

## TÍNH CHẤT VÀ TỐC ĐỘ NHẢ DINH DƯỠNG TRONG ĐẤT CỦA PHÂN BÓN KALI NHẢ CHẬM QUA LỚP PHỦ POLYME

**Trần Quốc Toàn**

*Trường Đại học Sư phạm – ĐH Thái Nguyên*

### TÓM TẮT

Một loại phân bón kali nhả chậm đã được tổng hợp bằng cách phủ polyacrylamit lên viên phân bón kali để giảm thất thoát chất dinh dưỡng của phân bón. Phân kali dạng hạt được tổng hợp từ  $K_2SO_4$ , bentonit và polyacrylamit. Cấu trúc và đặc tính giải phóng chất dinh dưỡng của phân bón qua lớp phủ polyacrylamit đã được nghiên cứu bởi FTIR, TGA và EDX. Kết quả cho thấy mẫu phân bón có tỷ lệ khối lượng  $K_2SO_4$ : bentonit: PAM là 80: 20: 0,25, lớp phủ khoảng 1% polyacrylamit, trong đất nhả khoảng 81,25%K trong 7 tuần. Nghiên cứu động học cho thấy tốc độ nhả kali của phân bón kali nhả chậm có thể được biểu diễn bằng phương trình biểu kiến bậc 1 ở  $25^{\circ}C$  với  $R^2 \sim 1$ .

**Từ khóa:** phân bón, kali sunfat, nhả chậm, polyme, đất

*Ngày nhận bài: 12/8/2019; Ngày hoàn thiện: 28/11/2019; Ngày đăng: 29/11/2019*

## PROPERTIES AND NUTRITION RELEASE RATE IN THE SOIL OF SLOW- RELEASE POTASSIUM FERTILIZER VIA POLYMER COATING LAYER

**Tran Quoc Toan**

*University of Education – TNU*

### ABSTRACT

A slow-release potash fertilizer was prepared by coating polyacrylamide onto granular potash fertilizer, which could minimize nutrient loss. Granular potash has been synthesized from conventional  $K_2SO_4$ , bentonite and polyacrylamide. The structure and nutrient release characteristics of it via polyacrylamide coating layer were investigated by FTIR, TGA and EDX. The results revealed that the sample with mass ratio of  $K_2SO_4$  : bentonit : polyacrylamide of 80:20:0,25, coating layer of about 1% of polyacrylamide released 81,25% potash in soil, in 7 weeks. The kinetic study showed that the potash release rate from the granular slow-release potash fertilizers could be represented by pseudo-first-order equation at  $25^{\circ}C$  with  $R^2 \sim 1$ .

**Keywords:** fertilizer, potash sulphate, slow-release, polymer, soil

*Received: 12/8/2019; Revised: 28/11/2019; Published: 29/11/2019*

\* Corresponding author. Email: tranquoctoan@dhsptn.edu.vn

## 1. Mở đầu

Phân bón có vai trò quan trọng trong việc nâng cao năng suất và chất lượng nông sản. Tuy nhiên việc lạm dụng phân bón hay sử dụng phân bón không đúng cách là một trong những nguyên nhân gây ô nhiễm môi trường. Phân bón nhả chậm là một giải pháp hữu hiệu, kỹ thuật tiên tiến nhất cung cấp chất dinh dưỡng cho cây trồng. Khi các chất dinh dưỡng của phân bón nhả chậm được thiết kế nhả từ từ cho cây hấp thụ, đáp ứng nhu cầu dinh dưỡng của cây trồng, giảm thiểu sự thất thoát phân bón và bảo vệ môi trường [1]. Phân bón nhả chậm phủ (bọc) polyme (PCRf) là loại phân kiểm soát tốt nhất quá trình nhả dinh dưỡng của phân bón thông qua lớp phủ polyme. Bản chất và độ dày lớp phủ polyme đóng vai trò chính kiểm soát quá trình nhả chất dinh dưỡng của PCRf. So với các loại phân bón nhả chậm không có lớp phủ (thường là ure nhả chậm: ure-formaldehyt, ure-isobutyraldehyt...), PCRf ngày càng được nghiên cứu và ứng dụng nhiều do chúng có khả năng điều khiển các chất dinh dưỡng đa dạng (N, P, K...), không bị ảnh hưởng bởi tính chất của đất [2-5]. Hiện nay, các polyme thân thiện với môi trường như polyacrylamit, chitosan, lignin... đang được quan tâm, nghiên cứu sử dụng làm lớp phủ để thay thế cho các polyme tổng hợp do chúng có giá thành thấp, có thể hạn chế được xói mòn đất và khả năng phân hủy sinh học tuyệt vời [1]. Đã có những nghiên cứu cho thấy PCRf không chỉ làm giảm sự thất thoát dinh dưỡng, mà còn làm biến đổi động học quá trình nhả dinh dưỡng, từ đó cung cấp các chất dinh dưỡng cho cây trồng phù hợp hơn với nhu cầu trao đổi chất của chúng [6-9]. Như vậy với mỗi loại phân bón nhả chậm mới được phát triển thì việc nghiên cứu tính chất, tốc độ nhả và mô hình nhả chất dinh dưỡng của chúng là rất quan trọng để đánh giá hiệu quả của các loại phân bón và thiết kế loại phân bón phù hợp với các giai đoạn phát triển của cây trồng. Mặc dù có nhiều phương pháp, mô hình dự báo quá trình

nhả chất dinh dưỡng đã được phát triển, nhưng cho đến nay vẫn chưa có một phương pháp, mô hình phù hợp và chuẩn hóa nào được công nhận. Các kết quả mô hình hóa đều dựa trên giả thiết rằng quá trình giải phóng chất dinh dưỡng từ phân bón phủ polyme được kiểm soát một cách đơn giản bởi sự khuếch tán của chất tan qua lớp phủ [9].

Ở bài báo trước, quá trình tổng hợp phân bón kali nhả chậm dạng viên và đặc tính nhả chậm trong nước đã được công bố [10]. Trong bài báo này chúng tôi nghiên cứu tính chất và tốc độ nhả dinh dưỡng trong đất của phân bón kali nhả chậm với lớp phủ polyacrylamit làm cơ sở cho việc chế tạo và ứng dụng các sản phẩm phân bón kali nhả chậm.

## 2. Thực nghiệm

### 2.1. Nguyên liệu và hóa chất

Polyacrylamit (PAM) dạng hạt màu trắng có trọng lượng phân tử  $3,8 \cdot 10^5$  (g/mol), của Viện Hóa học - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Khoáng sét Bentonit Tuy Phong - Bình Thuận (B), hàm lượng montmorillonit từ 49-51%, kích thước hạt < 20  $\mu\text{m}$ , độ ẩm < 5%.

$\text{K}_2\text{SO}_4$  dạng hạt màu trắng, hàm lượng  $\text{K}_2\text{O} \geq 50\%$ ,  $\text{S} \geq 17\%$ , Trung Quốc.

Đất thí nghiệm được lấy tại Hóa Trung, Đồng Hỷ, Thái Nguyên ( $\text{pH}_{\text{KCl}}$ : 4,25, CEC: 11,81 meq/100g, OM: 3,17%) được phơi khô trong không khí, sàng lấy các hạt có kích thước nhỏ hơn 2 mm.

### 2.2. Các phương pháp phân tích

Phổ hồng ngoại của mẫu phân bón được đo trên quang phổ kế hồng ngoại biến đổi Shimadzu IR prestige 21 trong vùng 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  bằng kỹ thuật ép viên với KBr.

Phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) của vật liệu lớp phủ được thực hiện trên thiết bị DTG-60H-Shimadzu trong khí quyển Argon từ nhiệt độ phòng đến 700°C, tốc độ gia nhiệt 10°C/phút.

Phổ tán xạ năng lượng EDX được đo trên thiết bị Jeol 6490 JED.

Hàm lượng kali được xác định bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử (AAS) trên máy quang phổ hấp thụ nguyên tử AAS novAA 400P – Analytik jena.

### 2.3. Tổng hợp phân bón kali nhả chậm

Lõi phân bón được chuẩn bị bằng cách trộn đều các hạt  $K_2SO_4$  cùng với chất mang bentonit và một lượng dung dịch chất kết dính PAM theo tỉ lệ khối lượng  $K_2SO_4$ : bentonit: PAM là 80:20:0,25 [10]. Hỗn hợp sau đó được đùn thành sợi và cắt thành viên hình trụ có đường kính trung bình 3 mm, dài 5 mm. Các viên hình trụ này được vo thành viên tròn có đường kính trung bình 3-4 mm trên thiết bị vo viên thuốc dạng chảo nghiêng, sau đó làm khô trong tủ sấy trong 8 giờ. Lõi phân bón dạng viên tròn được đưa vào thiết bị trống quay tự chế tạo và gia nhiệt đến 50-70°C, sau đó phun đều dung dịch polyacrylamit lên bề mặt hạt phân bón trong thời gian 45 phút để tạo lớp phủ cho phân bón với tỉ lệ 50 g dung dịch PAM 2,5% cho 100 g lõi phân bón. Sản phẩm được làm khô đến khối lượng không đổi và bảo quản trong bình hút ẩm. Tỉ lệ bọc của lớp phủ [7] được tính theo công thức sau:

$$\text{Tỉ lệ bọc} = \frac{\text{Khối lượng lớp phủ}}{\text{Khối lượng viên phân}} \cdot 100\%$$

Kết quả thu được viên phân bón kali có tỉ lệ bọc PAM là 1,0%.

### 2.4. Đặc tính nhả kali trong đất của phân bón

Chuẩn bị các ống nhựa PVC có đường kính 80 mm, dài 30 cm, dưới đáy ống có van xả, đầu trên có nắp đậy. Cho 10 gam phân nhả chậm trộn với 1000 gam đất (đã được làm sạch, phơi khô, nghiền nhỏ) vào ống PVC, thêm 500 ml nước cất vào trong ống. Sau mỗi khoảng thời gian xác định, nước trong ống PVC được hút ra bằng máy hút chân không và thay thế bằng 500 ml nước cất mới. Hàm lượng kali trong dung dịch được xác định bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử.

Tất cả các mẫu đều được thực hiện lặp lại 3 lần, giá trị trung bình được coi là hàm lượng K của mỗi mẫu. Thời gian nhả K của phân

nhả chậm được coi là thời gian mà quá trình nhả tích lũy đạt tới 80% tổng lượng K [1].

### 2.5. Động học quá trình nhả chất dinh dưỡng của phân bón trong đất

Để nghiên cứu động học quá trình nhả chất dinh dưỡng của phân bón nhả chậm trong đất, ba mô hình động học biểu kiến đã được khảo sát [1].

\* Mô hình động học biểu kiến bậc 0:

$$C_t = k_0 \cdot t \quad (1)$$

\* Mô hình động học biểu kiến bậc 1:

$$\ln(C_b - C_t) = -k_1 \cdot t - \ln(C_b - C_i) \quad (2)$$

\* Mô hình động học biểu kiến bậc 2 :

$$\frac{1}{C_b - C_t} = \frac{1}{C_b - C_i} + k_2 \cdot t \quad (3)$$

Trong đó:

$C_b$ : nồng độ chất dinh dưỡng ở thời điểm cân bằng (mg/l)

$C_t$ : nồng độ chất dinh dưỡng ở thời điểm  $t$  (mg/l)

$C_i$ : nồng độ chất dinh dưỡng ở thời điểm đầu,  $t=0$

$k_0$ : hằng số tốc độ nhả bậc 0 biểu kiến

$k_1$ : hằng số tốc độ nhả bậc nhất biểu kiến ( $\text{ngày}^{-1}$ )

$k_2$ : hằng số tốc độ nhả bậc hai biểu kiến ( $\text{l.mg}^{-1}.\text{ngày}^{-1}$ )

Từ các giá trị thực nghiệm xác định được các giá trị  $C_t$  (mg/l) tại thời điểm  $t$  (ngày) và  $C_b$  (mg/l) khi quá trình nhả đạt cân bằng. Từ các phương trình của mô hình động học xây dựng được, có thể xác định được các hằng số nhả  $k_0$ ,  $k_1$ ,  $k_2$  và hệ số tương quan  $R^2$ .

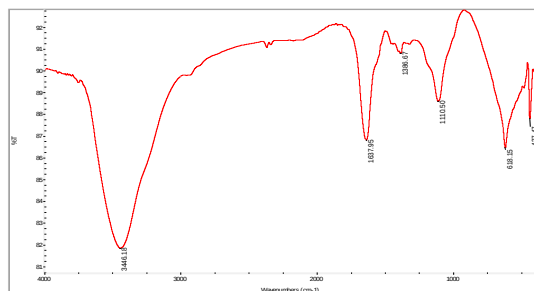
## 3. Kết quả và thảo luận

### 3.1. Đặc trưng vật liệu của lớp phủ PAM của phân bón

#### 3.1.1. Phổ hồng ngoại của lớp phủ PAM (IR)

Kết quả đo phổ hồng ngoại của lớp phủ PAM (hình 1) cho thấy các dải hấp thụ đặc trưng của PAM chứng tỏ PAM được hình thành trên lõi phân bón. Dải hấp thụ ở tần số  $3461,20\text{cm}^{-1}$  với cường độ mạnh đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm  $-NH_2$  trong

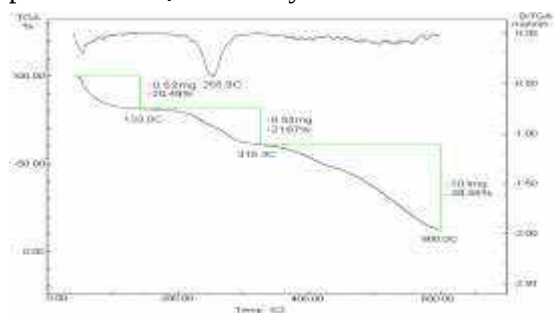
CONH<sub>2</sub>. Dải hấp thụ có tần số ở vùng 1553,63cm<sup>-1</sup>-1649,35cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm –C=O trong CONH<sub>2</sub>. Dải hấp thụ có tần số ở 1106,75 cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho dao động hóa trị của C-C [7].



Hình 1. Phổ IR của lớp phủ PAM của phân bón

### 3.1.2. Phân tích nhiệt trọng lượng (TGA)

Giản đồ phân tích nhiệt trọng lượng của lớp phủ PAM được trình bày trên hình 2.



Hình 2. Giản đồ TGA của lớp phủ PAM

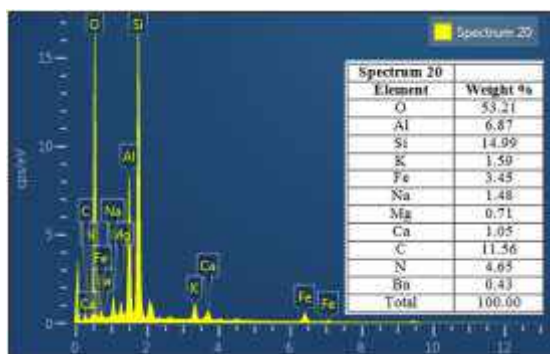
Kết quả phân tích ở hình 2 cho thấy, lớp phủ PAM bị phân hủy trong khoảng nhiệt độ từ trên 50°C đến 600°C với tổn hao trọng lượng tổng số là 81,72%. Tại vùng nhiệt từ nhiệt độ phòng đến 133°C là giai đoạn bay hơi nước và

các tạp chất dễ bay hơi. Từ 133°C đến 315°C là giai đoạn xảy ra quá trình imit hóa; H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> và một lượng nhỏ CO<sub>2</sub> được giải phóng dưới dạng các sản phẩm phụ của quá trình tạo thành imit và phân hủy. Tại vùng nhiệt từ 315°C đến 600°C xảy ra quá trình phân hủy các imit để tạo thành các nitrin và giải phóng các hợp chất dễ bay hơi như CO<sub>2</sub> và H<sub>2</sub>O, mạch chính cũng bị đứt một phần. Kết quả này phù hợp với các tài liệu đã công bố về độ bền nhiệt của PAM và chứng tỏ phân kali phủ PAM bền nhiệt ở điều kiện thường [11].

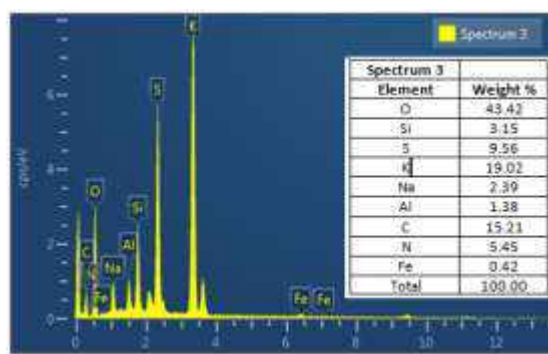
### 3.2. Phổ tán xạ năng lượng của sản phẩm

Để kiểm tra sự có mặt của K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> và PAM trong bentonit chúng tôi tiến hành chụp phổ tán xạ năng lượng (EDX) của bentonit và mẫu phân bón (sau khi đã phủ PAM) thu được kết quả ở hình 3.

Kết quả phổ EDX của bentonit (hình 3.a) cho thấy thành phần chính của bentonit là O, Si, Al, C ngoài ra còn có một lượng nhỏ Fe, Ca, N, K, Ba. Mẫu phân bón có thành phần chính là K, S, O, C ngoài ra còn có một lượng nhỏ Al, Fe, Si, N (hình 3.b). Trong đó hàm lượng N, C ở mẫu phân bón cao hơn so với mẫu bentonit. Điều này chứng tỏ sự bổ sung K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> và PAM vào bentonit thành công. Riêng Ca, Mg, Ba không thấy xuất hiện pic đặc trưng ở mẫu phân bón có thể do chúng có hàm lượng nhỏ nên đã gây sai số kết quả phân tích [2,7].



(a)

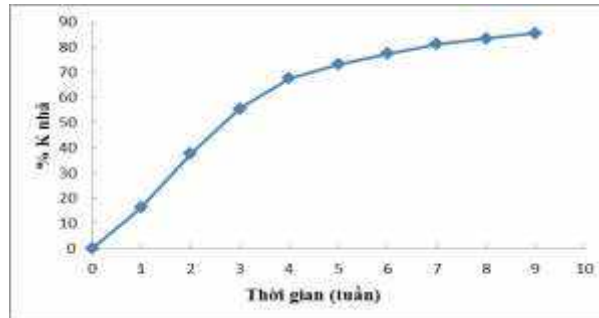


(b)

Hình 3. Phổ EDX của bentonit Bình Thuận (a) và mẫu phân bón (b)

### 3.3. Đặc tính nhả kali của sản phẩm trong đất

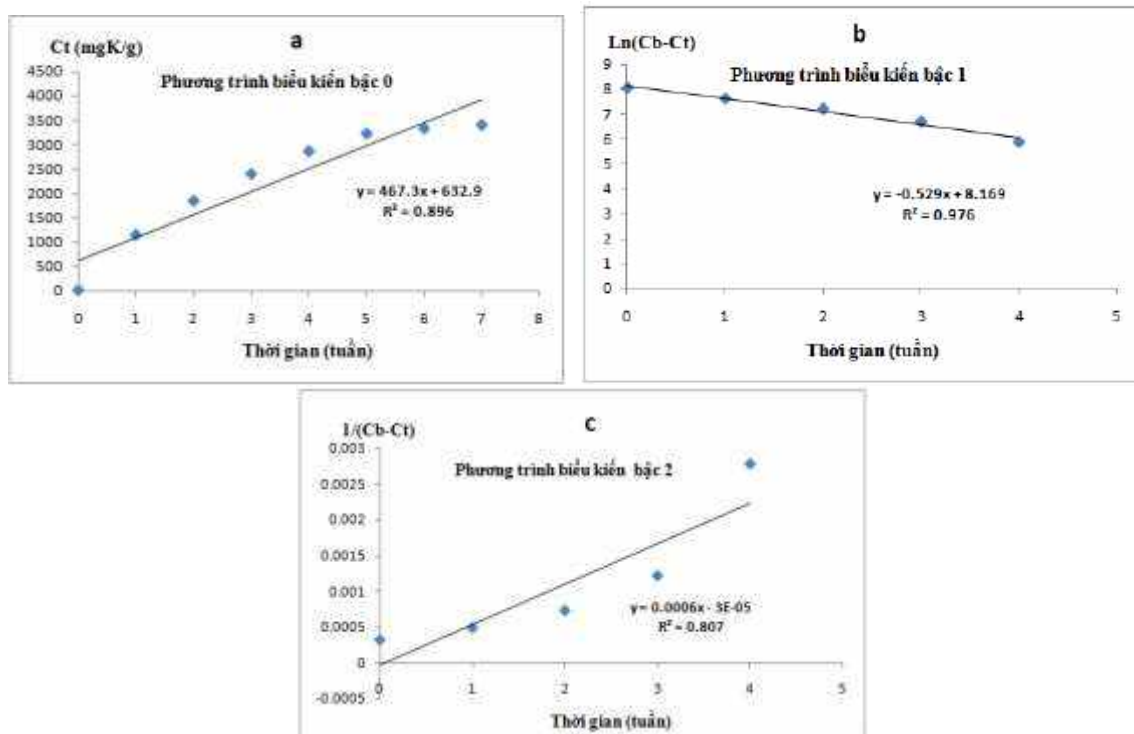
Kết quả khảo sát khả năng nhả chậm của sản phẩm trong đất (hình 4) cho thấy, trong tuần đầu tiên phân nhả khoảng 16,33% K và tăng nhanh ở các tuần tiếp theo, đạt 81,25% ở tuần 7. Như vậy sản phẩm phân bón tổng hợp được đã thỏa mãn điều kiện của phân bón nhả chậm theo tiêu chuẩn của Ủy ban chuẩn hóa Châu Âu [1]. Kết quả này là cơ sở cho việc thiết kế các mô hình ứng dụng phân kali nhả chậm theo chu kì sinh trưởng của cây trồng.



Hình 4. Đồ thị biểu diễn hàm lượng kali nhả trong đất nước theo thời gian

### 3.4. Động học quá trình nhả chất dinh dưỡng của phân bón trong đất

Kết quả mô tả động học quá trình nhả chất dinh dưỡng của phân kali nhả chậm được biểu diễn trên hình 5 và được tổng hợp trong bảng 1.



Hình 5. Động học nhả Kali trong đất dạng tuyến tính theo phương trình biểu kiến bậc 0 (a), bậc 1 (b) và bậc 2 (c)

Bảng 1. Mô hình động học quá trình nhả chất dinh dưỡng của mẫu phân bón kali nhả chậm

| Bậc phản ứng | Mô hình động học biểu kiến              | Hằng số nhả                                   | R <sup>2</sup> |
|--------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------------|----------------|
| Bậc 0        | $C_t = 467,34.t + 632,99$               | 632,99                                        | 0,896          |
| Bậc 1        | $\ln(C_b - C_t) = -0,5298.t + 8,1699$   | $8,1699 \text{ ngày}^{-1}$                    | <b>0,976</b>   |
| Bậc 2        | $1/(C_b - C_t) = 6.10^{-4}.t - 0,00003$ | $3.10^{-5} \text{ g.l}^{-1}.\text{ngày}^{-1}$ | 0,807          |

Giá trị các tham số của mô hình động học biểu kiến thu được từ bảng 1 cho thấy hệ số tương quan  $R^2$  của mô hình động học biểu kiến bậc 1 đạt giá trị lớn nhất (là 0,976) so với các mô hình động học biểu kiến bậc 0, bậc 2 (có giá trị tương ứng là 0,896 và 0,807). Như vậy mô hình động học biểu kiến bậc 1 là phù hợp hơn cả để mô tả quá trình nhả chất dinh dưỡng của phân bón kali nhả chậm qua lớp phủ PAM ( $R^2 \approx 1$ ). Kết quả nghiên cứu này hoàn toàn phù hợp với những giả thiết của mô hình khuếch tán nhiều giai đoạn được đề cập trong [1]. Theo mô hình này, khi bỏ qua ảnh hưởng của nhiệt độ, chiều dày lớp phủ, quá trình nhả chất dinh dưỡng của phân bón kali nhả chậm có thể được chia làm 2 giai đoạn. Đầu tiên, K trên bề mặt lõi phân bón được khuếch tán qua lớp phủ polyme ra ngoài môi trường, và sau đó K hòa tan bên trong lõi phân bón được khuếch tán đến bề mặt lõi viên phân để chuẩn bị cho quá trình khuếch tán tiếp theo.

#### 4. Kết luận

Viên phân bón kali nhả chậm chế tạo được có phần lõi chứa  $K_2SO_4$ , bentonit, PAM (với tỉ lệ khối lượng là 80:20:0,25) và lớp phủ PAM (chiếm 1% khối lượng viên phân) bền ở nhiệt độ thường. Trong đất phân nhả khoảng 81,25%K trong 7 tuần. Tốc độ nhả kali của phân bón kali nhả chậm tuân theo mô hình khuếch tán nhiều giai đoạn, có thể được biểu diễn bằng phương trình động học biểu kiến bậc 1 (ở  $25^\circ C$ ).

Kết quả nghiên cứu này là cơ sở ứng dụng các loại phân bón kali nhả chậm có thời gian nhả dinh dưỡng thích hợp với nhu cầu dinh dưỡng của cây trồng, làm tăng hiệu quả sử dụng phân bón và bảo vệ môi trường.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Trenkel M.E, *Slow-and Controlled - release and Stabilized Fertilisers: An Option for Enhancing Nutrient Use Efficiency in Agriculture*. International Fertilizer Industry Association, Paris, 2010.
- [2]. Hai-lianWang, Ya-fanBi, HaoXia,Hui-xingXie, MoWang, Wang-wangLi, "Study on Preparation of Sustained-Release Potassium Fertilizer with Bentonite as Carrier and Slow Release Performance of Potassium", *2013 Third International Conference on Intelligent System Design and Engineering Applications*, pp.1348-1351, 2013.
- [3]. [Yanle Guo](#), [Zhiguang Liu](#), [Min Zhang](#), [Xiaofei Tian](#), [Jianqiu Chen](#), and [Lingli Sun](#), "Synthesis and Application of Urea-Formaldehyde for Manufacturing a Controlled-Release Potassium Fertilizer", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 57 (5), pp. 1593–1606, 2018.
- [4]. Ch. V . Subbarao, G . Kartheek, and D. Sirisha, "Slow Release of Potash Fertilizer Through Polymer Coating", *International Journal of Applied Science and Engineering*, 11(1), pp. 25-30, 2013.
- [5]. [Lan Wu](#), [Mingzhu Liu](#), "Slow-Release Potassium Silicate Fertilizer with the Function of Superabsorbent and Water Retention", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46 (20), pp. 6494–6500, 2007.
- [6]. Trần Quốc Toàn, Nguyễn Thanh Tùng, Nguyễn Trung Đức, Phạm Thị Thu Hà, "Tốc độ nhả nitơ của phân bón ure nhả chậm trong môi trường đất", *Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học*, 23(3), tr. 41-47, 2018.
- [7]. Trần Quốc Toàn, *Chế tạo và nghiên cứu động học quá trình nhả chất dinh dưỡng của một số loại phân bón nhả chậm*, Luận án Tiến sĩ Hóa học, Học viện KH&CN, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam, 2017.
- [8]. N.K.Brar, D.S.Benipal and B.S.Brar, "Potassium Release Kinetics in Soils of a Long – Term Fertilizer Experiment", *Indian Journal of Ecology*, 35(1), pp. 9-15, 2008.
- [9]. Shaviv, A.; Raban, S.; Zaidel, E, "Modeling Controlled Nutrient Release from a Population of Polymer Coated Fertilizers: Statistically Based Model for Diffusion Release", *Environ. Sci. Technol.*, 37, pp. 2257–2261, 2003.
- [10]. Trần Quốc Toàn, Ma Thị Bích Vân, Hoàng Việt Duy, Hoàng Như Ngọc, "Ảnh hưởng của chất phụ gia tới độ bền và động thái nhả dinh dưỡng của phân bón kali nhả chậm dạng viên", *Tạp chí Khoa học và Công nghệ , Đại học Thái Nguyên*, 185(09), tr. 199-204, 2018.
- [11]. Marcus J. Caulfield, Greg G. Qiao, and David H. Solomon, "Some Aspects of the Properties and Degradation of Polyacrylamides", *Chem. Rev.*, 102, pp. 3067–3083, 2002.