

NGHIÊN CỨU XÁC ĐỊNH ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ VÀ KÍCH THƯỚC HẠT PHÂN BÓN ĐA LƯỢNG SẢN XUẤT TỪ VẬT LIỆU SILICA - BIOCHAR ROM RẠ KẾT HỢP VỚI DIATOMIT, BENTONIT LÀM MÀNG BỌC TINH THỂ ĐẾN TỐC ĐỘ GIẢI PHÓNG NPK

Nguyễn Xuân Huân¹, *, Trần Minh Tiến², Trần Thị Minh Thu²

TÓM TẮT

Sử dụng Silica - Biochar phân tách từ rơm rạ kết hợp với diatomit và bentonit làm màng tinh thể tùy biến giúp kiểm soát tốt hơn quá trình nhả dinh dưỡng của phân là phương pháp chính sử dụng trong nghiên cứu này. Phân CRF1 và CRF2 được sản xuất bằng phương pháp này có tổng hàm lượng $N_{ts} + P_2O_{5hh} + K_2O_{hh}$ tương ứng là 27,02%, 22,05% đạt tiêu chuẩn QCVN 01-189: 2019/BNNPTNT và ISO 18644: 2016. Kích thước hạt phân càng nhỏ thì tốc độ giải phóng NPK càng nhanh. Với hạt có kích thước ~ 4 mm thì tốc độ giải phóng NPK < 75% nằm trong khoảng thời gian từ 14 - 28 ngày với CRF1 và 7 ngày với CRF2. Với hạt có kích thước ~ 10 mm thì tốc độ giải phóng NPK < 75% sau 56 ngày với CRF1 và sau 14 ngày với CRF2. Nhiệt độ ảnh hưởng lớn đến tốc độ giải phóng NPK của phân CRF1 và CRF2. Với phân CRF1 thì tại ngày đầu tiên, tốc độ giải phóng NPK ở 40°C nhanh hơn 29,4 lần so với ở khoảng nhiệt độ 20°C. Phân CRF2 có tốc độ nhả NPK nhanh hơn phân CRF1.

Từ khoá: *Phân bón, nhả chậm, màng, Silica - Biochar, rơm rạ.*

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Phân bón nhả chậm có kiểm soát (Controlled Release Fertilizer, CRF) được xác nhận là một trong bốn hướng phát triển các loại phân bón mới có hiệu suất cao, tiết kiệm tài nguyên và giảm thiểu các tác động môi trường. Đặc điểm chung và nổi bật nhất của các dạng CRF là nhả từ từ và theo lộ trình nhằm hạn chế mất phân (do bay hơi, rửa trôi), giảm thiểu công lao động (bón một lần và phân duy trì được hiệu lực trong một thời gian dài) [1]. Trên thế giới có rất nhiều các sản phẩm CRF được phát triển nhưng phổ biến nhất là các dạng CRF phủ bọc bởi các polymer khác nhau. Việc sử dụng màng polymer để kiểm soát mức nhả của phân CRF bọc lộ một số nhược điểm là: thiếu tính

linh hoạt (không xoay chuyển được tốc độ nhả phân theo tình hình và diễn biến thực tế của mùa vụ); nhả không đúng thời điểm và không đúng lượng theo nhu cầu của cây; phân CRF sử dụng màng bọc polymer có thể bị vô hiệu hóa năng lực nhả có kiểm soát trong môi trường đất với sự phức tạp của rất nhiều yếu tố lý hóa học đất và đưa một lượng đáng kể polymer vào đất [2]. Việc sử dụng Silica - Biochar được phân tách từ rơm rạ, diatomit, bentonit với các tỷ lệ phối trộn khác nhau làm màng tinh thể tùy biến tạo cơ chế đóng mở khoảng trống giúp kiểm soát tốt hơn khả năng nhả dinh dưỡng của phân và hạn chế tối đa sử dụng màng polymer góp phần giúp phân CRF tương tác với cây trồng ("hiếu" được nhu cầu cây trồng) hay "smarter CRF" (điều khiển chủ động theo ý muốn) sẽ là những sản phẩm được hướng tới để phát triển trong tương lai. Hơn nữa việc tận thu rơm rạ để sản xuất phân CRF là định hướng cho phát triển nông nghiệp công nghệ cao, nông nghiệp hiện đại

¹ Khoa Môi trường, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

* Email: huannx@hus.edu.vn

² Viện Thổ nhưỡng Nông hóa

với phát triển bền vững do góp phần tận thu rơm rạ là phế phụ phẩm nông nghiệp và hạn chế gây ô nhiễm môi trường, giảm phát thải khí nhà kính do hoạt động đốt rơm rạ tự do gây ra.

2. NGUYÊN LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

2.1. Nguyên liệu

- Phân NPK: Phân NPK được nghiền nhỏ, phối trộn từ phân urê ($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ (46,3% N) với phân DAP 18 - 46 (18% N và 46% P_2O_5), phân kali clorua (60% $\text{K}_2\text{O}_{\text{hh}}$) theo tỷ lệ về khối lượng là 1,30: 1,45: 1 đối với phân nhả chậm cho lúa (CRF1) và 1: 1,27: 1,06 đối với phân nhả chậm cho ngô (CRF2).

- Rơm để phân tách tạo Silica - Biochar (SB): Rơm được phơi khô, cắt nhỏ (~3 cm), sấy khô ở nhiệt độ 70°C trong 2 giờ, nghiền nhỏ hơn 0,5 mm và đốt yếm khí ở 600°C trong thời gian 1 giờ để thu được SB. Thành SB có đặc tính hoá lý cơ bản như hàm lượng Si, Mg, P, K, Ca, As tương ứng là 30,567; 10,708; 12,934; 30,569; 31,274 và 0,032 khi chiết rút bằng nước cường thủy.

- Chất kết dính và nước: Chất kết dính được lựa chọn là polymer nguồn gốc tự nhiên và các sản phẩm biến tính với các nhóm chức phosphate/sulfonate/carbonate/ NH_2 hoặc lignin với tỉ lệ phù hợp. Chất kết dính này đảm bảo có độ ưa nước/kị nước phù hợp cho phép có ái lực tốt với cả phân khoáng NPK (ưa nước), SB (kị nước/tương đối kị nước) nhằm làm tăng độ kết

đính, gắn kết giữa phân NPK và SB để tạo viên CRF bằng chảo vè viên.

- Diatomit: Diatomit được phơi khô và nghiền nhỏ hơn 1 mm. Diatomit có dung tích trao đổi cation (CEC) là 30 $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ và có phản ứng axit yếu ($\text{pH}_{\text{KCl}} = 5,2$), kích thước > 20 μm ~ 75%, kích thước sét (< 2 μm) ~ 14%.

- Bentonit: Bentonit có pH_{KCl} : 6,4 và hàm lượng chất hữu cơ (OM: 1,9%), khả năng trao đổi cation (144 me 100g^{-1}), hàm lượng sét (< 2 μm) (6,7%), cấp hạt có kích thước 2 - 6,3 μm , chiếm 14,6%, cấp hạt 6,3 - 20 μm , chiếm 17,2%, cấp hạt > 20 μm , chiếm đến 61,4%.

- Màng bọc polymer: Màng bọc Polymer là các polymer tự nhiên biến tính (có đưa thêm nhóm chức $\text{PO}_4^{3-}/\text{SO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}/\text{NH}_2$ hay liên kết với polymer polydopamine) có các đặc tính sau: (i) Có độ ưa nước khác biệt so với độ ưa nước của chất kết dính được dùng làm nền. (ii) Có khả năng đáp ứng (respond) với môi trường khác so với chất kết dính bên trong.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Phương pháp tạo viên CRF

Thành phần nguyên liệu tạo viên CRF1 (Phân bón nhả chậm cho lúa) và CRF2 (Phân bón nhả chậm cho ngô) được thể hiện ở bảng 1.

Bảng 1. Thành phần nguyên liệu tạo viên CRF (% khối lượng)

TT	Ký hiệu mẫu	Phân NPK	Tro từ rơm (SB)	Chất kết dính và nước	Diatomit	Bentonit	Màng polyme
1	CRF1	45	30	10	5	5	5
2	CRF2	35	40	10	5	5	5

Hỗn hợp phân NPK, SB, diatomit và bentonit theo các tỷ lệ % khối lượng tại bảng 1 được trộn đều bằng tay hoặc bằng máy. Lấy 50% lượng hỗn hợp trên đưa vào chảo vè viên, dùng bình phun chứa chất kết dính phun đều vào hỗn hợp trên. Điều chỉnh chảo vè viên ở tốc độ quay 30 vòng/phút trong thời gian khoảng 20 phút. Điều chỉnh tốc độ quay của chảo vè viên lên 35 vòng/phút, sau đó tiếp tục vừa vè viên vừa phun chất kết dính và bổ sung dần dần 50% hỗn hợp

nguyên liệu còn lại cho đến hết. Khi quá trình tạo viên đã được hoàn thành, tiến hành điều chỉnh tốc độ quay của chảo vè viên lên 40 vòng/phút trong thời gian 20 phút để viên được tròn đều và nhẵn bóng hơn. Viên CRF sau khi được tạo thành được phơi khô trong không khí hoặc sấy trong tủ sấy ở nhiệt độ 30°C trong 3 giờ. Sau đó viên CRF được đưa vào chảo vè viên. Điều chỉnh tốc độ quay của chảo vè viên về 35 vòng/phút tiến hành phun đều màng polymer bao bọc bên ngoài viên CRF. Viên

CRF sau khi được bọc màng polyme tiếp tục được phơi khô không khí hoặc sấy trong tủ sấy ở nhiệt độ 30°C trong 1 giờ và bảo quản nơi khô ráo thoáng mát.

2.2.2. Xác định ảnh hưởng của kích thước hạt đến tốc độ giải phóng NPK

Cân 10 g CRF có các kích thước hạt tương ứng là 2, 4, 6, 8 và 10 mm đưa vào trong chai nhựa đầy kín chứa 200 ml nước cất sau đó được đặt trong tủ ổn nhiệt ở 25°C. Sau những khoảng thời gian nhất định (1, 3, 5, 7, 10, 14, 28, 42, 56 và 84 ngày), dung dịch được gạn để xác định hàm lượng dinh dưỡng (N, P, K) và 200 ml nước cất mới được thêm vào trong chai, tiếp tục duy trì ở 25°C. Thí nghiệm được lặp lại 3 lần.

2.2.3. Xác định ảnh hưởng của nhiệt độ đến tốc độ giải phóng NPK

Cân 10 g CRF đưa vào các chai nhựa đầy kín chứa 200 ml nước cất, sau đó được đặt trong tủ ổn nhiệt ở các khoảng nhiệt độ tương ứng ~ 20, 25, 30, 35, 40°C. Sau những khoảng thời gian nhất định (1, 3, 5, 7, 10, 14, 28, 42, 56, 84 ngày), dung dịch được gạn để xác định hàm lượng dinh dưỡng (N, P, K) và 200 ml nước cất mới được thêm vào trong chai, tiếp tục duy trì ở các khoảng nhiệt độ tương ứng. Thí nghiệm được lặp lại 3 lần.

2.2.4. Phương pháp phân tích xác định N, P, K

- N được xác định bằng phương pháp Kjeldahl theo TCVN 8557: 2010 [3]. Chuyển hóa các hợp chất nitơ trong mẫu thành amoni (NH_4^+) bằng H_2SO_4 , sau đó cất amoni nhờ dung dịch kiềm, thu NH_3 bằng dung dịch axit boric, chuẩn độ amon tetraborat bằng axit tiêu chuẩn, từ đó suy ra hàm lượng nitơ trong mẫu.

- P_2O_5 hữu hiệu được xác định bằng phương pháp so màu xanh molipden theo TCVN 8559: 2010 [4]. Tiêu chuẩn này sử dụng dung môi là dung dịch axit xitric 2% hòa tan (chiết) các hợp chất photpho “hữu hiệu” trong phân bón. Hàm lượng photpho trong dung dịch chiết được xác định bằng phương pháp trắc quang sau khi đã phân hủy gốc xitrat. Đo màu xanh molipden do phản ứng của photpho với molybdat tạo thành phức đa dị vòng có màu xanh khi bị khử, từ đó suy ra hàm lượng photpho “hữu hiệu” trong mẫu.

- K_2O hữu hiệu: Hòa tan (chiết) kali trong phân bón bằng dung dịch HCl 0,05 N theo TCVN8560: 2010 [5], sau đó xác định kali trong dung dịch mẫu bằng phương pháp quang phổ phát xạ plasma ICP - OES theo TCVN 6665: 2011 [6].

3. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ THẢO LUẬN

3.1. Hàm lượng N, P, K tổng số và hữu hiệu trong phân

Kết quả phân tích hàm lượng N, P, K tổng số, P_2O_5 và K_2O hữu hiệu trong phân được thể hiện ở bảng 2.

Bảng 2. Hàm lượng N tổng số, P_2O_5 hữu hiệu và K_2O hữu hiệu

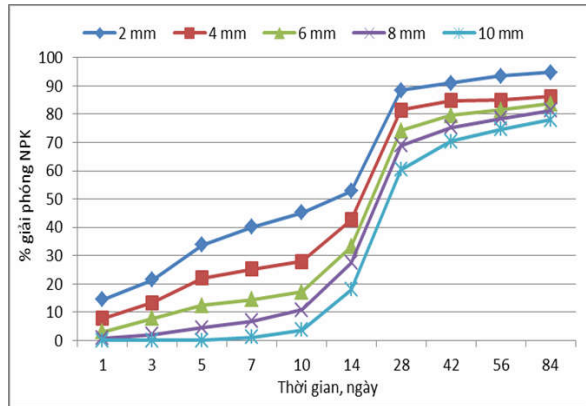
TT	Loại phân	%N tổng số	% P_2O_5 hữu hiệu	% K_2O hữu hiệu
1	CRF1	10,81	8,11	8,11
2	CRF2	7,88	6,30	7,88

Bảng 2 cho thấy, phân CRF1, CRF2 có tổng hàm lượng đạm tổng số, lân hữu hiệu, kali hữu hiệu tính theo % khối lượng $\text{N}_{\text{ts}} + \text{P}_2\text{O}_{5\text{hh}} + \text{K}_2\text{O}_{\text{hh}}$ tương ứng là 27,02%, 22,05%, đạt tiêu chuẩn về phân bón vô cơ hỗn hợp NPK theo QCVN 01-189: 2019/BNNPTNT [7] và đạt tiêu chuẩn ISO 18644: 2016 [8]. Nếu xét thành phần riêng lẻ của từng yếu tố N, P, K thì phân CRF1, CRF2 có hàm lượng N tổng số tương ứng là 10,81%, 7,88% cao hơn QCVN 01-189: 2019/BNNPTNT [7], tương ứng là 3,63 và 2,63 lần, cao hơn tiêu chuẩn ISO 18644: 2016 [8], tương ứng là 2,72 và 1,97 lần; hàm lượng $\text{P}_2\text{O}_{5\text{hh}}$ tương ứng là 8,11%, 6,30% cao hơn QCVN 01-189: 2019/BNNPTNT [7], tương ứng là 2,70 và 2,10 lần, cao hơn tiêu chuẩn ISO 18644: 2016 [8], tương ứng là 2,03 và 1,58 lần; hàm lượng $\text{K}_2\text{O}_{\text{hh}}$, tương ứng là 8,11%, 7,88% cao hơn QCVN 01-189: 2019/BNNPTNT [7] tương ứng là 2,70 và 2,63 lần, cao hơn tiêu chuẩn ISO 18644: 2016 [8], tương ứng là 2,03 và 1,97 lần.

3.2. Ảnh hưởng của kích thước hạt phân đến tốc độ giải phóng NPK

Kích thước của hạt phân ảnh hưởng trực tiếp đến diện tích bề mặt tiếp xúc của phân và môi trường xung quanh nên nó ảnh hưởng đến tốc độ

giải phóng NPK. Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của kích thước hạt phân đến tốc độ giải phóng



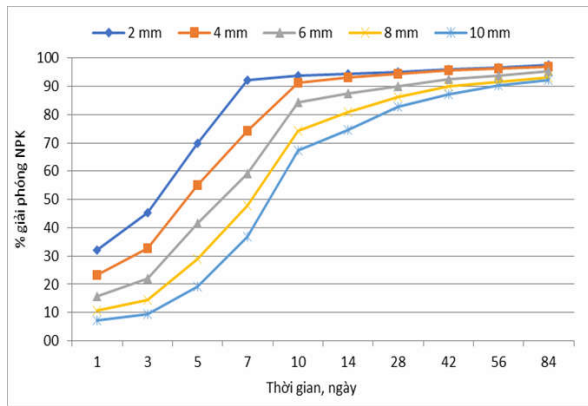
Hình 1. Ảnh hưởng của kích thước hạt đến tốc độ giải phóng NPK của phân CRF1

Hình 1 và 2 cho thấy, kích thước hạt phân càng nhỏ thì tốc độ giải phóng NPK càng nhanh. Với kích thước hạt phân là 2 mm thì phân CRF1 ngay ngày đầu tiên đã giải phóng được 14,5% và tốc độ giải phóng nhanh trong giai đoạn từ 1 - 7 ngày (ngày thứ 7 đã giải phóng được 40,2%), sau 28 ngày ngâm thì tốc độ giải phóng NPK đạt gần như hoàn toàn (88,5%). Với phân CRF2 thì tốc độ giải phóng NPK gần như hoàn toàn sau 7 ngày (tốc độ giải phóng NPK đạt 92,1%). Tốc độ giải phóng NPK < 75% nằm trong khoảng thời gian từ 14 - 28 ngày với CRF1 và 5 ngày với CRF2.

Với hạt có kích thước ~ 4 mm thì ngày đầu tiên tốc độ giải phóng tương ứng là 7,9%, 23,4% với CRF1, CRF2. Sau tương ứng 28 và 10 ngày thì tốc độ giải phóng NPK đạt gần như hoàn toàn (81,5%, 91,4%) với CRF1, CRF2. Tốc độ giải phóng NPK < 75% nằm trong khoảng thời gian từ 14 - 28 ngày với CRF1 và 7 ngày với CRF2.

Với hạt có kích thước ~ 6 mm thì ngày đầu tiên tốc độ giải phóng tương ứng là 3,0 và 15,8%. Phân CRF1 có tốc độ giải phóng là trung bình trong giai đoạn từ 1 - 14 ngày (ngày thứ 14 giải phóng được 33,1%), sau đó nhanh dần trong giai đoạn từ 14 - 28 ngày (ngày thứ 28 giải phóng được 74,2%) và tốc độ giải phóng NPK chậm dần trong giai đoạn từ 28 - 84 ngày. Tốc độ giải phóng NPK < 75% tương ứng với phân CRF1, CRF2 là sau 28 và sau 7 - 10 ngày.

NPK của phân bón CRF1, CRF2 được thể hiện ở hình 1 và 2.



Hình 2. Ảnh hưởng của kích thước hạt đến tốc độ giải phóng NPK của phân CRF2

Với hạt có kích thước ~ 8 mm thì ngày đầu tiên tốc độ giải phóng tương ứng là 0,8 và 10,7%. Với phân CRF1 thì có tốc độ giải phóng chậm trong giai đoạn từ 1 - 14 ngày (ngày thứ 14 giải phóng được 27,4%), sau đó nhanh dần trong giai đoạn từ 14 - 42 ngày (ngày thứ 42 giải phóng được 74,9%) và tốc độ giải phóng NPK chậm dần trong giai đoạn từ 42 - 84 ngày. Với phân CRF2 thì tốc độ giải phóng nhanh ngay trong giai đoạn từ 1 - 10 ngày (ngày thứ 10 giải phóng được 74,2%), sau đó chậm dần trong giai đoạn từ 10 - 28 ngày và sau 28 ngày tốc độ giải phóng NPK gần như hoàn toàn. Tốc độ giải phóng NPK < 75% đối với phân CRF1, CRF2 tương ứng là sau 42 và 10 ngày.

Với hạt có kích thước ~ 10 mm thì với phân CRF1 từ ngày đầu tiên đến ngày thứ 5 tốc độ giải phóng hầu như không đáng kể (<0,1%). Sau đó tốc độ giải phóng là chậm trong giai đoạn từ 5 - 14 ngày (ngày thứ 14 giải phóng được 17,9%), nhanh dần trong giai đoạn từ 14 - 56 ngày (ngày thứ 56 giải phóng được 74,6%) và tốc độ giải phóng NPK chậm dần trong giai đoạn từ 56 - 84 ngày. Với phân CRF2 thì ngày đầu tiên giải phóng được 7,1% và tốc độ giải phóng nhanh trong giai đoạn từ 1 - 14 ngày (ngày thứ 14 giải phóng được 74,7%), sau đó chậm dần trong giai đoạn từ 14 - 42 ngày và sau 42 ngày tốc độ giải phóng NPK gần như hoàn toàn (tốc độ giải phóng NPK > 90%). Tốc độ giải phóng NPK <

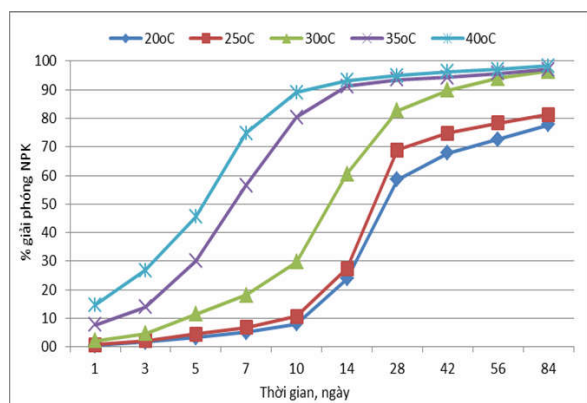
75% sau 56 ngày với CRF1 và sau 14 ngày với CRF2.

Với kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của kích thước hạt phân đến tốc độ giải phóng NPK như trên, tùy theo đối tượng canh tác cây trồng khác nhau, phương thức canh tác khác nhau có thể lựa chọn quy trình sản xuất phân sao cho thu được các hạt có kích thước phù hợp để kiểm soát quá trình nhả NPK. Ví dụ đối với phân bón nhả chậm cho lúa (canh tác trên đất ngập nước) thì có thể chọn kích thước hạt phân trong khoảng từ 8 - 10 mm. Đối với phân bón nhả chậm cho ngô (canh tác trên

nền đất khô) thì có thể chọn kích thước hạt phân trong khoảng từ 4 - 6 mm.

3.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến tốc độ giải phóng NPK

Nhiệt độ là một trong những yếu tố khí hậu có ảnh hưởng trực tiếp đến quá trình sinh trưởng và phát triển của cây trồng. Nhiệt độ cũng là một yếu tố bị thay đổi khá lớn trong các vụ canh tác khác nhau. Thông thường quá trình canh tác trong vụ hè thu thì môi trường khí hậu có nhiệt độ cao hơn khi canh tác trong vụ đông xuân. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến tốc độ giải phóng NPK được thể hiện ở hình 3 và 4.

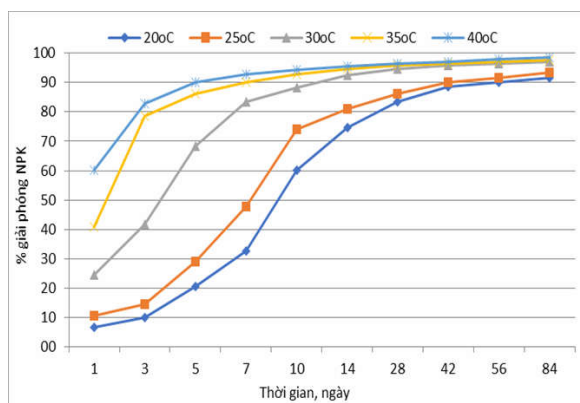


Hình 3. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến tốc độ giải phóng NPK của phân CRF1

Hình 3 và 4 cho thấy, nhiệt độ ảnh hưởng khá nhiều đến tốc độ giải phóng NPK của phân CRF1, CRF2, đặc biệt khi tăng nhiệt độ từ 25 - 40°C.

Tại nhiệt độ là 20 - 25°C thì không thấy sự khác biệt nhiều về tốc độ giải phóng NPK ở cả 2 loại phân CRF1 và CRF2. Với phân CRF1 thì tốc độ giải phóng NPK chậm trong giai đoạn từ 1 - 10 ngày (sau 10 ngày ngâm tốc độ giải phóng NPK đạt 8 - 10,8%), sau đó tốc độ giải phóng NPK tăng nhanh dần trong giai đoạn từ 10 - 56 ngày. Với phân CRF2 thì tốc độ giải phóng NPK tăng nhanh dần ngay trong giai đoạn từ 1 - 28 ngày. Tốc độ giải phóng NPK ngày đầu tiên của phân CRF1, CRF2 tương ứng chỉ đạt 0,5 - 0,8% và 6,8 - 10,7%, tốc độ giải phóng NPK < 75% tương ứng nằm trong khoảng thời gian sau 56 và 14 ngày.

Tại nhiệt độ là 30°C với phân CRF1 thì tốc độ giải phóng NPK chậm trong giai đoạn từ 1 - 7 ngày



Hình 4. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến tốc độ giải phóng NPK của phân CRF2

(sau 7 ngày ngâm tốc độ giải phóng NPK đạt 18,1%), sau đó tốc độ giải phóng NPK tăng nhanh dần trong giai đoạn từ 7 - 28 ngày. Tốc độ giải phóng NPK ngày đầu tiên đạt 2,2% và tốc độ giải phóng NPK < 75% nằm trong khoảng thời gian từ 14 - 28 ngày. Tại ngày đầu tiên, tốc độ giải phóng NPK ở 30°C nhanh hơn 4,4 lần so với ở khoảng nhiệt độ 20°C. Từ ngày thứ 3 đến ngày thứ 14, tốc độ giải phóng NPK ở 30°C nhanh hơn từ 2,5 - 3,7 lần so với ở khoảng nhiệt độ 20°C. Ngày thứ 28, tốc độ giải phóng NPK ở 30°C nhanh hơn 1,4 lần so với ở khoảng nhiệt độ 20°C. Với phân CRF2 thì tốc độ giải phóng NPK tăng nhanh hơn nhiều so với ở khoảng nhiệt độ 20°C. Tốc độ giải phóng NPK ngày đầu tiên đã đạt 24,5% và tốc độ giải phóng NPK < 75% nằm trong khoảng thời gian từ 5 - 7 ngày (sau 7 ngày ngâm tốc độ giải phóng NPK đạt 83,5%). Từ ngày thứ 1 đến ngày thứ 5, từ ngày thứ 7 đến ngày thứ 10, tốc độ giải phóng NPK ở 30°C

nhanh hơn tương ứng từ 3,3 - 4,1 và từ 1,5 - 2,5 lần so với ở khoảng nhiệt độ 20°C. Sau 28 ngày ngâm với CRF1 và 10 ngày ngâm với CRF2 thì tốc độ giải phóng NPK tăng không đáng kể do quá trình giải phóng gần như hoàn toàn.

Tại nhiệt độ là 35°C, với phân CRF1 thì tốc độ giải phóng NPK chậm trong giai đoạn từ 1 - 3 ngày (sau 3 ngày ngâm tốc độ giải phóng NPK đạt 13,9%), sau đó tốc độ giải phóng NPK tăng nhanh dần trong giai đoạn từ 3 - 10 ngày. Với phân CRF2 thì tốc độ giải phóng NPK tăng nhanh trong giai đoạn từ 1 - 5 ngày đầu. Tốc độ giải phóng NPK ngày đầu tiên tương ứng của phân CRF1, CRF2 đạt 7,7%, 40,8%, tốc độ giải phóng NPK < 75% tương ứng nằm trong khoảng thời gian từ 7 - 10 và 1 - 3 ngày. Tại ngày đầu tiên, tốc độ giải phóng NPK của CRF1, CRF2 ở 35°C nhanh hơn tương ứng là 15,4 và 6 lần so với ở khoảng nhiệt độ 20°C. Với phân CRF1 thì từ ngày thứ 3 đến ngày thứ 10, tốc độ giải phóng NPK ở 35°C nhanh hơn từ 8,2 - 11,1 lần, ngày thứ 14, tốc độ giải phóng nhanh hơn 3,8 lần so với ở khoảng nhiệt độ 20°C. Với phân CRF2 thì từ ngày thứ 5 đến ngày thứ 7, tốc độ giải phóng NPK ở 35°C nhanh hơn từ 2,8 - 4,2 lần so với ở khoảng nhiệt độ 20°C. Sau 14 ngày ngâm với phân CRF1 và 7 ngày ngâm với phân CRF2 thì tốc độ giải phóng NPK tăng không đáng kể do quá trình giải phóng gần như hoàn toàn.

Tại nhiệt độ là 40°C thì tốc độ giải phóng NPK nhanh ngay trong giai đoạn từ 1 - 7 và 1 - 3 ngày tương ứng với phân CRF1, CRF2, tốc độ giải phóng NPK ngày đầu tiên tương ứng đã đạt được 14,7%, 60,2%, tốc độ giải phóng NPK < 75% tương ứng nằm trong khoảng thời gian sau 7 và 1 - 3 ngày. Với phân CRF1 thì tại ngày đầu tiên, tốc độ giải phóng NPK ở 40°C nhanh hơn 29,4 lần so với ở khoảng nhiệt độ 20°C. Từ ngày thứ 3 đến ngày thứ 7, tốc độ giải phóng nhanh hơn từ 14,2 - 15,8 lần và ngày thứ 10 thì tốc độ giải phóng nhanh hơn 11,1 lần so với ở khoảng nhiệt độ 20°C. Với phân CRF2 thì từ ngày thứ 1 đến ngày thứ 3, tốc độ giải phóng NPK ở 40°C nhanh hơn từ 8,1 - 8,9 lần và tại ngày thứ 5, tốc độ giải phóng nhanh hơn 4,4 lần so với ở khoảng nhiệt độ 20°C. Sau 10 ngày ngâm với phân CRF1 và 5 ngày ngâm với phân CRF2 thì tốc độ

giải phóng NPK tăng không đáng kể do quá trình giải phóng gần như hoàn toàn.

3.4. Thảo luận

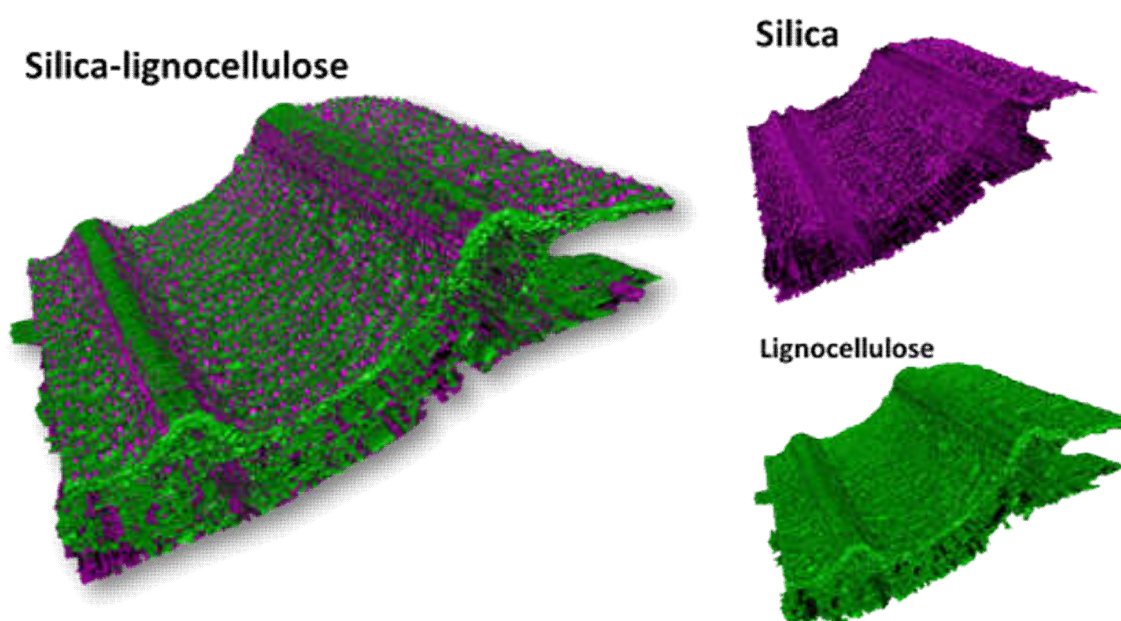
Rơm rạ là nguồn phụ phẩm nông nghiệp dồi dào, có thể tận dụng để sản xuất phân chậm tan thông minh [9]. Bản chất rơm rạ là một dạng composite tự nhiên với 2 hợp phần cơ bản là Lignocellulose, Silica - SLC (Hình 5) và composite này sẽ trở nên giá trị hơn khi được biochar hóa (nhiệt phân) để trở thành composite Silica - Biochar (SB). Do rơm rạ chứa rất nhiều các chất dinh dưỡng (N, P, K, Si...) nên sau khi hình thành SB, bản thân dạng composite này trở thành 1 dạng phân chậm tan có kiểm soát và có thể tùy biến tốc độ nhả. Nguyen (2021) [9] cho rằng: SB có 2 thành phần với 2 chức năng riêng biệt trong đó biochar với cấu trúc xốp rỗng cung cấp không gian chứa khoáng chất dinh dưỡng, silica có tốc độ hòa tan nhanh hơn sẽ hình thành các "cửa sổ" dẫn truyền và giải phóng phân.

Khả năng "giám giữ" các chất vào cấu trúc của khung silica bước đầu được làm sáng tỏ khi một nhóm nghiên cứu tìm cách tách ADN của sinh vật cổ sinh lưu trữ trong khung silica [10].

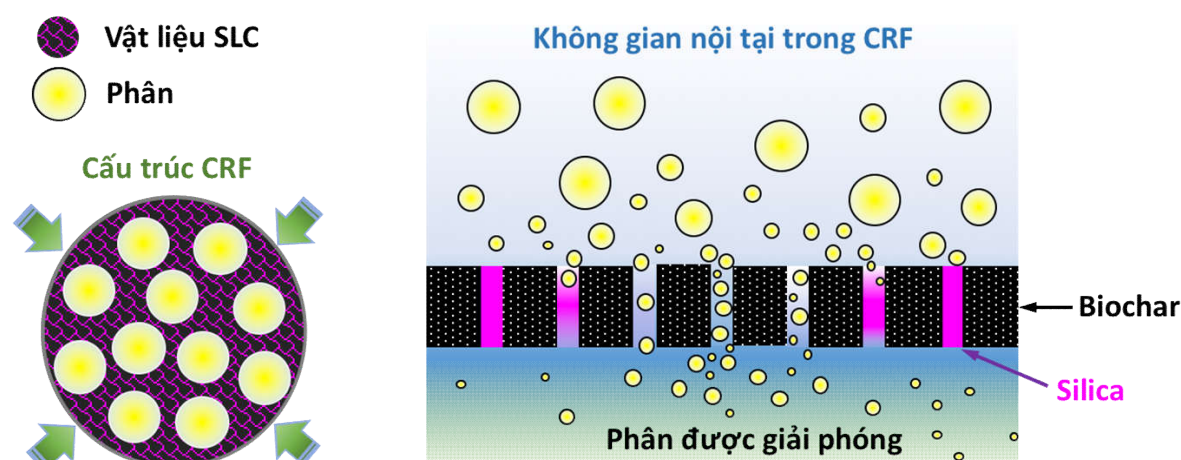
Nghiên cứu của Nguyen và cs (2015) [11] cho thấy, nếu các bon hữu cơ bị "bắt giữ" bởi khung silica thì điều tương tự cũng sẽ diễn ra đối với NPK và nhiều nguyên tố hóa học khác. Khi NPK khu trú ở một bộ phận nào đó, nếu quá trình tạo khung silica diễn ra mạnh, NPK có thể bị "nhốt" vào cấu trúc khung silica được hình thành. Đặc biệt, một số nghiên cứu gần đây phát hiện tốc độ hòa tan của silica trong composite SB bị ảnh hưởng bởi các yếu tố môi trường (pH, nồng độ ion hòa tan, nhiệt độ, nồng độ khí hòa tan). Đặc điểm này gợi ý rằng can thiệp thay đổi tốc độ hòa tan của silica giúp điều tiết quá trình nhả dinh dưỡng NPK từ SB composite (cơ chế chế nhả được thể hiện trong hình 6). Với cơ chế trên, SB có thể phối trộn với phân thương phẩm để tạo ra các CRF có khả năng tùy biến tốc độ nhả phân. Tuy nhiên, khả năng kết dính thấp và cấu trúc vi mao quản kém đồng nhất là những nhược điểm của composite SB để tạo ra những thương phẩm CRF có chất lượng, năng lực hoạt động như mong muốn. Vì vậy, cần có sự bổ

trợ thêm các hoạt chất kết dính và tăng cường năng lực dẫn truyền phân. Các khoáng vật tự nhiên

như diatomit và bentonit là những vật liệu đặc biệt phù hợp cho mục đích này.



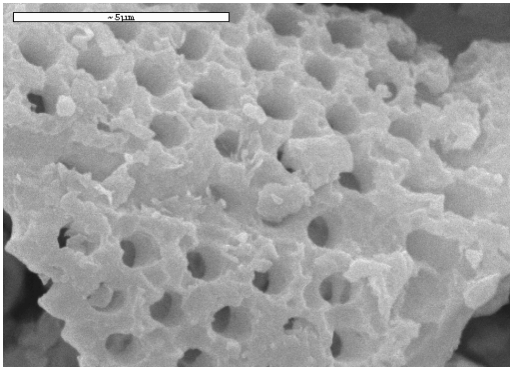
Hình 5. Hình ảnh chụp cắt lớp vật liệu SLC từ rơm rạ, trong đó các pha oxit silic, chất hữu cơ được hiển thị cùng nhau hoặc các pha riêng biệt tách rời nhau [9]



Hình 6. Mô tả cấu trúc CRF trên nền vật liệu SB và cơ chế phân hủy, giải phóng phân NPK từ CRF

Sử dụng diatomit có các đặc tính vật lý độc đáo như độ thấm, độ xốp cao (35 - 65%) [12], kích thước hạt nhỏ, độ dẫn nhiệt và mật độ thấp [13], diện tích bề mặt cao [14]. Các tính chất của bề mặt diatomite như: độ hòa tan, điện tích, độ axit, khả năng trao đổi, hấp phụ ion, bị chi phối rất nhiều bởi sự hiện diện của nước, được kết nối một phần cấu trúc với lưới tinh thể của diatomite, tạo thành các nhóm

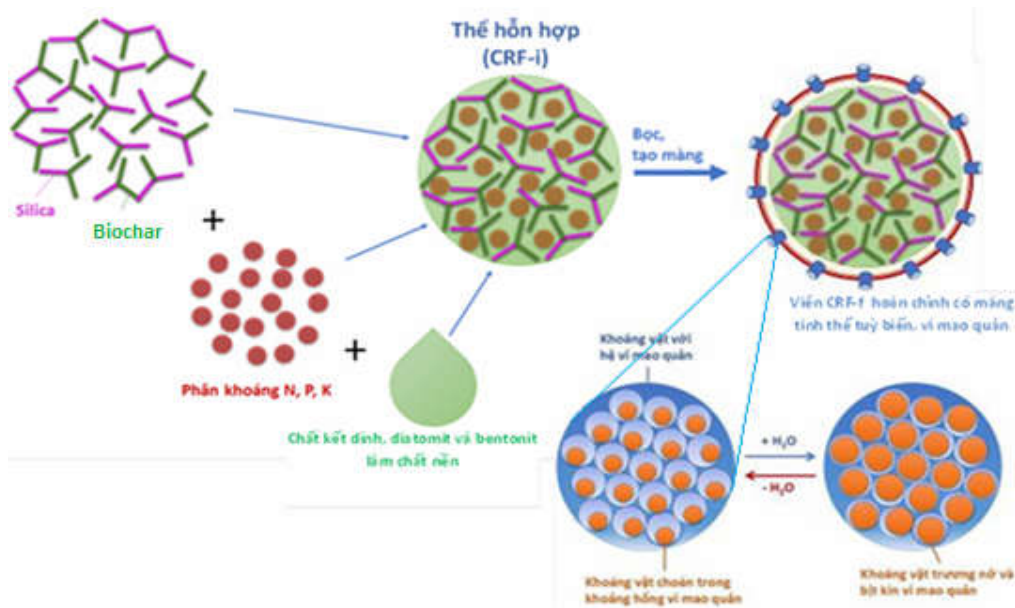
hydroxyl hoạt động trên đó [15]. Với đặc tính như trên, diatomit đóng vai trò cấu trúc khung với hệ vi mao quản lớn để tạo các kênh dẫn truyền cho phép nước và phân NPK hòa tan đi qua kênh (Hình 7). Bên cạnh “chức năng vật lý” (tạo kênh dẫn), diatomit cũng có thể đóng vai trò kiểm soát sự vận chuyển các chất hòa tan trong kênh dẫn nội cấu trúc nhờ hoạt tính bề mặt được tạo ra bởi các nhóm chức Si - OH.



Hình 7. Diatomit với hệ vi mao quản lớn tạo các kênh dẫn

Màng tinh thể tùy biến kích thước vi mao quản ứng dụng trong sản xuất CRF là dạng phân bón có khả năng nhả chậm đáp ứng được nhu cầu theo từng giai đoạn của cây trồng, quá trình nhả có thể được điều tiết chủ động thông qua các cơ chế lý - hóa học, điện động học và sự can thiệp của người sử dụng. Nguyên lý cơ bản để sản xuất các phân CRF này là đưa các khoáng chất dinh dưỡng lên một chất mang có khả năng tải lớn (thường là

các vật liệu có hệ mao quản, độ xốp lớn) [*loading*], sau đó các khoáng chất dinh dưỡng sẽ được "khóa" lại bằng màng tinh thể tùy biến vi mao quản và các hợp chất polyme [*locking*], quá trình "mở khóa" [*unlocking*] dựa trên cơ chế kích hoạt [*signalling*], đóng mở kênh dẫn một cách chủ động để giải phóng các khoáng chất dinh dưỡng ở các thời điểm thích hợp nhằm giảm thiểu thất thoát, đáp ứng tối đa nhu cầu của cây trồng. Màng tinh thể tùy biến kích thước vi mao quản được phát triển dựa trên việc phối trộn giữa 2 loại khoáng vật tự nhiên là diatomite, bentonit kết hợp với SB. Diatomit có hệ vi mao quản lớn để tạo các kênh dẫn truyền cho phép nước và phân NPK hòa tan đi qua. Bentonit có kích thước nhỏ nên có thể xâm nhập vào hệ vi mao quản của diatomit để tạo thành các "chướng ngại vật" có khả năng bịt các kênh dẫn của diatomit, ngăn chặn dòng di chuyển của nước và phân NPK. Bentonit có tính chất co trương ở các mức độ khác nhau do đó tác dụng sẽ kiểm soát độ mở của các kênh dẫn và khả năng nhả phân NPK (Hình 8).



Hình 8. Phương pháp tạo CRF và cơ chế hoạt động của màng tinh thể tùy biến

Sau khi tạo viên CRF từ các nguyên vật liệu trên, viên CRF được phủ bởi lớp màng polyme, màng này được tổng hợp thành công theo phương pháp trùng hợp mở vòng dùng xúc tác $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ theo quy trình hai bước gồm: Biến tính tinh bột chứa nhóm OH hoạt động khơi mào nhờ phản ứng

ester hóa với axit lactic và trùng hợp mở vòng L-lactide tạo PLA, mở vòng caprolactone tạo PCL. Màng polyme này nhằm mục đích giảm tính ưa nước của tinh bột, nhờ đó giảm tốc độ hấp thụ ẩm của màng phủ chứa tinh bột khi phân bón nhả chậm hoạt động. Sự giảm tốc độ hấp thụ ẩm trên

là yếu tố giúp tăng thời gian sử dụng của phân bón nhả chậm.

Cổ định phân bón lên giá thể bằng phương pháp phối trộn thể rắn. Phương pháp này gồm các bước cụ thể như sau: 1) Trộn phân khoáng NPK với SB để tạo thành thể hỗn hợp SB - NPK. Tùy theo đối tượng cây trồng hoặc lộ trình nhả mong muốn, các khoáng chất NPK có thể được trộn với SB, chất nền theo tỷ lệ, cách thức khác nhau, "khóa" trong các lớp hoặc các block khác nhau để có thể điều tiết nhả một cách độc lập và tùy biến; 2) Thể hỗn hợp sẽ được trộn với chất kết dính được chế tạo từ tinh bột biến tính để gắn kết; 3) Sử dụng diatomit, bentonit tạo màng tinh thể tùy biến vi mao quản để điều khiển quá trình nhả dinh dưỡng của CRF; 4) Tạo màng bọc và tạo viên CRF thành phẩm.

Cơ chế hoạt động của màng tinh thể tùy biến kích thước vi mao quản được mô tả ở hình 8.

Cơ chế tạo màng tinh thể tùy biến khoảng hổng, hệ vi mao quản kết hợp với màng polyme tổng hợp sẽ giúp điều khiển quá trình nhả NPK một cách thông minh, thuận lợi và đáp ứng nhu cầu sử dụng của cây trong từng giai đoạn phát triển. Phương pháp phối hợp này còn thuận tiện cho việc điều chỉnh một cách dễ dàng tỷ lệ NPK để quá trình nhả phù hợp cho nhu cầu dinh dưỡng của từng loại cây trồng khác nhau.

4. KẾT LUẬN

Việc sử dụng hai loại khoáng vật tự nhiên là diatomite và bentonit kết hợp với Silica - Biochar được phân tách từ rơm rạ làm màng tinh thể tùy biến kích thước vi mao quản để sản xuất phân bón nhả chậm có kiểm soát CRF1, CRF2 có tổng hàm lượng $N_{ts} + P_{2O_{5hh}} + K_2O_{hh}$ tương ứng là 27,02%, 22,05% đạt tiêu chuẩn về phân bón vô cơ hỗn hợp NPK theo QCVN 01-189: 2019/BNNPTNT, đạt tiêu chuẩn ISO 18644: 2016. Phân CRF2 có tốc độ nhả NPK nhanh hơn phân CRF1 và tốc độ nhả NPK có thể điều chỉnh theo kích thước hạt, nhiệt độ. Kích thước hạt phân càng nhỏ thì tốc độ giải phóng NPK càng nhanh. Với hạt có kích thước ~ 4 mm thì tốc độ giải phóng NPK < 75% nằm trong khoảng thời gian từ 14 - 28 ngày với CFR1 và 7 ngày với CRF2. Với hạt có kích thước ~ 10 mm thì

tốc độ giải phóng NPK < 75% sau 56 ngày với CRF1 và sau 14 ngày với CRF2. Tùy theo đối tượng canh tác cây trồng khác nhau, có thể lựa chọn quy trình sản xuất phân sao cho thu được các hạt có kích thước phù hợp để kiểm soát quá trình nhả NPK. Nhiệt độ ảnh hưởng lớn đến tốc độ giải phóng NPK của phân CRF1 và CRF2. Với phân CRF1 thì tại ngày đầu tiên, tốc độ giải phóng NPK ở 40°C nhanh hơn 29,4 lần so với ở khoảng nhiệt độ 20°C.

LỜI CẢM ƠN

Công trình được hoàn thành dưới sự hỗ trợ kinh phí của đề tài có mã số ĐTDLCN-73/19. Các tác giả xin trân trọng cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Shaviv, A. (2001). Advances in controlled-release fertilizers. *Advances in Agronomy*, 71, 1 - 49.
2. Azeem, B., KuShaari, K., Man, Z. B., Basit, A., Trinh, H. T. (2014). Review on materials & methods to produce controlled release coated urea fertilizer. *Journal of Controlled Release*, 181, 11 - 21.
3. Tiêu chuẩn TCVN 8557: 2010, Phân bón - phương pháp xác định nitơ tổng số
4. Tiêu chuẩn TCVN 8559: 2010, Phân bón - phương pháp xác định photpho hữu hiệu.
5. Tiêu chuẩn TCVN 8560: 2010, Phân bón - phương pháp xác định kali hữu hiệu.
6. Tiêu chuẩn TCVN 6665: 2011, Chất lượng nước - xác định nguyên tố chọn lọc bằng phổ phát xạ quang plasma cặp cảm ứng (ICP - OES).
7. QCVN 01-189: 2019/BNNPTNT - Quy chuẩn kỹ thuật Quốc gia về chất lượng phân bón.
8. Tiêu chuẩn ISO 18644: 2016 - Tiêu chuẩn quốc tế về phân bón nhả chậm có kiểm soát.
9. Nguyen, M. N. (2021). Potential use of silica-rich biochar for the formulation of adaptively controlled release fertilizers: A mini review. *Journal of Cleaner Production*, 307, 127188.
10. Paraskova, J. V., Rydin, E., Sjöberg, P. J. R. (2013). Extraction and quantification of phosphorus derived from DNA and lipids in environmental samples. *Talanta* 115, 336 - 341.

11. Nguyen, N. M., Dultz, S., Picardal, F., Bui, T. K. A., Pham, V. Q., Schieber, J. (2015). Release of potassium accompanying the dissolution of rice straw phytolith. *Chemosphere*, 119, 371 - 376.
12. Jianyin H., Kankanamge, N. R., Chow, C., Welsh, D. T., Li, T., Teasdale, P. R. (2018). Removing ammonium from water and wastewater using cost - effective adsorbents, A review. *Journal of Environmental sciences*, 63, 174 - 197.
13. Djamel, G., Ghernaout, B., Boucherit, A. (2008). Effect of pH on electrocoagulation of bentonite suspensions in batch using iron electrodes. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 29 (9), 1272 - 1275.
14. Fernandes, C., Catrinescu, P. Castilho, P. A., Russo, M. R., Breen, C. C. (2007). Catalytic conversion of limonene over acid activated Serra de Dentro (SD) bentonite. *Applied Catalysis A General*, 318, 108 - 120.
15. Zhiwen L., Chen, Z., Liu, S. (2013). A study on adsorption ammonia nitrogen of diatomite modified by microwave. *Advanced Materials Research*, 602 - 604, 1211 - 1214.

**NPK RELEASE RATE AS AFFECTED BY TEMPERATURE AND PARTICLE SIZE OF
MACRONUTRIENT FERTILIZERS PRODUCED BY COMBINING RICE STRAW BASED SILICA -
BIOCHAR WITH DIATOMITE AND BENTONITE AS A CUSTOMIZED CRYSTAL MEMBRANE**

Nguyen Xuan Huan^{1,*}, Tran Minh Tien², Tran Thi Minh Thu²

¹*Faculty of Environmental of Sciences, VNU University of Science*

^{*} *Email: huannx@hus.edu.vn*

²*Soils and Fertilizers Research Institute*

Summary

Combining Silica - Biochar from rice straw with diatomite and bentonite as a customized crystal membrane in fertilizer for better control of nutrient release was the main method used in this study. CRF1 and CRF2 were produced by this method with total $N_{ts} + P_2O_{5hh} + K_2O_{hh}$ content of 27.02 and 22.05% respectively, meeting QCVN 01-189: 2019/BNNPTNT and ISO 18644: 2016 standards. Smaller particles have a faster NPK release rate. Particle size ~ 4 mm, the NPK release rate < 75% was from 14 to 28 days with CRF1 and 7 days with CRF2. Particle size ~ 10 mm, the NPK release rate < 75% was after 56 days with CRF1 and after 14 days with CRF2. Temperature was a major influence on the NPK release rate of CRF1 and CRF2. With CRF1, on the first day, the NPK release rate at 40°C was 29.4 times faster than at 20°C. CRF2 was faster than CRF1 of NPK release rate.

Keywords: *NPK Fertilizer, slow release, bentonite, diatomite membrane, Silica - Biochar, rice straw.*

Người phản biện: PGS.TS. Phạm Quang Hà

Ngày nhận bài: 10/01/2023

Ngày thông qua phản biện: 10/02/2023

Ngày duyệt đăng: 15/02/2023