغیرهای بی بعد در معادله ۸، معادله دیفرانسیل بی بعد زیر حاصل می شود.

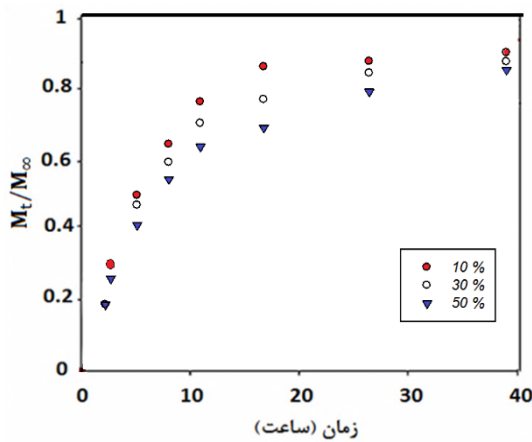
$$\frac{\partial \varphi}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \eta^2} + \frac{2}{\eta} \frac{\partial \varphi}{\partial \eta} \quad (13)$$

با لاپلاس گیری از معادله ۱۳ و اعمال شرط اولیه بی بعد، معادله دیفرانسیل ناهمگن معمولی از مرتبه ۲ به دست می آید.

$$\frac{\partial^2 \bar{\varphi}}{\partial \eta^2} + \frac{2}{\eta} \frac{\partial \bar{\varphi}}{\partial \eta} - s\bar{\varphi} + 1 = 0 \quad (14)$$

با اعمال تغییر متغیر سیستم کرووی  $(\bar{\varphi} = \frac{U}{\eta})$  و جایگذاری

آزمایشگاهی استفاده شده برای مقایسه با مدل‌ها از نتایج رهش برای درصد وزنی برابر اوره و لیگنین اصلاح شده به دست آمده است.



شکل ۴- درصد رهش بر حسب زمان برای درصدهای وزنی مختلف لیگنین اصلاح شده به اوره

کسر جرم منتقل شده به کل جرم قابل انتقال پس از زمان  $t$  توسط  $\Sigma$  که معرف مجموع بی‌نهایت جمله می‌باشد ارائه شده است. باید بررسی شود که با استفاده از چند جمله اول این  $\Sigma$ ، جواب ثابت می‌شود. به عبارتی خطای برشی (Truncation Error)، قابل اغماض است. نتایج بیانگر آن است که در سیستم نامحدود و محدود وقتی تعداد جملات  $\Sigma$  از ۲۰۰ بزرگ‌تر انتخاب شود جواب‌ها بر همدیگر منطبق خواهند شد. به عبارتی خطای برشی به کمترین مقدارش خواهد رسید. لذا تا ۲۰۰ جمله اول  $\Sigma$  برای پیش بینی رهش اوره از ماتریس لیگنین در محیط محدود و نامحدود مورد استفاده قرار گرفت. شکل (۵) روند تغییرات تعداد جملات  $\Sigma$  با کسر جرم منتقله به کل جرم قابل انتقال بعد از زمان  $t$  در محیط محدود و نامحدود را نشان می‌دهد.

#### ۴-۱- مقایسه مدل با داده‌های آزمایشگاهی

ضریب نفوذ اوره در ماتریس لیگنین اصلاح شده برابر  $2.9 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$  می‌باشد [۲۰]. همچنین مقدار ضریب توزیع، با حل کردن اوره در آب و استون به ترتیب به‌عنوان حلال آبی و آلی برابر ۰٫۰۸ می‌باشد.

میزان انطباق مدل با داده‌های آزمایشگاهی برای محیط محدود در شکل (۶) نشان داده شده است. مدل با دقت بالایی الگوی رهش و روند داده‌های آزمایشگاهی را پیش بینی کرده است. میزان  $R^2$  برای این حالت ۰٫۹۹۶۴ می‌باشد.

زمان به صورت زیر به دست می‌آید [۱۹].

$$\frac{C(r, t)}{C_0} = -\frac{2R}{r\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \sin(\lambda_n r) \exp(-\lambda_n^2 Dt) \quad (21)$$

که  $\lambda_n = \frac{n\pi}{R}$  می‌باشد. از آنجائی که اندازه‌گیری مقدار اوره در واحد حجم در شعاع‌های مختلف یک گرانول کروی کوچک در آزمایشگاه تقریباً عملی نیست، برای آن که بتوان این رابطه را با داده‌های آزمایشگاهی مقایسه کرد، باید توزیع مقدار اوره در واحد حجم را به جرم رهش یافته که قابل اندازه‌گیری است ارتباط داد.

برای به دست آوردن شار انتقال جرم خروجی از گرانول، از قانون اول فیک در  $r=R$  استفاده می‌شود.

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial r} \quad r=R \quad (22)$$

که در آن  $J$  شار انتقال جرم خروجی از گرانول می‌باشد. مقدار جرم رهش یافته بعد از گذشت زمان  $t$  با انتگرال‌گیری از زمان صفر تا  $t$  به دست می‌آید.

$$M_t = \int_0^t J(4\pi R^2) dt \quad (23)$$

بنابراین مقدار جرم رهش یافته در هر لحظه به‌قرار زیر است.

$$M_t = \frac{8R^3 C_0}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \left( 1 - \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2}{R^2} Dt\right) \right) \quad (24)$$

مقدار جرم رهش یافته در هر لحظه نسبت به مقدار کل جرم قابل رهش (وقتی  $t$  در رابطه ۲۴ به سمت بی‌نهایت میل کند) بر حسب زمان به صورت زیر محاسبه می‌شود  $\left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} = \frac{\pi^2}{6}\right)$ .

$$\frac{M_t}{M_{\infty}} = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \left( 1 - \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2}{R^2} Dt\right) \right) \quad (25)$$

#### ۴-۲ بحث و نتیجه گیری

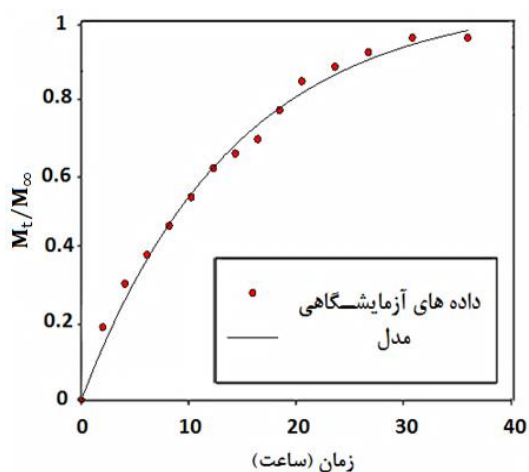
شکل (۴) درصد رهش را برای درصد وزنی‌های مختلف

لیگنین اصلاح شده به اوره نشان می‌دهد.

با افزایش درصد لیگنین اصلاح شده، میزان رهش به مقدار بیشتری نسبت به درصدهای کمتر این ماده کاهش یافته است. در فرایند تولید گرانول‌های کروی، درصد برابر از اوره و لیگنین اصلاح شده بهترین نتیجه را از لحاظ استحکام فیزیکی و همچنین کنترل رهش اوره داشت. داده‌های

رهش سریع در ابتدا مربوط به اوره موجود در لایه‌های سطحی می‌باشد که به سهولت انجام می‌گیرد. با نزدیک شدن به سمت لایه‌های داخلی، اوره باید مسیر طولانی‌تری را طی نماید تا به سطح گرانول رسیده و وارد آب شود. بنابراین رهش از لایه‌های داخلی مشکل‌تر است. اگر فاز ماتریس نیز درون سیالی که رهش در آن صورت می‌گیرد حل شود، ماتریس به صورت لایه‌ای تخریب شده و با تخریب هر لایه مقداری از ماده مؤثره نیز رهش پیدا کرده و به تدریج حجم ماتریس کوچک می‌شود. بنابراین در این حالت مسیر طولانی برای رهش وجود نخواهد داشت و شیب منحنی رهش تقریباً تا پایان زمان رهش یکنواخت خواهد بود.

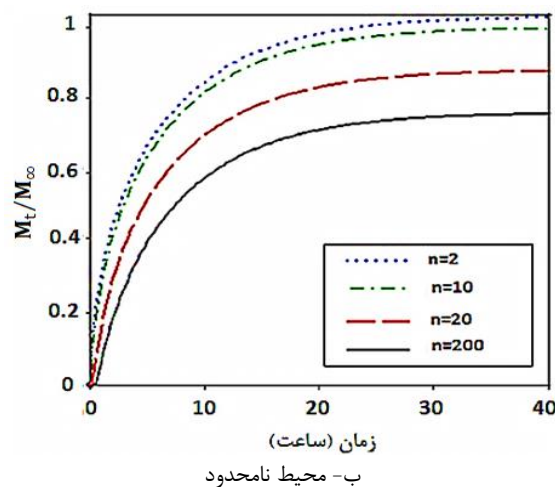
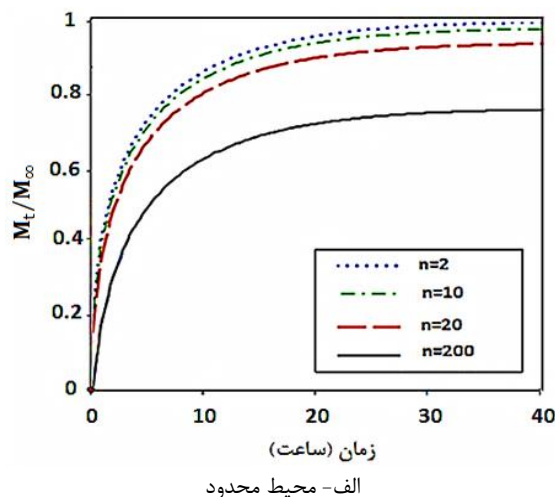
در حالت محیط نامحدود (شکل ۷)، مدل توانسته است با  $R^2$  معادل  $0.9967$  الگوی رهش را پیش‌بینی کند.



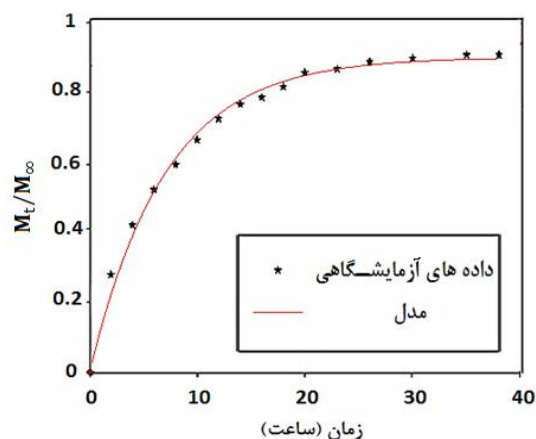
شکل ۷- تطابق مدل با داده‌های آزمایشگاهی برای رهش اوره از ماتریس لیگنین اصلاح شده در محیط نامحدود

مقایسه مدل‌های تحلیلی و داده‌های آزمایشگاهی بیانگر این است که مدل‌ها توانسته‌اند داده‌های آزمایشگاهی را با دقت بسیار بالایی پیش‌بینی کنند.

تغییرات  $C/C_0$  بر حسب شعاع گرانول در زمان‌های مختلف برای رهش درون حجم سیال نامحدود در شکل (۸) نشان داده شده است. در اوایل رهش توزیع مقدار اوره در واحد حجم در شعاع‌های کم (نزدیک مرکز) مشاهده نمی‌شود. رهش از لایه‌های خارجی شروع می‌شود و مدت زمان زیادی طول می‌کشد که لایه‌های داخلی رهش پیدا کنند. بنابراین در زمان‌های اولیه، چون لایه‌های مرکزی هنوز رهش پیدا نکرده‌اند، بنابراین شیب نمودار رهش تقریباً ثابت است. با گذشت زمان، به تدریج توزیع مقدار اوره در واحد حجم از مرکز شروع شده و به سمت سطح ادامه می‌یابد.



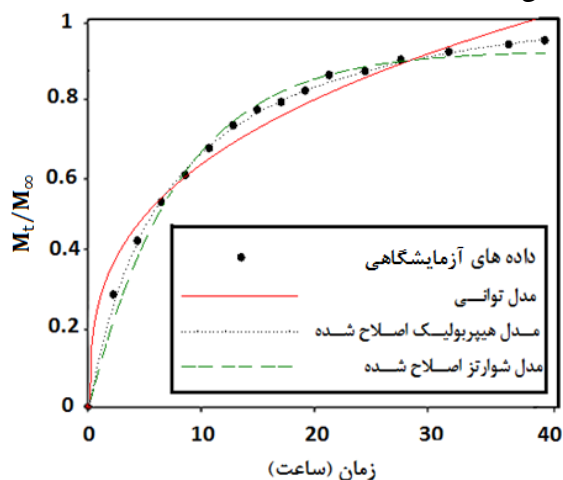
شکل ۵- تاثیر افزایش تعداد جملات داخل  $\Sigma$  بر نمودار رهش منحنی رهش ابتدا دارای شیبی تند و به تدریج و با گذشت زمان این شیب کمتر می‌شود. یعنی رهش ابتدا سریع صورت می‌گیرد و با گذشت زمان کندتر می‌شود. این مکانیسم مربوط به حالتی است که فاز ماتریس درون سیال حل نشود و ساختار آن تا پایان رهش حفظ گردد (رهش اوره از ماتریس لیگنین اصلاح شده).



شکل ۶- تطابق مدل با داده‌های آزمایشگاهی برای سیستم ماتریس در محیط محدود



لیگنین اصلاح شده درون حجم سیال محدود در شکل (۹) نشان داده شده است.

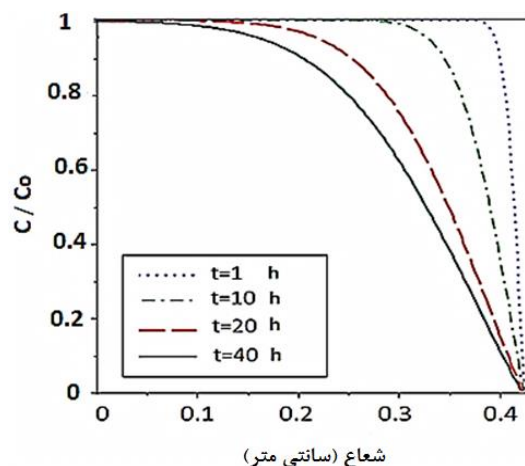


شکل ۹- پیش بینی الگوی رهش اوره از ماتریس لیگنین اصلاح شده درون حجم سیال محدود با مدل های تجربی

مدل توانی با داده های آزمایشگاهی تطابق خوبی ندارد و نمی توان از آن به عنوان مدلی مناسب جهت پیش بینی الگوی رهش اوره از ماتریس لیگنین اصلاح شده استفاده نمود. مدل شوارتز اصلاح شده تا حدی (بهتر از مدل توانی) توانسته است داده های آزمایشگاهی را پوشش دهد، ولی مدل هیپرپولیک اصلاح شده (مدل تجربی پیشنهادی در این پژوهش) تطابق خوبی نسبت به دو مدل قبلی با داده های آزمایشگاهی دارد. مقدار  $R^2$  و پارامترهای مدل های تجربی برای رهش درون محیط محدود در جدول ۱ نشان داده شده است. بالاترین مقدار  $R^2$  مربوط به مدل هیپرپولیک اصلاح شده می باشد. پارامتر  $n$  در مدل توانی نشان دهنده مکانیسم رهش می باشد. در این مدل برای  $n \leq 0.5$  از قانون نفوذ فیک و برای  $n$  های بین ۰.۵ تا یک از قانون نفوذ غیر فیک پیروی می کند [۱۲]. با توجه به مقدار  $n$  در جدول ۱ رهش اوره از ماتریس لیگنین اصلاح شده از قانون نفوذ فیک پیروی می کند ( $n=0.36$ ).

جدول ۱- مقادیر  $R^2$  و پارامترهای مدل های تجربی برای رهش درون محیط محدود

مدل پارامتر	k	n	a	$R^2$
توانی	۱۶۱	۰.۳۶	-	۰.۹۷۳۱
هیپرپولیک اصلاح شده	۱۷.۱۶	-	۲۰.۱۶	۰.۹۹۰۷
شوارتز اصلاح شده	۱۵.۷۱	-	۰.۹۵	۰.۹۸۹۳



شکل ۸- تغییرات  $C/C_0$  بر حسب شعاع کره در زمان های مختلف رهش

شکل های (۶) و (۷) بیانگر اختلاف جزئی بین مدل و داده های آزمایشگاهی است. عوامل مختلفی سبب ایجاد این اختلاف شده اند. یکی از این عوامل مربوط به اندازه گیری داده های آزمایشگاهی است. با این که در این پژوهش سعی بر آن بوده است که این خطاها به حداقل مقدار ممکن برسد، ولی از بین بردن آن ها تقریباً غیرممکن می باشد. خطاهای آزمایشگاهی شامل دقت در نمونه برداری از محلولی که رهش در آن انجام می شود، حجم دقیق سیالی که درون دستگاه ریخته می شود و یا دقت در هنگام تیتراسیون، همگی باعث خطاهایی بسیار جزئی می شوند. در این پژوهش مدل های پیش بینی رهش در محیط های محدود و نامحدود، به خوبی فرایند رهش را پیش بینی نمودند. علاوه بر مدل های به دست آمده از طریق حل تحلیلی، می توان از مدل های تجربی موجود نیز استفاده کرد.

#### ۴-۲- بررسی مدل های تجربی برای پیش بینی الگوی رهش

برای پیش بینی الگوی رهش می توان از مدل های ساده تجربی نیز استفاده نمود. برای این منظور از مدل های توانی و شوارتز اصلاح شده که پیش تر به آن ها اشاره گردید و همچنین از رابطه هیپرپولیک اصلاح شده به عنوان یک مدل پیشنهادی (رابطه ۲۶) برای پیش بینی الگوی رهش استفاده شده است.

$$\frac{M_t}{M_0} = \frac{at}{1+kt} \quad (26)$$

میزان دقت مدل های تجربی موجود، برای پیش بینی داده های آزمایشگاهی رهش اوره جاسازی شده در ماتریس



تجربی برای پیشگویی داده‌های آزمایشگاهی) می‌باشد.

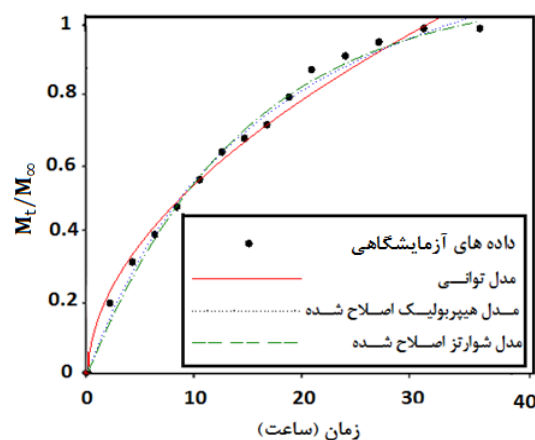
## ۵- نتیجه گیری

اوره پرمصرف‌ترین کود مورد استفاده در کشاورزی ایران و جهان می‌باشد. کنترل رهش کود اوره به دلیل اتلاف بسیار زیاد در محیط آبی به‌هنگام استفاده از آن، بسیار حائز اهمیت و ضروری می‌باشد. در این تحقیق از بایوپلیمر لیگنین با خاصیت زیست تخریب‌پذیری برای کنترل رهش اوره استفاده شده است. این بایوپلیمر از پساب کارخانه‌های کاغذ سازی (لیکور سیاه) که قیمت ناچیزی دارد، استخراج شده است. بنابراین پتانسیل تبدیل به یک کود کنترل رهش تجاری را دارا می‌باشد. در این تحقیق، ضمن بررسی مدل رهش اوره درون حجم سیال محدود، از طریق حل تحلیلی مدلی برای رهش اوره از ماتریس لیگنین اصلاح شده درون حجم سیال نامحدود به‌دست آمد. برای اعتبار سنجی مدل‌ها به‌روش آزمایشگاهی، اوره در داخل ماتریس لیگنین اصلاح شده جاسازی و میزان رهش آن درون حجم محدود و نامحدود آب اندازه‌گیری شد. مقایسه داده‌های آزمایشگاهی و مدل‌های تحلیلی بیانگر این بود که مدل‌ها توانسته‌اند با دقت بالایی داده‌های آزمایشگاهی را پیش بینی کنند. میزان  $R^2$  برای مقایسه مدل تحلیلی و داده‌های آزمایشگاهی در حالت رهش در حجم سیال محدود و نامحدود به‌ترتیب  $0.9946$  و  $0.9967$  بود.

در زمان‌های یکسان، درصد رهش (میزان رهش) در محیط نامحدود بیشتر از محیط محدود است. ولی به‌دلیل اینکه اوره حلالیت بسیار زیادی در آب دارد این اختلاف ناچیز است. مدل‌های موجود در این پژوهش می‌توانند برای پیش‌بینی رهش از ماتریس‌های پلیمری در شرایط مختلف در داخل حجم سیال محدود و نامحدود به‌کار روند.

از بین مدل‌های تجربی، مدل توانی نتوانست به‌خوبی داده‌های آزمایشگاهی را پیش‌بینی کند. مدل شوارتز اصلاح شده تا حدی توانسته است داده‌ها آزمایشگاهی را پوشش دهد. مدل پیشنهادی هیپربولیک اصلاح شده در هر دو حالت رهش درون حجم سیال نامحدود و محدود با دقت بیشتری نسبت به سایر مدل‌ها توانست روند داده‌های آزمایشگاهی را پیش‌بینی کند. مدل‌های تحلیلی برای محیط محدود و نامحدود دارای بالاترین دقت، حتی نسبت به مدل تجربی هیپربولیک اصلاح شده می‌باشند. مدل‌های موجود در این پژوهش در عین سادگی، دارای دقت بسیار

برای رهش درون حجم سیال نامحدود میزان تطابق مدل‌های تجربی با داده‌های آزمایشگاهی در شکل (۹) نشان داده شده است.



شکل ۱۰- پیش بینی الگوی رهش اوره از ماتریس لیگنین اصلاح شده درون حجم سیال نامحدود با مدل‌های تجربی

در این حالت نیز مدل توانی دارای کم‌ترین دقت و هیپربولیک اصلاح شده دارای بالاترین دقت در بین مدل‌های تجربی است. میزان  $R^2$  و همچنین پارامترهای مدل‌های تجربی برای رهش درون محیط نامحدود در جدول ۲ نشان داده شده است. در این حالت نیز بالاترین مقدار  $R^2$  مربوط به مدل هیپربولیک اصلاح شده و با توجه به مقدار  $n$ ، قانون نفوذ فیک بر مسئله حاکم است.

جدول ۲- مقدار  $R^2$  و پارامترهای مدل‌های تجربی برای رهش درون محیط نامحدود

مدل	k	n	a	$R^2$
پارامتر توانی	۰٫۲۸۲	۰٫۳۵	-	۰٫۹۷۷۱
هیپربولیک اصلاح شده	۰٫۱۵۱	-	۱۶٫۹۸	۰٫۹۹۸۲
شوارتز اصلاح شده	۰٫۱۳۸	-	۰٫۹۱۶	۰٫۹۹۲۱

به‌عنوان یک نتیجه کلی از برازش مدل‌های تجربی با داده‌های آزمایشگاهی می‌توان این‌گونه بیان کرد که از بین مدل‌های تجربی، مدل هیپربولیک اصلاح شده (مدل پیشنهادی) میزان تطابق بیشتری با داده‌های آزمایشگاهی دارد و بهتر از دیگر مدل‌های تجربی می‌تواند الگوی رهش را پیش‌بینی کند. مدل‌های تحلیلی به‌دست آمده در این پژوهش با مقدار  $R^2$  معادل  $0.9946$  و  $0.9967$  به‌ترتیب برای محیط محدود و نامحدود دارای بالاترین دقت، حتی نسبت به مدل تجربی هیپربولیک اصلاح شده (بهترین مدل

بالایی بودند که در شرایط مشابه می‌توان از این مدلها برای پیش‌بینی کنترل رهش استفاده کرد.

## ۶- مراجع

- [1] N. Xiaoyu, W. Yuejin, W. Zhengyan, W. Lin, Q. Guannan, and Y. Lixiang, "A novel slow-release urea fertilizer: Physical and chemical analysis of its structure and study of its release mechanism", *Biosystems Engineering*, Vol.115, No. 3, July 2013, pp. 274-282.
- [2] T. Zheng, Y. Liang, S.H. Ye, and Z. He, "Superabsorbent hydrogels as carriers for the controlled-release of urea: Experiments and a mathematical model describing the release rate", *Biosystems Engineering*, Vol. 102, No.3, January 2009, pp. 44-50.
- [3] K. R. Mohd Ibrahim, F. Eghbali Babadi, and R. Yunus, "Comparative performance of different urea coating materials for slow release", *Particuology*, Vol.17, No. 1, December 2014, pp. 165-172.
- [4] C. Du, J. Zhou, and A. Shaviv, "Release Characteristics of Nutrients from Polymer-coated Compound Controlled Release Fertilizers", *Journal of Polymers and the Environment*, Vol. 14, No. 3, July 2006, pp. 223-230.
- [5] J. Entry, and R. Sojka, "Matrix based fertilizers reduce nitrogen and phosphorus leaching in three soils", *Journal of Environmental Management*, Vol. 87, No. 3, May 2008, pp. 364-372.
- [6] L. Xie, M. Liu, B. Ni, X. Zhang, and Y. Wang, "Slow-release nitrogen and boron fertilizer from a functional superabsorbent formulation based on wheat straw and attapulgite", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 167, No. 1, February 2011, pp. 342-348.
- [۷] محمود رضا مؤیدی و محسن مهدی پور قاضی، "مدل‌سازی ریاضی و شبکه عصبی انتقال جرم در غشاهای مایع آمین گلایکول برای جداسازی دی اکسید کربن از هوا"، نشریه مدل‌سازی در مهندسی، دوره ۱۴، شماره ۴۷، زمستان ۱۳۹۵، صفحه ۵۱-۶۰.
- [8] T. H. Trinh, K. Kushaari, A. Shuib, L. Ismail, and B. Azeem, "Modelling the release of nitrogen from controlled release fertilizer: Constant and decay release", *Biosystems Engineering*, Vol. 130, No. 1, February 2015, pp. 34-42.
- [9] N. Sadeghi, K. Shayesteh, and S. Lotfiman, "Effect of modified lignin sulfonate on controlled-release urea in soil", *Journal of Polymers and the Environment*, Vol. 25, No.1, September 2017, pp. 1-8.
- [10] M. Fernandez-Perez, F. Garrido-Herrera, E. González-Pradas, M. Villafranca-Sanchez, and F. Flores-Céspedes, "Lignin and ethylcellulose as polymers in controlled release formulations of urea", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 108, No. 6, March 2008, pp. 3796-3803.
- [11] B. Azeem, K. KuShaari, Z. Man, A. Basit, and T. Thanh, "Review on materials and methods to produce controlled release coated urea fertilizer", *Journal of Controlled Release*, Vol. 181, No. 1, May 2014, pp. 11-21.
- [12] G.W. Sinclair, and N.A. Peppas, "Analysis of Non-Fickian transport in polymers using simplified exponential expressions", *Journal of Membrane Science*, Vol. 17, No. 3, February 1984, pp. 321-329.
- [13] J. Schwartz, and W. Higuchi, "Drug release from wax matrices I analysis of data with first-order kinetics and with the diffusion-controlled model", *Journal of Pharmaceutical Sciences*, Vol. 57, No. 2, February 1968, pp. 274-277.
- [14] J. Siepman, and F. Siepman, "Modeling of diffusion controlled drug delivery", *Journal of Controlled Release*, Vol. 161, No. 2, July 2012, pp. 351-362.
- [15] R. W. Baker, and H. Lonsdale, "Controlled release: mechanisms and rates, in Controlled release of biologically active agents", Springer US, 1974, pp. 15-71.
- [16] S.M. Al-Zahrani, "Controlled-release of fertilizers: modelling and simulation", *International Journal of Engineering Science*, Vol. 37, No. 1, July 1999, pp. 1299-1307.
- [۱۷] مریم خواجه نوری، علی حقیقی اصل و محمد حسن ایکانی، "مدل‌سازی فرآیند استخراج با آب دمای زیر بحرانی از گیاهان دارویی"، نشریه مدل‌سازی در مهندسی، دوره ۱۱، شماره ۳۲، بهار ۱۳۹۲، صفحه ۹۱-۸۳.
- [۱۸] محمود رضا رحیمی و اسماعیل قاسمی کفرودی، "شبیه‌سازی واکنش تخریب پلیمر زیست تخریب پذیر پلی لاکتیک اسید در بدن انسان"، نشریه مدل‌سازی در مهندسی، دوره ۹، شماره ۲۴، بهار ۱۳۹۰، صفحه ۳۸-۲۹.

- [19] J. Crank, "The mathematics of diffusion", Clarendon press, 2<sup>nd</sup> ed, Oxford university press, United Kingdom 1975.
- [20] Z. Majeed, R. NurKamila, M. Nurlidia, and M. Zakaria, "Lignin modified urea fertilizer's biodegradation and nitrogen release under reduced soil condition", Applied Mechanics and Materials, Vol. 699, No. 1, November 2014, pp. 981-987.