

NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG NHẢ CHẬM CHẤT KHOÁNG N-P-K TRONG PHÂN HỮU CƠ KHOÁNG TRÊN NỀN THAN Bùn

PHẦN 1 - PHÂN KHOÁNG ĐƠN

Đến Tòa soạn 27-8-2008

BÙI THANH HƯƠNG¹, NGUYỄN QUANG VINH², LƯU CẨM LỘC¹

¹Viện Công nghệ Hóa học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

²Đại học Cần Thơ

ABSTRACT

The adsorptions of nutrient N, P, K on the Ca Mau peat and Tay Ninh peat have been studied. The Ca Mau peat adsorption capacities of nutrient cations (NH_4^+ and K^+) are higher than Tay Ninh peat, but the adsorption of phosphate anions is less. The releases of N, P, and K nutrient from mineral organic fertilizers contented single mineral nutrition with different compositions have been investigated. The single mineral fertilizers composted with 8% mineral nutrient have higher slow-release effect. The colloidal humic system plays main part in phosphorus slow-release.

I - MỞ ĐẦU

Than bùn là nguồn tài nguyên thiên nhiên của nước ta và nhiều nước trên thế giới [1]. Một trong những hướng sử dụng than bùn có ý nghĩa thiết thực là làm phân bón. Phân bón trên cơ sở than bùn kết hợp với khoáng dinh dưỡng đã được sản xuất và sử dụng ở nhiều nước như Nga, Belarus, Mỹ, Canada... đã cho những kết quả khả quan [2].

Nhờ than bùn có cấu trúc xốp, có khả năng trao đổi cation, cũng như chứa axit humic có hoạt tính sinh học nên khi đưa khoáng dinh dưỡng N, P, K hoặc các nguyên tố vi lượng vào, những chất dinh dưỡng này được tồn giữ trong các lỗ xốp của than bùn và nhả dần ra cho cây trồng sử dụng, không bị tan nhanh và rửa trôi trong nước [3, 4]. Cùng với việc sản xuất các loại phân có chất lượng cao, dễ hấp thụ cho cây, việc tạo ra một loại phân nhả chậm (tiết ra từ từ) để tăng hiệu quả sử dụng của phân bón, đồng thời giảm ô nhiễm môi trường là hết sức cần

thiết [5], [6]. Tuy nhiên, than bùn của các mỏ khác biệt có những đặc điểm hoá lý rất khác nhau [1], ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ và nhả khoáng. Kết quả nghiên cứu khả năng nhả chậm chất khoáng của phân phức hợp trên nền than bùn sẽ giúp cho việc định hướng sử dụng than bùn làm phân bón một cách hiệu quả hơn.

II - THỰC NGHIỆM

Than bùn sử dụng trong nghiên cứu được lấy từ mỏ Tây Ninh và Cà Mau, và được phân tích một số chỉ tiêu hoá lý cơ bản tại phòng thí nghiệm để đánh giá chất lượng.

Dung lượng hấp phụ khoáng NH_4^+ , H_2PO_4^- và K^+ của than bùn được xác định bằng các muối NH_4Cl , KH_2PO_4 , KCl (của Merck).

Phân khoáng urê (nhà máy đạm Phú Mỹ) có hàm lượng N là 46%, phân DAP (Trung Quốc) với hàm lượng nitơ 18% và P_2O_5 46%, phân KCl (Belarus) với hàm lượng K_2O là 60% được sử dụng để tổng hợp phân phức hợp trên nền than

bùn. Phân phức hợp được điều chế theo quy trình: than bùn nghiền mịn, trộn với các chất khoáng theo tỉ lệ xác định, ủ và vo viên. Hàm lượng khoáng N, P, K trong phân khoáng đơn là 4%, 8% và 12%, được ký hiệu là 4N, 8N, 12N hoặc 4P, 8P, 12P và 4K, 8K, 12K và đi kèm với tên than bùn (thí dụ TN-8N là phân chứa 8%N trên nền than bùn Tây Ninh).

Sự nhả khoáng được xác định bằng phương pháp rửa trôi. **Nước được cho chảy từ từ qua lớp phân dày 9mm** với tốc độ là 3,4 ml/g.h. Hàm lượng khoáng hoà tan trong nước được xác định sau mỗi lít dịch thu được. Sau 72 giờ rửa trôi, bã phân còn lại được sấy khô, xác định khối lượng và hàm lượng khoáng N, P, K. Để so sánh, sự rửa trôi của phân N-P-K viên hạt trên thị trường đã được khảo sát. Nồng độ các khoáng trong dung dịch rửa trôi được xác định bằng phương

pháp so màu trên máy DR2000, ở bước sóng 430 nm với natrikalitatrat và chất chỉ thị Nessler để phân tích nồng độ NH_4^+ ; ở bước sóng 700 nm với amônmolipdat và SnCl_2 để phân tích photpho; và ở bước sóng 650 nm với natritetraphenylborax để phân tích K^+ .

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

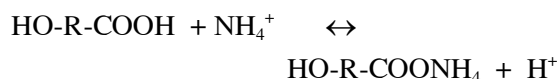
1. Sự hấp phụ N, P, K của than bùn

Quá trình hấp phụ các ion khoáng N, P, K của than bùn được khảo sát trong các dung dịch nước có nồng độ khoáng biến đổi: NH_4Cl 0 ÷ 2000 mg/l, KH_2PO_4 0 ÷ 1500 mg/l và KCl 0 ÷ 1000 mg/l. Thành phần chính của các than bùn và dung lượng ion khoáng bị than bùn hấp phụ được trình bày trong bảng 1.

Bảng 1: Diện tích bề mặt riêng (S_{BET}), kích thước trung bình lỗ xốp (d_p), độ pH (pH), hàm lượng axit humic (HA), độ tro (A), hàm lượng nhôm tổng (Al), hàm lượng sắt Fe (Fe) và sự hấp phụ ion khoáng của than bùn

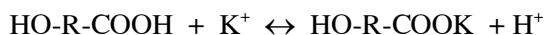
Loại than bùn	Một số tính chất hoá lý của than bùn							Dung lượng hấp phụ ion khoáng, mg/g		
	S_{BET} , m^2/g	d_p , Å	pH	HA, %	A, %	Al, %	Fe, %	NH_4^+	H_2PO_4^-	K^+
TN	12,1	25,9	2,54	14,0	60,1	3,55	1,72	6,5	16,4	3,3
CM	2,0	41,8	3,49	24,0	11,5	0,48	0,34	8,8	2,8	5,6

Kết quả thực nghiệm (bảng 1) cho thấy, **kích thước trung bình lỗ xốp của than bùn CM lớn hơn than bùn TN, do đó diện tích bề mặt riêng của nó nhỏ hơn than bùn TN. Tuy nhiên, cả hai than bùn đều loại có kích thước lỗ xốp trung bình.** Từ bảng 1 ta thấy, giữa diện tích bề mặt riêng của than bùn và dung lượng ion hấp phụ không có quan hệ rõ ràng. Mặc dù than bùn Tây Ninh có diện tích bề mặt riêng lớn hơn nhiều so với than bùn Cà Mau nhưng dung lượng ion NH_4^+ và K^+ của than Tây Ninh thấp hơn, còn dung lượng ion H_2PO_4^- lại cao hơn so với than bùn Cà Mau. **Có thể cho rằng hấp phụ cation khoáng trên than bùn là hấp phụ ion.** Sự hấp phụ ion amoni trên than bùn là hấp phụ trao đổi ion giữa NH_4^+ với nhóm chức hữu cơ của axit humic theo cơ chế sau:



Do hàm lượng axit humic của than bùn Cà Mau (24%) cao hơn hẳn so với than bùn Tây Ninh (14%), số lượng các nhóm chức có khả năng tham gia vào phản ứng trao đổi ion sẽ nhiều hơn nên hàm lượng ion amoni bị than bùn Cà Mau hấp phụ cao hơn so với than bùn Tây Ninh.

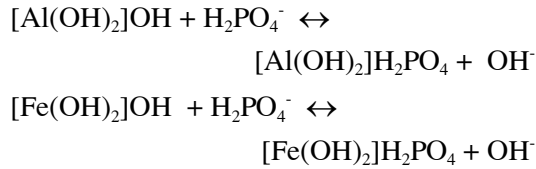
Tương tự, quá trình hấp phụ kali xảy ra nhờ sự trao đổi ion của các cation K^+ với cation H^+ của than bùn:



Lượng ion kali bị than bùn Cà Mau hấp phụ cao hơn than bùn Tây Ninh 1,68 lần tương ứng với hàm lượng axit humic của than bùn Cà Mau

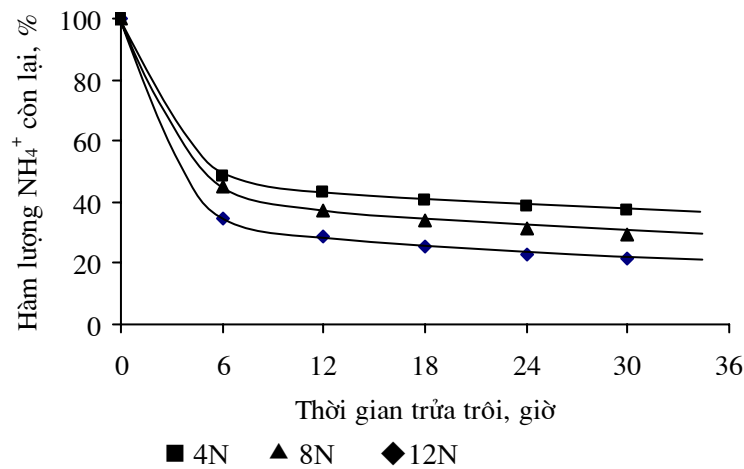
gấp 1,7 lần than bùn Tây Ninh.

Khác với sự hấp phụ NH_4^+ và K^+ là trao đổi cation thì hấp phụ P_2O_5 dưới dạng H_2PO_4^- là trao đổi anion diễn ra theo các phương trình sau:



Do hàm lượng ion Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} trong than bùn Tây Ninh cao hơn so với than bùn Cà Mau nên lượng nhóm OH^- trong mẫu Tây Ninh cao hơn, dẫn đến dung lượng “hấp phụ” H_2PO_4^- của than bùn Tây Ninh cao hơn. Tuy nhiên, không có sự tương ứng giữa tỷ lệ dung lượng “hấp phụ” H_2PO_4^- của hai than bùn và tỷ lệ diện tích bề mặt riêng của chúng, cho thấy không phải tất cả các nhóm OH^- có thể hấp phụ H_2PO_4^- .

2. Sự rửa trôi đậm của phân khoáng đơn



Hình 1: Sự rửa trôi đậm của phân khoáng đơn trên nền than bùn Tây Ninh

Bảng 2: Hàm lượng các chất khoáng còn lại trong bã của phân khoáng đơn trên nền than bùn (sau 72 giờ rửa trôi)

	Than bùn Tây Ninh- khoáng đơn			Than bùn Cà Mau - khoáng đơn		
	40	80	120	40	80	120
Hàm lượng khoáng N, P hoặc K ban đầu trong phân, mg/g	40	80	120	40	80	120
Hàm lượng NH_4^+ còn lại trong bã, mg/g	7,8	16,0	19,0	11,3	18,3	22,0
Hàm lượng P_2O_5 còn lại trong bã, mg/g	22,1	37,7	34,2	6,7	10,6	14,3
Hàm lượng K_2O còn lại trong bã, mg/g	2,8	3,0	3,1	7,1	15,1	14,4

Sau khi bị ngâm trong nước và bị nước chảy cuốn đi tới 72 giờ, loại phân TN - 12N vẫn còn giữ được hơn 24% lượng đạm và phân TN - 4N còn ~ 35% lượng đạm (bảng 2 và hình 1). Trong cùng điều kiện thí nghiệm như vậy, chỉ sau 6 giờ lượng phân urê dạng hạt tròn đã bị hoà tan

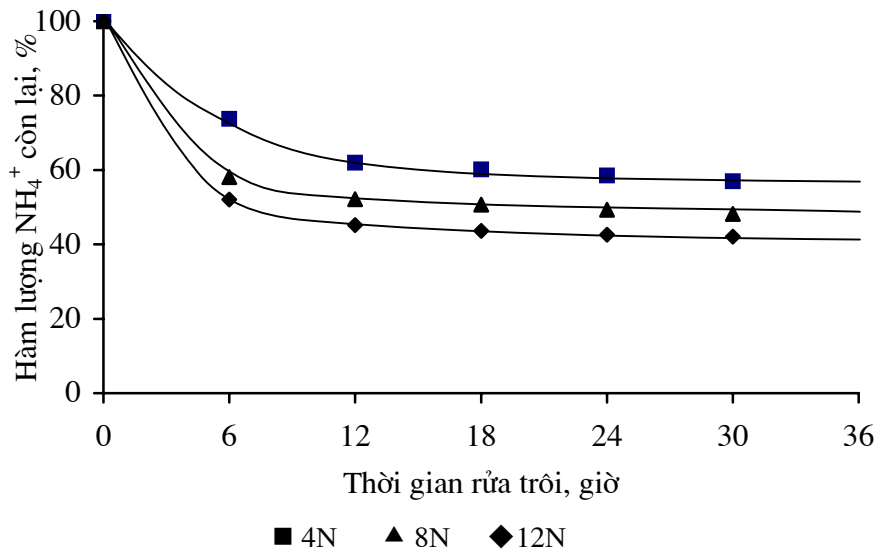
và rửa trôi hết.

Mặc dù khối lượng đạm đưa vào than bùn Tây Ninh để tổng hợp phân tăng 1,5 lần từ 8% lên 12%, hàm lượng đạm còn lại trong bã phân TN - 12N là 19,0 mg/g, tăng không nhiều so với hàm lượng đạm 16,0 mg/g còn trong bã phân

TN - 8N (bảng 2). Điều này được giải thích như sau, với hàm lượng khoáng 12%N, một phân đạm đã không được than bùn hấp phụ hết, do đó, đạm dễ dàng bị hoà tan và cuốn trôi theo nước. Và như vậy, trong điều kiện bị ngập nước, phân than bùn Tây Ninh chứa 8% nitơ có khả năng lưu giữ đạm tốt hơn so với hai loại phân 4N và 12N.

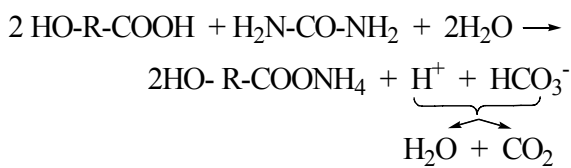
So với các mẫu phân đạm trên nền than bùn Tây Ninh, phân CM- 4N và CM - 8N có khả năng nhả chậm hay khả năng lưu giữ đạm tốt hơn (hình 2). Sau cùng một đơn vị thời gian là 12 giờ, lượng đạm của các mẫu phân CM - 4N

và CM - 8N tương ứng bị tan và cuốn đi 38% và 47,8%, ít hơn so với 53,1% và 56,6% của các mẫu phân TN - 4N và TN - 8N. Hàm lượng đạm còn lại trong bã phân CM - 12N sau 72 giờ rửa trôi là 22 mg/g chỉ gấp 1,2 lần lượng đạm trong bã phân CM- 8N. Khi lượng urê đưa vào than bùn tăng từ 8% lên 12%, lượng humat được tạo thành sẽ tăng hơn; dưới tác động của dòng nước chảy, các humat sẽ bị hoà tan và bị cuốn trôi, kết quả là phân than bùn CM - 12N nitơ bị rửa trôi đạm nhiều hơn. Khả năng lưu giữ đạm của than bùn Cà Mau đạt tối ưu khi hàm lượng khoáng urê đưa vào tổng hợp phân là 8%.



Hình 2: Sự rửa trôi đạm của phân khoáng đơn trên nền than bùn Cà Mau

Hàm lượng đạm còn lại trong bã của tất cả các loại mẫu phân khoáng đơn trên cả hai nền than bùn Tây Ninh và Cà Mau đều cao hơn dung lượng hấp phụ nitơ của than bùn. Khả năng lưu giữ đạm của phân than bùn nhờ vào sự hấp phụ hoá học của than bùn xảy ra khi axit humic phản ứng với urê, tạo thành humat amôn. Phản ứng này làm mất cation H⁺, tăng pH của môi trường nên rất thuận lợi cho sự phân hủy của urê tạo ra CO₂.



3. Sự rửa trôi photpho của phân khoáng đơn

Khi hàm lượng photpho đưa vào than bùn Tây Ninh tăng từ 4% lên 12%, lượng photpho bị thất thoát trong quá trình rửa trôi cũng tăng lên (bảng 3). Sau 6 giờ đầu tiên, các loại phân chứa 4%, 8% và 12% lân-Tây Ninh tương ứng bị cuốn mất 21%, 38% và 61% P₂O₅. Tuy nhiên sự mất dần giảm dần trong thời gian rửa tiếp theo và sau 72 giờ rửa trôi, tỷ lệ photpho còn lại trong phân lân Tây Ninh - 4P là 55%, 8P là 45% và 12P là 28,9% tương ứng với hàm lượng photpho 22,1 mg/g, 37,7 mg/g và 34,2 mg/g. Ta có thể nhận thấy, do mẫu TN - 12P có hàm lượng photpho tương đối cao, sự hấp phụ photpho đã đạt đến mức bão hoà nên phân photpho dư thừa

nhánh chóng bị rửa trôi. Lượng photpho của phân TN - 12P còn giữ được trong than bùn sau 72 giờ tương đương với loại phân Tây Ninh - 8P (bảng 2).

Khả năng lưu giữ lân của các phân khoáng

đơn trên nền than bùn Cà Mau kém hơn hẳn so với các phân khoáng đơn trên nền than bùn Tây Ninh. Chỉ sau 6 giờ đầu rửa trôi, hơn 49% lân của các mẫu phân khoáng đơn trên nền than bùn Cà Mau đã bị rửa trôi (bảng 3).

Bảng 3: Sự rửa trôi photpho của phân khoáng đơn trên nền than bùn Tây Ninh và Cà Mau

Lượng nước rửa, lit/g phân	Thời gian rửa, giờ	4P		8P		12P	
		P ₂ O ₅ bị hoà tan, %		P ₂ O ₅ bị hoà tan, %		P ₂ O ₅ bị hoà tan, %	
		Tây Ninh	Cà Mau	Tây Ninh	Cà Mau	Tây Ninh	Cà Mau
0	0	0	0	0	0	0	0
0,02	6	22,17	42,37	38,40	60,77	56,48	68,99
0,04	12	30,52	49,98	44,66	69,49	66,10	77,11
0,06	18	35,89	54,27	48,95	72,17	68,17	81,35
0,08	24	39,32	58,11	51,25	74,36	71,06	82,41
0,10	30	41,17	60,80	52,55	75,84	73,01	82,94
0,12	36	42,97	63,42	54,04	77,44	74,56	83,75
0,14	42	43,88	64,63	54,67	78,05	75,10	84,24
0,16	48	45,38	65,85	56,30	78,68	76,43	84,66
0,18	54	46,23	66,68	57,09	79,22	77,17	85,08
0,20	60	46,92	67,37	57,85	79,80	77,73	85,42
0,22	66	47,36	68,34	58,31	80,26	78,21	85,77
0,24	72	47,82	68,93	58,80	80,61	78,62	86,05

Sau 72 giờ rửa trôi lượng photpho còn lại trong bã phân CM - 4P là 6,7 mg/g, CM - 8P là 10,62 mg/g và CM - 12P là 14,34 mg/g, chỉ bằng ~1/3 lượng photpho trong bã phân than bùn Tây Ninh. Tuy một lượng lớn photpho đã bị rửa trôi khỏi phân than bùn Cà Mau nhưng so với DAP đối chứng, phân than bùn Cà Mau đã có khả năng lưu giữ lân tốt hơn. Sau 24 giờ, hơn 99% phân DAP đối chứng đã bị hoà tan và cuốn trôi; trong khi đó, tất cả các mẫu phân than bùn - lân đều còn khoảng 30 - 40% P₂O₅.

Cũng giống như các mẫu phân Tây Ninh - lân, hàm lượng photpho chứa trong tất cả các bã phân Cà Mau - lân cũng đều cao hơn dung lượng hấp phụ photpho của than bùn. Điều này được giải thích là do bản chất hoá học của chất khoáng chứa lân được đưa vào than bùn. KH₂PO₄ được sử dụng để khảo sát sự hấp phụ

photpho của than bùn, còn chất khoáng chứa lân trong phân than bùn là (NH₄)₂HPO₄. Khi (NH₄)₂HPO₄ phân ly tạo thành anion amon-phosphat:



Anion (NH₄)HPO₄⁻ có độ âm điện lớn hơn H₂PO₄⁻ nên liên kết giữa anion (NH₄)HPO₄⁻ với các cation trong than bùn sẽ bền vững hơn. Vì vậy, lân khó bị rửa trôi hơn, đồng thời hàm lượng lân còn lại trong bã cao hơn dung lượng hấp phụ. Dựa vào các kết quả thu được trong quá trình nghiên cứu sự rửa trôi photpho, ta có thể thấy, với tỉ lệ khoáng đưa vào 8%, phân than bùn có khả năng lưu giữ photpho tối ưu nhất. Khi lượng khoáng đưa vào tổng hợp phân quá cao, khả năng hấp phụ khoáng của than bùn bão hoà, lượng khoáng dư không được hấp phụ sẽ

nhau chóng bị tan và cuốn vào dòng chảy.

4. Sự rửa trôi kali của phân khoáng đơn

Nhìn chung, kali trong tất cả các mẫu phân trên nền than bùn Tây Ninh đều bị rửa trôi tương đối nhiều và nhanh. Sau 6 giờ đầu, lượng kali của phân than bùn Tây Ninh bị cuốn trôi từ 75 - 87% khi hàm lượng kali trong phân tăng từ 4 - 12% (bảng 4). Sau 72 giờ lượng kali còn lại

trong bã trong phân Tây Ninh là 2,8 - 3,1 mg/g (bảng 2). Như vậy, khả năng lưu giữ kali của than bùn Tây Ninh tương ứng với dung lượng hấp phụ kali của nó. Do hàm lượng axit humic của than bùn Tây Ninh thấp nên sự hấp phụ ion K^+ kém, mặt khác, sự tạo thành humat kali trong phân khoáng đơn chỉ là hấp phụ trao đổi ion nên kali dễ dàng bị rửa trôi.

Bảng 4: Sự rửa trôi kali của phân khoáng đơn trên nền than bùn Tây Ninh

Lượng nước rửa, lit/g phân	Thời gian rửa, giờ	4K		8K		12K	
		K ₂ O tan, %		K ₂ O tan, %		K ₂ O tan, %	
		Tây Ninh	Cà Mau	Tây Ninh	Cà Mau	Tây Ninh	Cà Mau
0	0	0	0	0	0	0	0
0,02	6	75,56	63,12	85,05	65,99	87,68	71,49
0,04	12	87,56	77,70	89,75	79,94	93,81	85,63
0,06	18	88,53	78,53	90,035	86,71	93,96	89,30
0,08	24	89,14	79,17	90,42	88,10	94,17	90,43
0,10	30	89,49	80,10	90,64	89,16	94,28	91,08
0,12	36	89,83	80,80	90,87	90,06	94,40	91,62
0,14	42	90,26	81,11	91,18	90,37	94,62	91,83
0,16	48	90,74	81,53	91,48	90,78	94,81	92,10
0,18	54	91,15	81,80	91,78	90,98	94,99	92,23
0,20	60	92,04	81,99	92,35	91,11	95,39	92,32
0,22	66	92,45	82,20	92,64	91,32	95,77	92,43
0,24	72	92,82	82,36	92,85	91,45	95,92	92,51

Mặc dù dung lượng hấp phụ kali của than bùn Cà Mau chỉ cao hơn than bùn Tây Ninh 1,68 lần nhưng sau 72 giờ bị rửa trôi phân than bùn CM- 4K còn giữ lại một lượng kali gấp 2,5 lần than bùn Tây Ninh và phân CM- 8K gấp 4,9 lần phân Tây Ninh tương ứng (bảng 2).

Khả năng lưu giữ kali của phân than bùn Cà Mau là nhờ vào các axit humic. Trong điều kiện bị ngâm nước, hệ keo axit humic trương nở, cản trở sự cuốn trôi của các ion K^+ bị phân ly ra từ phân. Tuy nhiên khi hàm lượng kali đưa vào than bùn Cà Mau vượt quá 8%, khả năng hấp phụ kali của than bùn bão hoà và kali thừa dễ dàng bị nước rửa cuốn trôi. Chính vì vậy hàm lượng kali trong bã thải của phân CM - 12K chỉ còn 14,4 mg/g trong khi lượng kali của bã phân CM - 8K là 15,1 mg/g.

IV - KẾT LUẬN

Sự hấp phụ nitơ và kali dưới dạng NH_4^+ và K^+ của than bùn là sự trao đổi các cation NH_4^+ , K^+ với cation H^+ của than bùn. Than bùn Cà Mau có khả năng hấp phụ nitơ 8,8 mg/g và kali 5,4 mg/g, cao hơn dung lượng hấp phụ nitơ 6,5 mg/g và kali 3,3 mg/g của than bùn Tây Ninh, do hàm lượng axit humic của than bùn Cà Mau cao gấp 1,7 lần than bùn Tây Ninh.

Dung lượng photpho hấp phụ trên than bùn là kết quả của trao đổi anion $H_2PO_4^-$ với các nhóm OH^- và hấp phụ vật lý. Dung lượng hấp phụ photpho của than bùn Tây Ninh là 15,5 mg/g, cao gấp 6 lần dung lượng hấp phụ photpho của than bùn Cà Mau do than bùn Tây Ninh có thành phần vô cơ nhiều hơn và bề mặt

riêng lớn gấp 6 lần than bùn Cà Mau.

Than bùn đã làm giảm tốc độ rửa trôi của các khoáng N, P, K. Khả năng lưu giữ khoáng đạm, lân và kali của các phân khoáng đơn đạt hiệu quả nhất khi tỉ lệ khoáng là 8%. Cùng với vai trò của các liên kết hóa học giữa than bùn với các anion $(\text{NH}_4)\text{HPO}_4^-$ và HPO_4^{2-} , hệ keo axit humic đã góp phần cản trở khoáng photpho bị cuốn trôi, kéo dài thời gian nhả khoáng.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Võ Đình Ngô, Nguyễn Siêu Nhân, Trần Mạnh Trí, Than bùn ở Nam Việt Nam và sử dụng than bùn trong nông nghiệp, Nxb. Nông Nghiệp Tp. HCM (1997).
2. Nguyễn Thanh Hồng, Trần Mạnh Trí. Tập san khoa học và công nghệ chuyên đề sử dụng than bùn trong nông nghiệp 4 (1990).
3. H. G. A. Kauthoven, G. R. A. Terlingen, E. J. Tijisma. United States Patent 6139597 (2000).
4. J. Nakonieczny. Poland Patent PL 181547B1 (2001).
5. Kaisa Heikkinen, Raimo Ihme, Esko Lakso. Applied Geochemistry, Vol. 10, 207 - 214 (1995).
6. Mohamad Yani, Mitsuyo Hirai and Kakoto Shoda. Journal of Fermentation and Bioengineering, Vol. 85(5), 502 - 506 (1998).