

ĐỘNG HỌC QUÁ TRÌNH GIẢI PHÓNG LÂN CỦA PHÂN BÓN NHẢ CHẬM TRÊN NỀN THAN SINH HỌC

NGUYỄN VĂN PHƯƠNG*, LÊ THỊ THÙY TRANG, LÊ HỒNG THÍA, NGUYỄN KHÁNH HOÀNG

Viện Khoa Học, Công Nghệ & Quản Lý Môi Trường, Trường Đại học Công nghiệp thành phố Hồ Chí Minh

*Tác giả liên hệ: nguyenvanphuong@iuh.edu.vn

DOIs: <https://doi.org/10.46242/jstiuh.v65i05.4971>

Tóm Tắt: Phân bón nhả chậm đã được báo cáo là một giải pháp bền vững thay thế phân bón vô cơ có độ tan cao. Trong nghiên cứu của chúng tôi, phân bón nhả chậm trên nền than sinh học được xi măng hóa bằng hệ $MgO.MgCl_2$ đã được tổng hợp. Các mô hình toán học và mô hình ngâm chiết đã được sử dụng để đánh giá hiệu quả của quá trình giải phóng lân và cơ chế giải phóng của chúng. Thí nghiệm ngâm chiết cho thấy các nghiệm thức NT 4, NT 5 và NT 6 có phối liệu 50 gam than sinh học trộn lẫn lượt với 25 gam KH_2PO_4 và MgO ở các liều lượng 3,0; 6,0; 15,0 g có % P giải phóng sau 24 h là 13,7; 8,3; 1,2% đạt tiêu chuẩn phân bón nhả chậm theo tiêu chuẩn Châu Âu (yêu cầu <15%). Các mô hình động học bậc 2 và mô hình khuếch tán Higuchi phù hợp để giải thích cơ chế giải phóng lân trong các nghiệm thức. Kết quả cho thấy phân bón nhả chậm trong nghiên cứu có thể có tiềm năng đầy hứa hẹn trong ứng dụng nông nghiệp bền vững với nhiều lợi ích về kinh tế và môi trường.

Từ khóa: $MgO.MgCl_2$, phân bón nhả chậm, giải phóng lân, than sinh học, vô cơ phê.

1. GIỚI THIỆU

Hầu hết các loại phân bón vô cơ chứa N, P, K đều có độ hòa tan cao hoặc dễ bay hơi. Do đó, chúng có thể dễ dàng bị mất đi do tác động của gió, nước và hậu quả là gây ô nhiễm bầu không khí và môi trường nước. Đặc biệt, nguồn phát phát ngày càng khan hiếm đe dọa an ninh lương thực và đòi hỏi phải thay đổi cách tiếp cận quản lý phân bón. Trong bối cảnh đó, việc nghiên cứu các phương pháp và sản phẩm thân thiện với môi trường có ý nghĩa quan trọng [1]. Phân bón nhả chậm có kiểm soát thường được phủ bằng nhiều loại vật liệu khác nhau, chẳng hạn như parafin, nhựa thông, cao su tự nhiên, polychlorovinyl và axit polylactic. Các loại phân bón phủ này làm chậm quá trình hòa tan và do đó, thời gian hấp thụ và sử dụng của cây dài hơn đáng kể so với thời gian sử dụng phân đạm thông thường [2, 3] và giảm các sự cố môi trường liên quan đến việc sử dụng phân bón [2]. Tuy nhiên các vật liệu polyme này phân hủy chậm có khả năng gây ô nhiễm môi trường và thường thì có giá thành cao.

Phân bón dựa trên than sinh học ngày càng thu hút sự chú ý, bởi vì than sinh học có thể cải thiện độ phì nhiêu của đất, thúc đẩy sự phát triển của cây trồng và năng suất cây trồng [4]. Than sinh học được coi là vật liệu có tiềm năng hấp dẫn, bền vững và xanh và là chất cải tạo đất hiệu quả về chi phí, thân thiện với môi trường [4]. Than sinh học là một chất xốp, giàu carbon với đa nhóm chức có thể tăng khả năng giữ chất dinh dưỡng, tăng khả năng giữ nước và nâng cao độ phì nhiêu của đất, do đó thúc đẩy sự phát triển của cây trồng và năng suất cây trồng [4]. Trong một số cách tiếp cận, phân bón (chủ yếu là phân P) được kết hợp với than sinh học để thu được phân bón dựa trên than sinh học thông qua trộn trực tiếp, đồng nhiệt phân, ủ cùng nhau, hấp thụ chất dinh dưỡng từ dung dịch [4]. Đắk Lắk là địa phương sản xuất cà phê hàng đầu của cả nước với diện tích hơn 200 ngàn ha, sản lượng hàng năm khoảng 450 ngàn tấn với khoảng 250 ngàn tấn vỏ cà phê khô thải bỏ, là nguyên liệu rất có giá trị nhưng đến nay vẫn chưa được tận dụng triệt để [5]. Phương pháp hoạt hóa cơ học cũng được báo cáo là một cách tiếp cận để sản xuất phân bón giải phóng chậm [1]. Zhang cộng sự đã mô tả quá trình tổng hợp $KMgPO_4$ và NH_4MgPO_4 bằng cách nghiền $Mg(OH)_2$ với KH_2PO_4 hay $NH_4H_2PO_4$ và nhận thấy phân nhả chậm, với chỉ 20% HPO_4^{2-} được giải phóng sau 500 giờ. Nhiều biến số trong công thức và/hoặc quy trình sản xuất có thể ảnh hưởng đến hành vi giải phóng chậm của sản phẩm [1]. Ngoài ra, các hợp chất nano MgO -than sinh học được thiết kế với các oxit magiê nano (MgO) gắn trên bề mặt carbon trong nền than sinh học có khả năng hấp phụ vượt trội đối với P [6]. Một loại phân bón sinh học giàu Mg tiềm năng đã được tổng hợp thành công thông qua quá trình nhiệt phân rom ngô làm giàu $MgCl_2$ và cho thấy sản phẩm thể hiện hiệu suất giải phóng chậm tổng P và N với tỷ lệ

ĐỘNG HỌC QUÁ TRÌNH GIẢI PHÓNG LÂN ...

giải phóng bền vững thấp hơn 7 lần với N và 6 lần với P so với phân bón hóa học [7]. Xi măng magie oxyclorua ($MgO.MgCl_2$) là một loại vật liệu kết dính được làm từ hỗn hợp bột MgO và dung dịch $MgCl_2$. Hỗn hợp MgO và dung dịch $MgCl_2$ sau đông rắn có khả năng thấm và kém bền trong nước [8]. Đây có thể là giải pháp tiềm năng, đơn giản trong sản xuất phân bón nhà chậm khi sử dụng $MgO.MgCl_2$ như chất đông rắn phân bón kém bền.

Các mô hình động học quá trình giải phóng của phân bón nhà chậm như mô hình động học bậc 1, 2 và mô hình Higuchi [1] thường được sử dụng để giải thích quá trình hòa tan của chúng: i) sự giải phóng được kiểm soát bởi quá trình hòa tan, thông qua sự bào mòn toàn bộ nền (xói mòn đồng nhất) hoặc xói mòn bề mặt; hoặc ii) sự giải phóng được kiểm soát bởi quá trình khuếch tán, vì vậy định luật thứ hai của Fick hoặc phương trình Higuchi có thể được áp dụng, tùy thuộc vào độ hòa tan của vỏ hoặc các dạng hoạt động trong lõi [1]. Tuy nhiên, các nghiên cứu về cơ chế động học quá trình hòa tan của nghiên cứu điều chế phân bón nhà chậm dựa trên nền than sinh học bằng hệ $MgO-MgCl_2-H_2O$ rất thiếu thông tin. Do đó, nghiên cứu sử dụng KH_2PO_4 trộn với than sinh học được điều chế từ vỏ cà phê, sau đó được xi măng hóa với hệ $MgO.MgCl_2$ đã được thực hiện. Mục tiêu của nghiên cứu là đánh giá khả năng kiểm soát tốc độ quá trình giải phóng P dựa trên các mô hình động học hòa tan

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Phương pháp thu mẫu

Vỏ cà phê được lấy trong tháng 01/2019 ở một hộ dân xóm 8 thôn 9A Xã Pong Đrang Huyện Krông Búk, Tỉnh Đắk Lắk, được làm khô sơ bộ, cắt nhỏ <5mm, sấy khô trong tủ sấy ở 60 °C trong 24 giờ và cho vào túi polyetylen để lưu giữ [9].

Các phương pháp phân tích áp dụng trong nghiên cứu: pH và hóa học bề mặt của than sinh học (pHpzc) theo mô tả trong nghiên cứu của Trần Thị Tú [10], carbon hữu cơ (TOC) của than và đất theo phương pháp Walkley Black, số nhóm H^+ và OH^- theo Cheung và cộng sự [11], xác định dung lượng cation trao đổi (CEC) mô phỏng theo TCVN 8568:2010, xác định hàm lượng P theo TCVN6202:1996.

Dụng cụ và hóa chất thí nghiệm

Các hóa chất sử dụng trong thí nghiệm là loại tinh khiết phân tích của Merck có $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$, $SnCl_2.2H_2O$ và Trung Quốc có KCl , HCl , KH_2PO_4 , $NaOH$, HNO_3 , $NaOH$, MgO 85%, H_2O_2 . Nước sử dụng là nước cất qua lọc bằng máy lọc nước siêu sạch Model: EASYpure II RF của Thermo Scientific – USA.

Bố trí điều chế than sinh học

Điều chế than sinh học mô phỏng theo nghiên cứu của Yoo và cộng sự, khi đó vỏ cà phê sau xử lý (làm khô trong không khí, làm vụn) được điều chế trong lò nung với nhiệt độ là 300°C với tốc độ gia nhiệt 10°C/phút và lưu giữ trong 2 giờ. Sản phẩm sau nung được nghiền nhỏ qua rây 1mm và lưu trữ trong túi PE kín [12]. Các mẫu than sinh học sau đó được sử dụng để xác định pH, pHpzc, OC, số nhóm H^+/OH^- , CEC và sử dụng cho thí nghiệm điều chế phân bón nhà chậm.

Bố trí thí nghiệm điều chế phân bón nhà chậm

Thí nghiệm hóa rắn phân lân dựa trên nền than sinh học than sinh học trong hệ $MgO-MgCl_2-H_2O$ được thực hiện mô phỏng theo nghiên cứu của Hengjing and Hui [8].

Bảng 1 Các nghiệm thức phân bón lân trên nền than sinh học

Nghiệm thức	Than sinh học, g	KH_2PO_4 , g	MgO , g	$MgCl_2$ 3M, g
NT 1	50	25	0	0
NT 2	50	25	0	x
NT 3	50	25	1,5	x
NT 4	50	25	3	x
NT 5	50	25	6	x
NT 6	50	25	15	x

Cụ thể, than sinh học có nguồn gốc từ vỏ cà phê được điều chế ở 300°C được nghiền và qua sàng 1 mm bằng nhựa. Mẫu phân bón được chuẩn bị bằng cách cân 50 gam than sinh học trộn lẫn lượt với 25 gam KH_2PO_4 và MgO ở các liều lượng 0,0; 1,5; 3,0; 6,0; 15,0 g tương ứng với các nghiệm thức được đánh số NT 2, NT 3, NT 4, NT 5, NT 6, Bảng 1. Tầm ướt các mẫu hỗn hợp bằng dung dịch MgCl_2 3M. Hỗn hợp sau khi trộn để yên 24 giờ để hóa rắn. Sau đó, được nghiền, qua rây 2 mm, sấy khô ở 100°C đến khối lượng không đổi. Mẫu được bảo quản trong túi PE (polyetylen) ở nhiệt độ phòng 27°C và sử dụng để cho các thí nghiệm tiếp theo. Mẫu than sinh học trộn với KH_2PO_4 không hóa rắn bằng MgO , MgCl_2 được sử dụng làm mẫu đối chứng (tầm ướt bằng nước), nghiệm thức NT 1, Bảng 1.

Khảo sát động học quá trình giải phóng P

Quá trình ngâm chiết được mô phỏng theo nghiên cứu của Gao & Chen. Động học của quá trình giải phóng phốt pho từ mẫu phân bón sau điều chế được cho vào nước siêu sạch, lượng P giải phóng được xác định. Cụ thể, trộn 0,3 g mẫu phân bón với 120 mL nước vô khoáng ở nhiệt độ phòng ($27 \pm 0,5$ °C). Hàm lượng P trong dung dịch nước sau đó được xác định định kỳ bắt đầu từ 1, 4, 24, 90 và 150 giờ. Các thí nghiệm động học được lặp lại ba lần và các dữ liệu trung bình và độ lệch chuẩn được báo cáo [13]. Các thông số như pH, hàm lượng Mg cũng được xác định. Bởi vì Mg là một phần của thành phần của hóa rắn phân bón, sự hiện diện của Mg trong dung dịch có thể là bằng chứng cho sự phân hủy cấu trúc khoáng chất [1]. Các mô hình động học bao gồm động học giả bậc 1, bậc 2, Higuchi đã được sử dụng để đánh giá sự phù hợp của các dữ liệu thí nghiệm.

Xử lý dữ liệu thí nghiệm

Tính toán kết quả

Phương trình động học giải phóng P được đánh giá theo:

Mô hình động học bậc 1:

$$\ln(q_e - q_t) = -k_1 t + \ln q_e \quad (1)$$

Vẽ $\ln(q_e - q_t)$ theo t . Nó thường phản ánh tốt hơn các quá trình thâm thấu hoặc loại bỏ hóa học mà không có sự thay đổi về hình thái của chất rắn trong quá trình hòa tan [1].

Mô hình động học bậc 2:

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{t} \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \quad (2)$$

Vẽ $1/C_t$ theo $1/t$

Mô hình khuếch tán Higuchi đơn giản [1]

$$q_t = k_H t^{0,5} \quad (3)$$

Mô hình này chỉ ra sự hiện diện của cơ chế khuếch tán trong quá trình giải phóng. Ứng dụng: Mỗi quan hệ này có thể được sử dụng để mô tả sự hòa tan như thâm thấu trong nước. Nếu sự giải phóng dạng rắn được kiểm soát sự khuếch tán, việc phân phối được mô tả bằng phương trình Higuchi [14]

q_e dung lượng giải phóng P tích lũy tại thời điểm cân bằng (mg/g)

q_t dung lượng giải phóng P tích lũy tại thời điểm t

k_1 (1/giờ), k_2 (g/mg.giờ), k_H là hằng số vận tốc giải phóng P tương ứng với các mô hình bậc 1, bậc 2 và Higuchi.

t (giờ): thời gian giải phóng P.

Xử lý số liệu

Các số liệu thu thập được tập hợp và xử lý thống kê bằng phần mềm có trong Excel. Để giảm thiểu các nguồn dẫn đến sai số, mẫu lặp đã được sử dụng trong các phân tích để đánh giá độ chính xác và sai lệch. Các thí nghiệm và phân tích đều được lặp lại 3 lần. SPSS 20.0 được sử dụng để xác định tính đồng nhất của phương sai, sau đó xác định sự sai khác các giá trị trung bình giữa các thí nghiệm với giá trị $p < 0,05$ bằng Tukey's test *post hoc* khi $\text{Sig} > 0,05$ hoặc Tamhane khi $\text{Sig} < 0,05$ [15]

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Thành phần và một số tính chất than sinh học

Kết quả hiệu suất thu hồi và một số tính chất hóa lý bề mặt của than sinh học có nguồn gốc từ vỏ cà phê được điều chế ở 300 °C, tốc độ gia nhiệt 10°C/phút, thời gian giữ nhiệt 2 giờ, Bảng 3.1. Đây là kết quả lấy ra từ nghiên cứu đã công bố [16].

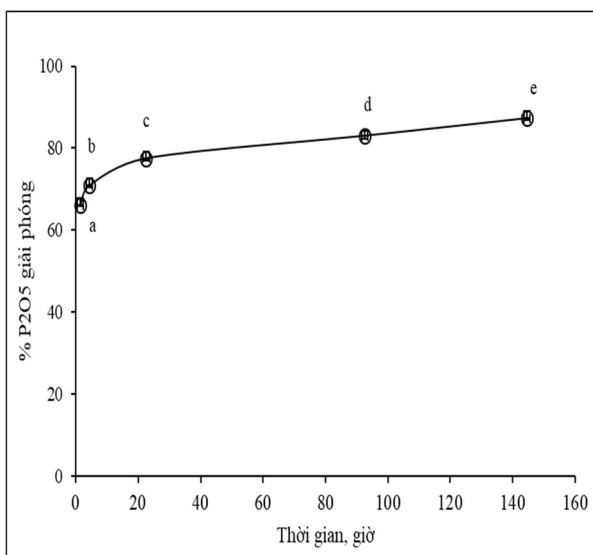
Bảng 2: Hiệu suất thu hồi và một số thành phần hóa lý bề mặt của than sinh học

	% H	pH	pHpzc	mmolH ⁺ /g	mmolOH ⁻ /g	%OC	CEC, mmol/kg
Hàm lượng	51,4	7,59	7,2	1,73	11,17	25,5	309
SD	0,8	0,16	0,1	0,11	0,15	1,0	11

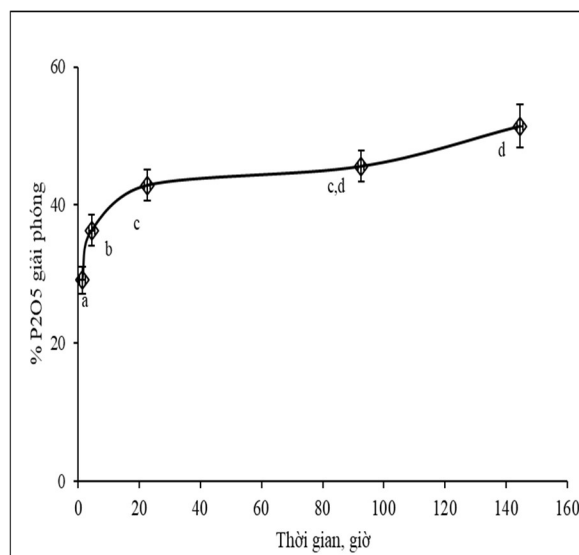
Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng nhiệt độ điều chế lên hiệu suất thu hồi than, một số thành phần hóa lý bề mặt của than sinh học đã được trình bày chi tiết [16].

% Lân (P₂O₅) giải phóng tích lũy theo thời gian

Kết quả nghiên cứu khi khảo sát quá trình giải phóng lân theo thời gian của nghiệm thức NT 1 và NT 2 với phối liệu được tẩm ướt là nước và dung dịch MgCl₂ (không sử dụng MgO), Hình 1a, Hình 1b, cho thấy trong 24 giờ đầu tiên lượng lân P₂O₅ giải phóng rất nhanh 77,5 % và 42,9 % tương ứng. Sau 24 giờ đến 144 giờ, quá trình giải phóng diễn ra chậm chỉ tăng thêm 9,7 % với NT 1 và 8,7 % với NT 2. Kết quả cho thấy than sinh học có trong nghiệm thức 1 cũng có khả năng lưu giữ lân. Kết quả tương tự cũng được tìm thấy trong nghiên cứu của Yao và cộng sự, nghiên cứu cho rằng than sinh học có khả năng hấp phụ P do tương tác giữa các ion P và các hạt MgO trên bề mặt than sinh học [6]. Bên cạnh đó, trong trường hợp nghiệm thức 2, mẫu phân bón có khả năng giải phóng lân chậm hơn, Hình 1b. Điều này có thể được lý giải do trên bề mặt than sinh học các nhóm MgO có thể phản ứng với dung dịch MgCl₂ tạo ra lớp xi măng hệ MgO.MgCl₂ [17], tăng khả năng giữ P trong mạng tinh thể xi măng. Kết quả tương tự cũng tìm thấy trong mẫu phân bón nhả chậm trong nghiên cứu của Borges và cộng sự cho thấy quá trình giải phóng xảy ra theo 2 giai đoạn: giải phóng nhanh ở giai đoạn trước của phản ứng, tiếp theo là quá trình giải phóng chậm [1].

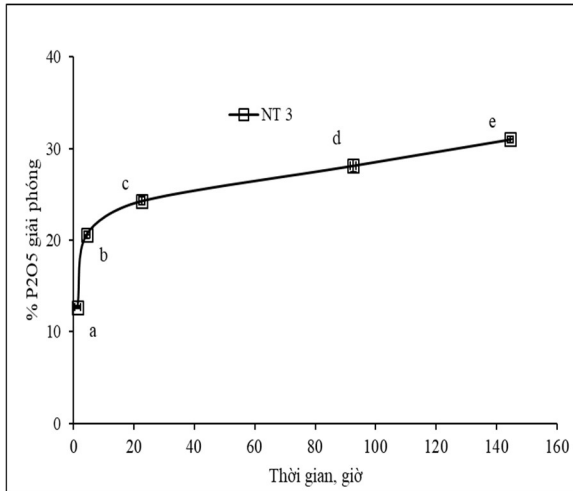


a. Nghiệm thức 1

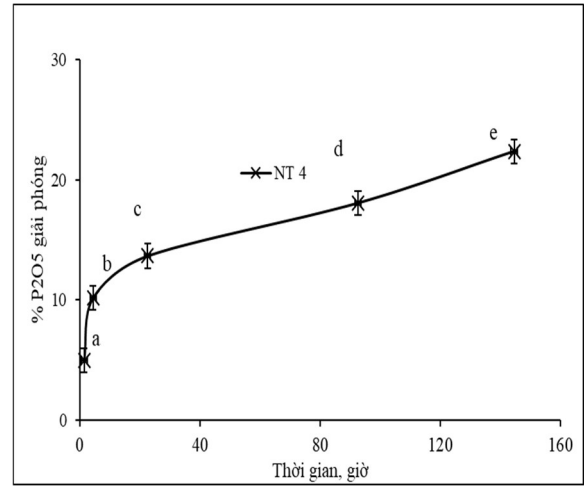


b. Nghiệm thức 2

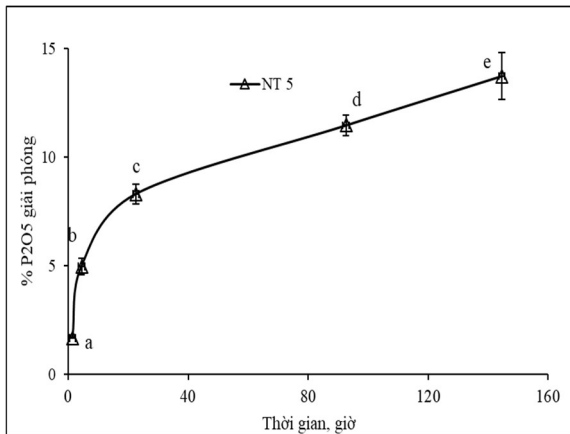
Hình 1 % lân (P₂O₅) giải phóng của nghiệm thức 1,2 theo thời gian các chữ cái *a,b,c,d,e* khác nhau thể hiện sự sai khác có ý nghĩa thống kê



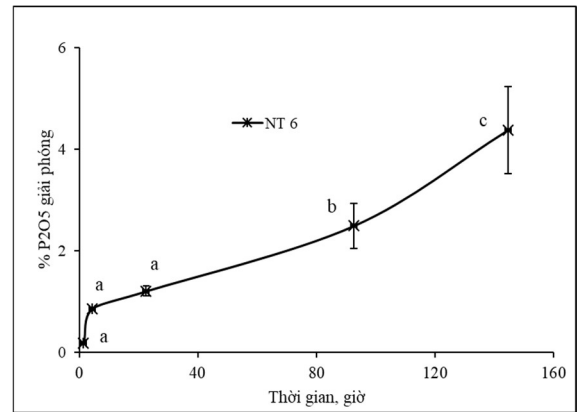
a. Nghiệm thức 3



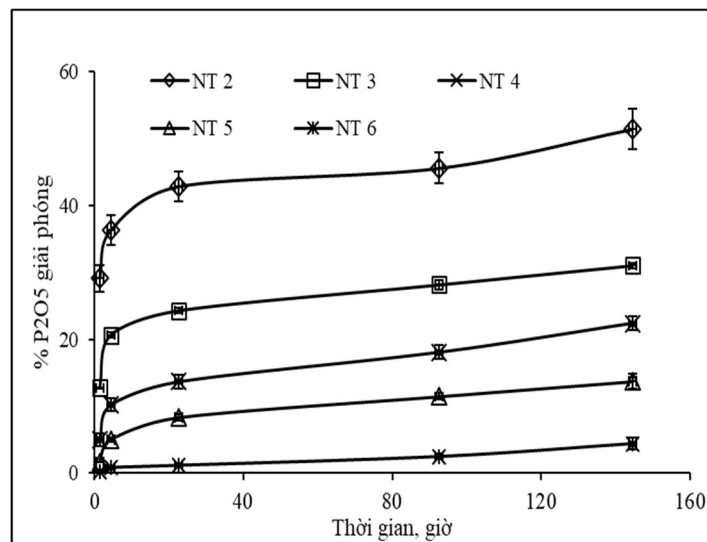
b. Nghiệm thức 4



c. Nghiệm thức 5



d. Nghiệm thức 6



e. Tổng hợp

Hình 2. % lân (P_2O_5) giải phóng của các nghiệm thức theo thời gian, các chữ cái *a,b,c,d,e* khác nhau thể hiện sự sai khác có ý nghĩa thống kê

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng MgO trong các nghiệm thức từ NT 2 đến NT 6 được trình bày trong Hình 1b và Hình 2. Kết quả cho thấy khi tăng hàm lượng MgO trong điều chế mẫu phân bón P

ĐỘNG HỌC QUÁ TRÌNH GIẢI PHÓNG LÂN ...

nhà chậm trên nền than sinh học cho thấy % lân giải phóng tỉ lệ nghịch với lượng MgO trong phối liệu. Tất cả các mẫu phân đều cho thấy quá trình giải phóng diễn ra theo hai giai đoạn: nhanh ở 23 giờ đầu tiên và chậm ở giai đoạn sau. Cụ thể, với NT 2, 3, 4, 5, 6 tương ứng MgO là 0, 1,5; 3; 6; và 15 g thì lượng lân giải phóng giảm lần lượt ở giai đoạn đầu tiên là 42,9; 24,3; 13,7; 8,3; 1,2% và ở thời điểm 144 giờ lần lượt là 51,4; 31,0; 22,4; 13,7 và 4,4 %. Điều này có thể được giải thích do cấu trúc xi măng hệ MgO. MgCl₂ kém bền trong nước khi giảm lượng MgO. Lý giải tương tự cũng được tìm thấy trong nghiên cứu của Wang & Zhang khi khảo sát độ bền xi măng hệ MgO. MgCl₂ [18].

Với kết quả thu được các nghiệm thức NT 4, NT 5, NT 6 có thể xem như là phân bón nhà chậm theo tiêu chuẩn của Ủy ban tiêu chuẩn Châu Âu (CEN), qui định phân bón nhà chậm là loại phân bón có % giải phóng tích lũy <15% trong 24 giờ đầu tiên [19]. Hơn nữa, khi phân tích sự khác biệt giữa các giá trị trung bình của % lân giải phóng theo thời gian bằng ANOVA một chiều trên SPSS 22 với mức ý nghĩa 0,05 (p <0,05) cho thấy nghiệm thức NT 4, NT 5 và NT 6, Hình 2c, Hình 2d, Hình 2e là khác biệt có ý nghĩa thống kê. Kết quả cho thấy các nghiệm thức vẫn đang trong quá trình giải phóng, hệ xi măng MgO. MgCl₂ vẫn tiếp tục nhả lân trong quá trình sử dụng.

Động học quá trình giải phóng lân (P₂O₅)

Kết quả khảo sát động học quá trình giải phóng lân tích lũy theo thời gian của các nghiệm thức 1 và 2, Bảng 3, cho thấy mối tương quan của 3 mô hình động học có R² dao động trung bình từ 0,81 – 0,97 có thể xem như phù hợp, hằng số vận tốc k theo cả 3 mô hình cùng cho kết quả là hằng số k của NT 1 > NT 2.

Bảng 3 Các thông số động học cho NT 1 & NT 2

	NT 1				NT 2			
	R ²	Hằng số k	q _e	q _{TN}	R ²	k	q _e	q _{TN}
Bậc 1	0,96	0,0159	32	155	0,87	0,0057	43	95
Higuchi	0,95	3,09 ^a			0,88	2,98 ^a		
Bậc 2	0,81	0,019 ^a	142	155	0,93	0,014 ^b	81	95

q_{TN} là giá trị dung lượng giải phóng lân trong thí nghiệm (mg/g); q_e là dung lượng giải phóng theo tính toán, mg/g. Tuy nhiên, khi xem xét giá trị q_e tính toán trong mô hình với các trị dung lượng giải phóng tích lũy theo thực nghiệm (q_{TN}) thì mô hình bậc 1 là không phù hợp do sai khác lớn. Mô hình Higuchi và mô hình bậc 2 được xem là phù hợp hơn, trong đó mô hình Higuchi là phù hợp hơn đối với NT 1 (R² là 0,95 so với 0,81). Điều này cho thấy động học quá trình giải phóng hay hòa tan của mẫu phân lân NT 1 được chi phối bởi quá trình khuếch tán trong khi NT 2 có phần đóng góp của quá trình tan rã hóa học như phá hủy liên kết kết tủa (R² của mô hình bậc 2 lớn hơn). Kết quả nghiên cứu là tương đồng với nghiên cứu của Kong và cộng sự, cho rằng mô hình bậc 2 và mô hình Higuchi phù hợp để mô tả cơ chế hòa tan P trong một số dạng dinh dưỡng P [20]. Mô hình khuếch tán giải thích rõ ràng hơn về thời gian ban đầu với hàm lượng lân giải phóng cao, tốc độ khuếch tán nhanh hơn giai đoạn tiếp theo [20]. Sự khác biệt giữa các giá trị trung bình của hằng số vận tốc k_H (hằng số vận tốc k của mô hình Higuchi) được phân tích thống kê bằng ANOVA một chiều với mức ý nghĩa 0,05 (p <0,05) cho thấy nghiệm thức 1 và 2 là khác biệt không có ý nghĩa thống kê, trong khi hằng số k₂ (hằng số vận tốc k của mô hình bậc 2) thì khác biệt có ý nghĩa. Điều đó cho thấy sự khác nhau giữa quá trình trộn nước hay dung dịch MgCl₂ không làm thay đổi lớn tốc độ khuếch tán trong quá trình hòa tan hay giải phóng lân. Ngược lại thì quá trình phân rã kết tủa hay tái kết tủa góp phần thay đổi đáng kể quá trình giải phóng lân.

Bảng 4 Các thông số động học bậc 1 của các nghiệm thức

Nghiệm thức	Hằng số vận tốc		Dung lượng hòa tan tối đa		Mối tương quan	Dung lượng hòa tan thực nghiệm
	k ₁	SD	q _e , mg/g	SD		
2	0,00569	0,00019	42,8	3,3	0,87	90
3	0,00127	0,00002	131,8	0,9	0,77	53
4	0,00118	0,00001	147,3	1,1	0,89	37

5	0,00077	0,00006	149,4	0,4	0,86	22
6	0,00026	0,00006	144,3	0,1	0,97	6

Kết quả khảo sát động học quá trình giải phóng lân tích lũy theo thời gian của các nghiệm thức 2, 3, 4, 5, 6 theo mô hình động học bậc 1 được trình bày trong Bảng 4. Kết quả cho thấy mối tương quan R^2 của 3 mô hình dao động trung bình từ 0,77 – 0,97 có thể xem như phù hợp, hằng số vận tốc k_1 của các nghiệm thức tỉ lệ nghịch với lượng MgO trong phối liệu. Tuy nhiên, giá trị q_e theo tính toán của mô hình sai khác rất xa so với q_{TN} trong thí nghiệm cho các nghiệm thức. Do đó, mô hình động học bậc 1 không phù hợp để giải thích cơ chế giải phóng lân trong các mẫu phân bón nhả chậm. Kết quả cũng cho thấy không có hiện tượng phóng thích hóa học mà vẫn giữ nguyên hình thái của chất rắn trong quá trình hòa tan [1].

Kết quả khảo sát động học quá trình giải phóng lân tích lũy theo thời gian của các nghiệm thức 2, 3, 4, 5, 6 theo mô hình động học bậc 2 được trình bày trong Bảng 5. Kết quả cho thấy mối tương quan R^2 của 3 mô hình dao động trung bình từ 0,93 – 0,99 có thể xem như rất phù hợp, hằng số vận tốc k_2 của các nghiệm thức tỉ lệ nghịch với lượng MgO trong phối liệu dao động trong khoảng 0,0043 đến 0,0143, giá trị q_e theo tính toán của mô hình gần với giá trị q_{TN} trong thí nghiệm với cả các nghiệm thức. Do đó, mô hình động học bậc 2 được xem như phù hợp để giải thích cơ chế giải phóng lân trong các mẫu phân bón nhả chậm. Kết quả đã cho thấy có sự tham gia của các phản ứng hóa học trong quá trình hòa tan như phản ứng phân rã, tái kết tủa. Lý giải tương tự cũng được tìm thấy trong nghiên cứu của Luo và cộng sự cho rằng quá trình giải phóng P của phân bón nhả chậm trên nền MgO không chỉ được kiểm soát bởi độ hòa tan thấp của các kết tủa Mg-P được hình thành trên bề mặt than sinh học, mà còn được tăng cường bởi hiệu ứng 'bẫy P' của MgO thông qua quá trình tái kết tủa của PO_4^{3-} [7]. Sự khác biệt giữa các giá trị trung bình của hằng số vận tốc k_2 được phân tích thống kê bằng ANOVA một chiều với mức ý nghĩa 0,05 ($p < 0,05$) cho thấy nghiệm thức NT 2, NT 3, NT 4, NT 5 là khác biệt có ý nghĩa thống kê, trong khi NT 5, NT 6 khác biệt không có ý nghĩa. Điều đó cho thấy lượng MgO tăng hơn trong NT 6 không đủ làm cho hệ xi măng bền hơn nên quá trình phân rã, tái kết tủa là không rõ ràng để tạo sự khác biệt.

Bảng 5 Các thông số động học bậc 2 của các nghiệm thức

Nghiệm thức	Hằng số vận tốc		Dung lượng hòa tan tối đa		Mối tương quan	Dung lượng hòa tan thực nghiệm
	k_2	SD	q_e , mg/g	SD	R^2	q_{TN} , mg/g
2	0,0143 ^a	0,0002	81	0,0002	0,93	90
3	0,0116 ^b	0,0004	49	0,0004	0,98	53
4	0,0080 ^c	0,0008	32	0,0008	0,99	37
5	0,0043 ^d	0,0011	23	0,0011	0,99	22
6	0,0032 ^d	0,0006	8	0,0006	0,97	6

Các chữ cái ^{a,b,c,d} trên cột k_2 khác nhau thể hiện sự sai khác có ý nghĩa thống kê

Kết quả khảo sát động học quá trình giải phóng lân tích lũy theo thời gian của các nghiệm thức NT 2, NT 3, NT 4, NT 5, NT 6 theo mô hình động học khuếch tán Higuchi được trình bày trong Bảng 6.

Bảng 6 Các thông số động học theo mô hình Higuchi của các nghiệm thức

Nghiệm thức	Hằng số vận tốc		Mối tương quan
	k_H	SD	R^2
2	2,98 ^a	0,12	0,88
3	2,37 ^b	0,04	0,85
4	2,32 ^b	0,02	0,94
5	1,59 ^c	0,12	0,94
6	0,49 ^d	0,11	0,93

Các chữ cái ^{a,b,c,d} trên cột k_H khác nhau thể hiện sự sai khác có ý nghĩa thống kê

Kết quả cho thấy mối tương quan R^2 của 3 mô hình dao động trung bình từ 0,85 – 0,94 có thể xem như phù hợp, hằng số vận tốc k_H của các nghiệm thức tỉ lệ nghịch với lượng MgO trong phối liệu dao động trong khoảng 0,049 đến 2,98. Do đó, mô hình động học khuếch tán Higuchi được xem như phù hợp để giải thích cơ chế giải phóng lân trong các mẫu phân bón nhả chậm. Mô hình này chỉ ra sự hiện diện của cơ chế khuếch tán trong quá trình giải phóng lân từ các nghiệm thức, trong đó quá trình thẩm thấu hay thẩm nước của vật liệu quyết định cơ chế quá trình giải phóng. Lý giải tương tự cũng được tìm thấy trong nghiên cứu của Minisini & Formaggia [14] và của Kong và cộng sự cho rằng mô hình khuếch tán giải thích rõ ràng hơn về thời gian ban đầu với hàm lượng lân cao, tốc độ khuếch tán nhanh hơn giai đoạn tiếp theo [20]. Sự khác biệt giữa các giá trị trung bình của hằng số vận tốc k_H được phân tích thống kê bằng ANOVA một chiều với mức ý nghĩa 0,05 ($p < 0,05$) cho thấy nghiệm thức NT 4, NT 5, NT 6 là khác biệt có ý nghĩa thống kê, trong khi NT 3, NT 4 khác biệt không có ý nghĩa. Điều đó cho thấy lượng MgO cao hơn trong NT 4 không làm cho hệ xi măng bền hơn một cách rõ ràng NT 3.

Các thí nghiệm trong nghiên cứu đã cho thấy xi măng hệ MgO.MgCl₂ đã có tác dụng làm bền hơn lớp bao phủ và làm chậm quá trình hòa tan P. Lý giải tương tự cũng được tìm thấy trong nghiên cứu của Zou và cộng sự cho rằng các lớp phủ được liên kết chặt chẽ với P có trong mẫu phân bón làm chậm tốc độ thẩm nước của nguyên liệu và trì hoãn thời gian hòa tan chất dinh dưỡng [21]. Các mô hình động học bậc 2, mô hình động học khuếch tán Higuchi phù hợp để giải thích cơ chế hòa tan lân của các nghiệm thức.

4. KẾT LUẬN

Nghiên cứu sử dụng than sinh học được nhiệt phân ở 300°C từ vỏ cà phê làm nền để điều chế phân lân nhả chậm thông qua quá trình xi măng hóa trên hệ MgO.MgCl₂. Kết quả nghiên cứu cho thấy các mẫu phân bón được kiểm soát dựa trên liều lượng MgO cho kết quả giải phóng lân chậm rất đáng kể. Các nghiệm thức 4, 5, 6 đạt tiêu chuẩn là phân bón nhả chậm theo CEN. Các mô hình toán động chỉ ra rằng mô hình động học bậc 2 và mô hình Higuchi là phù hợp để giải thích cơ chế giải phóng lân trong các nghiệm thức. Bên cạnh đó, lượng MgO trong các nghiệm thức đã khẳng định mức độ bền của xi măng MgO.MgCl₂ và quyết định khả năng giải phóng chậm của mẫu phân bón dựa trên nền than sinh học. Nghiên cứu đã cung cấp một cách tiếp cận toàn diện và bền vững để tổng hợp phân bón nhả chậm tiềm năng và hiệu quả dựa trên than sinh học từ chất thải nông nghiệp theo xu hướng nông nghiệp xanh.

Tuy nhiên cũng cần lưu ý, quá trình giải phóng lân từ việc sử dụng phân bón nhả chậm còn tùy thuộc rất lớn vào đặc tính đất như hàm lượng hữu cơ, pH, hàm lượng nhôm, sắt... có trong đất. Do đó, cần có những nghiên cứu thực nghiệm cụ thể trên từng loại đất để đảm bảo hiệu quả trong canh tác nông nghiệp.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] R. Borges, V. Prevot, C. Forano và F. Wypych, “Design and kinetic study of sustainable potential slow release fertilizer obtained by mechanochemical activation of clay minerals and potassium monohydrogen phosphate.,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, pp. 1-29, 2016.
- [2] Y. Zheng, X. Han, Y. Li, S. Liu, J. Ji và Y. Tong, “Effects of Mixed Controlled Release Nitrogen Fertilizer with Rice Straw Biochar on Rice Yield and Nitrogen Balance in Northeast China,” *Scientific reports*, vol. 10, no. 1, 2020.
- [3] W. Gwenzi, T. J. Nyambishi, N. Chaukura và N. Mapope, “Synthesis and nutrient release patterns of a biochar-based N–P–K slow-release fertilizer,” *International journal of Environmental Science and Technology*, vol. 15, no. 5, pp. 1-10, 2017.
- [4] X. Liu, J. Liao, H. Song, Y. Yang, C. Guan và Z. Zhang, “A Biochar-Based Route for Environmentally Friendly Controlled Release of Nitrogen: Urea-Loaded Biochar and Bentonite Composite,” *Scientific Reports*, vol. 9, no. 1, 2019.
- [5] Minh Thông, “<https://daklak24h.com.vn>,” 2019. [Trực tuyến]. Available: <https://daklak24h.com.vn/kinh-te/10306/su-dung-vo-ca-phe-cho-san-xuat-cong-nghiep-hieu-qua-van-chua-cao.html>. [Đã truy cập 20/5/2015].
- [6] Y. Yao, B. Gao, J. Chen và L. Yang, “Engineered Biochar Reclaiming Phosphate from Aqueous Solutions: Mechanisms and Potential Application as a Slow-Release Fertilizer,” *Environmental Science & Technology*, vol. 47, p. 8700–8708, 2013.
- [7] W. Luo, L. Qian, W. Liu, X. Zhang, Q. Wang, H. Jiang, B. Cheng, H. Ma và Z. Wu, “A potential Mg-enriched biochar fertilizer: Excellent slow-release performance and release mechanism of nutrients,” *Science of The Total Environment*, vol. 768, no. 10, pp. 1444-54, 2021.

- [8] B. Hengjing và G. Hui, "Influence of MgO/MgCl₂ Molar Ratio on Phase Stability of Magnesium Oxychloride Cement," *Journal of Wuhan University of Technology-Mater Sci Ed*, vol. 24, no. 3, pp. 476-481, 2009.
- [9] Y. K. Kiran, A. Barkat, C. Xiao-qiang, F. Ying, P. Feng-shan, T. Lin và Y. X. -e, "Cow manure and cow manure-derived biochar application as a soil amendment for reducing cadmium availability and accumulation by *Brassicachinensis* L. in acidic red soil," *Journal of Integrative Agriculture*, vol. 16, no. 3, p. 725-734, 2017.
- [10] T. T. Trần, "Đặc điểm hóa lý của than sinh học điều chế từ vỏ trấu," *Tạp chí Khoa học – Đại học Huế*, vol. 120, no. 6, pp. 233-247, 2016.
- [11] W. Cheung, S. Lau, S. Leung, A. Ip và G. McKay, "Characteristics of Chemical Modified Activated Carbons from Bamboo Scaffolding," *Chinese Journal of Chemical Engineering*, vol. 20, no. 3, pp. 515-523, 2012.
- [12] G. Yoo, H. Kim, J. Chen và Y. Kim, "Effects of Biochar Addition on Nitrogen Leaching and Soil Structure following Fertilizer Application to Rice Paddy Soil," *Soil Science Society of America Journal*, vol. 78, no. 3, pp. 852-861, 2014.
- [13] B. Gao và J. Chen, "Engineered Biochar Reclaiming Phosphate from Aqueous Solutions: Mechanisms and Potential Application as a Slow-Release Fertilizer," *Environmental Science & Technology*, pp. 8701-8711, 2013.
- [14] S. Minisini và L. Formaggia, "Mathematical Models and Numerical Simulation of Controlled Drug Release," *Advances in Mathematics for Applied Sciences*, pp. 425-436, 2010.
- [15] D. C. Howell, *Statistical Methods for Psychology*, Nelson Education, Ltd, 2002.
- [16] N. V. Phuong, N. K. Hoang, L. V. Luan và L. V. Tan, "Evaluation of NH₄⁺ Adsorption Capacity in Water of Coffee Husk Derived Biochar at Different Pyrolysis Temperatures," *International Journal of Agronomy*, pp. 1-9, 2021.
- [17] Z. Zhou, H. Chen, Z. Li và H. Li, "Simulation of the properties of MgO-MgCl₂ -H₂O system by thermodynamic method," *Cement and Concrete Research*, vol. 68, p. 105-111, 2015.
- [18] X. Wang và C. Zhang, "Study on the Effects of Molar Ratio of MgO and MgCl₂ on the Properties of Magnesium Cement Straw Board Based on Experiment," *Applied Mechanics and Materials*, Các vol. %1 của %2727-728, pp. 258-261, 2015.
- [19] A. Shaviv, "Advances in controlled-release fertilizers," *Advances in Agronomy*, vol. 71, pp. 1-49, 2001.
- [20] W. Kong, S. Huang, F. Shi, Z. Yang, Y. Feng, Z. Khatoun, J. Zhou và Y. Xiao, "Study on release kinetics of nitrogen and phosphorus from fish feed," *Aquaculture Research*, vol. 51, no. 8, pp. 1-4, 2020.
- [21] H. Zou, Y. Ling, X. Dang, N. Yu, Y. Zhang, Y. Zhang và J. Dong, "Solubility Characteristics and Slow-Release Mechanism of Nitrogen from Organic-Inorganic Compound Coated Urea," *International Journal of Photoenergy*, vol. 2015, no. <https://doi.org/10.1155/2015/705471>, pp. 1-6, 2015.

KINETICS OF PHOSPHATE RELEASE OF SLOW-RELEASE FERTILIZERS BASED ON BIOCHAR

NGUYEN VAN PHUONG*, LE THI THUY TRANG, LE HONG THIA, NGUYEN KHANH
HOANG

*Institute of Science, Engineering & Environmental Management, Industrial University of Ho Chi Minh
City*

* Corresponding author: nguyenvanphuong@iuh.edu.vn

Abstract: Slow-release fertilizers have been reported as a sustainable solution, which can replace highly soluble inorganic fertilizers. In our study, biochar based slow-release fertilizer was synthesized by cemented them in the MgO.MgCl₂ system. Mathematical models and leaching models were used to evaluate the efficiency of phosphorus release and their release mechanism. The extraction experiment showed that the treatments NT 4, NT 5 and NT 6 had 50 grams of biochar mixed with 25 grams of KH₂PO₄ and MgO respectively at the dosages of 3.0; 6.0; 15.0 g results in % P released after 24 h of 13.7; 8.3; 1.2% meets European standards for slow release fertilizer (required < 15%). The second-order kinetic models and the Higuchi diffusion model were suitable to explain the phosphorus release mechanism in the treatments. The

ĐỘNG HỌC QUÁ TRÌNH GIẢI PHÓNG LÂN ...

results confirm that the slow release fertilizer in the study may have promising potential in sustainable agricultural application with many economic and environmental benefits.

Key words: MgO.MgCl₂, slow release fertilizer, phosphorus release, biochar, coffee husks.

Ngày gửi bài: 14/04/2023

Ngày chấp nhận đăng: 10/08/2023