



(12) **BẢN MÔ TẢ GIẢI PHÁP HỮU ÍCH THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN
GIẢI PHÁP HỮU ÍCH**

(19) **Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)**
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ



(51)⁷ **C05G 3/00, C05F 9/00, C05B 11/16**

(13) **Y**

(21) 2-2018-00263

(22) 04.08.2016

(67) 1-2016-02888

(45) 25.12.2018 369

(43) 25.11.2016 344

(76) 1. **VŨ THỊ THU HÀ (VN)**

Phòng Thí nghiệm Trọng điểm Công nghệ lọc, hóa dầu - Số 2 Phạm Ngũ Lão, quận Hoàn Kiếm, thành phố Hà Nội

2. **CAO THỊ THÚY (VN)**

Phòng Thí nghiệm Trọng điểm Công nghệ lọc, hóa dầu - Số 2 Phạm Ngũ Lão, quận Hoàn Kiếm, thành phố Hà Nội

3. **ÂU THỊ HÀNG (VN)**

Phòng Thí nghiệm Trọng điểm Công nghệ lọc, hóa dầu - Số 2 Phạm Ngũ Lão, quận Hoàn Kiếm, thành phố Hà Nội

4. **NGUYỄN MINH ĐĂNG (VN)**

Phòng Thí nghiệm Trọng điểm Công nghệ lọc, hóa dầu - Số 2 Phạm Ngũ Lão, quận Hoàn Kiếm, thành phố Hà Nội

(54) **PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT DUNG DỊCH PHÂN BÓN NANO ĐA DINH
DƯỠNG TỪ TRO TRẤU**

(57) Giải pháp hữu ích đề cập đến phương pháp sản xuất dung dịch phân bón nano đa dinh dưỡng từ tro trấu bao gồm các bước:

(i) nung tro trấu ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 500 đến 700°C trong không khí thu được tro trấu trắng chứa silic oxit ở dạng vô định hình với hàm lượng lớn hơn 98% khối lượng;

(ii) xử lý tro trấu trắng thu được ở bước (i) bằng dung dịch KOH, lọc bỏ cặn rắn, thu được dung dịch chiết chứa silic đậm đặc, pha loãng dung dịch chiết với nước để thu được dung dịch chứa silic có nồng độ 1,5%;

(iii) điều chỉnh độ pH của dung dịch chứa Si có nồng độ 1,5% thu được ở bước (ii) đến độ pH không lớn hơn 2,0 bằng dung dịch axit H₃PO₄, khuấy đều để thu được dung dịch nano sol silixic;

(iv) bổ sung bazơ chứa nitơ vào dung dịch nano sol silixic thu được ở bước (iii) kết hợp khuấy mạnh để thu được dung dịch có độ pH ổn định nằm trong khoảng từ 3,0 đến 4,5; và

(v) bổ sung thêm một lượng thích hợp KOH và/hoặc H₃PO₄ và/hoặc bazơ chứa nitơ vào dung dịch thu được ở bước (iv) để thu được dung dịch phân bón nano đa dinh dưỡng chứa các thành phần dinh dưỡng bao gồm N, P, K và Si với tỉ lệ mong muốn.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Giải pháp hữu ích đề cập đến phương pháp sản xuất phân bón nano đa dinh dưỡng từ tro trấu và dung dịch phân bón thu được theo phương pháp này. Cụ thể là, giải pháp hữu ích đề cập đến dung dịch phân bón nano chứa các thành phần dinh dưỡng bao gồm nitơ, phospho, kali, silic và phương pháp sản xuất dung dịch phân bón này từ tro trấu. Ngoài ra, giải pháp hữu ích cũng đề cập đến việc tận dụng tối đa nguồn tro trấu và các tác nhân phản ứng cho sản xuất dung dịch phân bón nano đa dinh dưỡng, bằng quy trình khép kín, không phát thải.

Tình trạng kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Việc sản xuất và sử dụng phân bón dạng lỏng có thành phần tương tự với phân bón khô tiêu chuẩn đã được biết đến từ lâu và ngày càng trở nên phổ biến trong nông nghiệp. Phân bón dạng lỏng là một hệ phân tán dạng huyền phù và/hoặc dung dịch trong suốt của các thành phần dinh dưỡng trong dung môi, chủ yếu là nước. Sử dụng phân bón ở dạng lỏng giúp nâng cao đáng kể hiệu quả hấp thu dinh dưỡng của cây trồng so với phân bón khô. Ngoài ra, sử dụng phân bón dạng lỏng giúp đơn giản hóa quá trình áp dụng trên cây trồng, đồng thời loại bỏ được những vấn đề như phân ly và đóng rắn thường gặp phải trong bảo quản phân bón khô.

Hệ phân bón dạng lỏng, dưới dạng huyền phù hoặc dung dịch hoặc hỗn hợp huyền phù và dung dịch, chứa các thành phần dinh dưỡng trong dung môi, chủ yếu là nước, được sản xuất theo phương pháp ướt, đi từ các hóa chất cơ bản, đã được đề cập đến trong nhiều tài liệu, ví dụ, US 8110017B2, US 4081266A, US 4375980A, US 4066432A, US 2919183A, US 3640698A. Trong các tài liệu này, thành phần dinh dưỡng được quan tâm là các nguyên tố đa lượng N, P, K và/hoặc hỗn hợp của các nguyên tố vi lượng; silic ở dạng hợp chất chỉ có vai trò là tác nhân bền hóa hay phân tán các thành phần dinh dưỡng

trong huyền phù/dung dịch phân bón.

Silic không phải là dưỡng chất thiết yếu của cây, nhưng lại cần thiết cho sự phát triển của cây trồng. Silic được xếp vào nhóm nguyên tố dinh dưỡng trung lượng. Silic tham gia vào việc cấu tạo tế bào, giúp tạo ra vách tế bào dày, cứng chắc. Cây được cung cấp silic trở nên cứng cáp và khỏe mạnh hơn. Nhờ đó, cây trồng lớn nhanh hơn, năng suất cao hơn. Ngoài ra, silic góp phần chống lại sự xâm nhiễm của nấm và vi khuẩn đối với cây trồng. Khi được bổ sung dưới dạng dung dịch phân bón lá, silic giúp giảm sự bốc hơi nước thông qua khí khổng nên giúp cây chống nóng và chống hạn tốt hơn. Dựa vào nhu cầu sử dụng và sự hấp thu của lúa, mía, dứa, có thể xếp silic vào nhóm dinh dưỡng đa lượng. Phân bón silic có thể được bón xuống đất ở dạng rắn hoặc bón qua lá, qua thân ở dạng dung dịch trong nước.

Silic là nguyên tố phổ biến trong vỏ trái đất, chiếm khoảng 28% khối lượng vỏ trái đất, nhưng hầu hết tồn tại ở dạng khoáng silicat và nhôm silicat mà cây trồng không hấp thu được. Trong dung dịch đất, silic tồn tại chủ yếu ở dạng axit silixic (H_4SiO_4), là dạng cây trồng có thể hấp thu dễ dàng. Nồng độ của silic trong dung dịch đất khác nhau theo không gian và thời gian, phụ thuộc vào từng loại đất và các yếu tố ngoại cảnh. Ở môi trường bình thường, nồng độ của axit silixic nằm trong khoảng từ 0,1 đến 0,6 mM.

Phân bón silic có thể là dạng dung dịch của axit silixic trong nước hoặc muối silicat kim loại (A. Egrinya Eneji, S. Inanaga, S. Muranaka, J. Li, T. Hattori, P. An, W. Tsuji, “Growth and Nutrient Use in Four Grasses Under Drought Stress as Mediated by Silicon Fertilizers”, *Journal of Plant Nutrition*, 2008, 31, 355-365). Trong đó axit silixic là nguồn silic duy nhất mà cây trồng có thể hấp thu, còn phân bón ở dạng muối silicat kim loại thì được chuyển hóa dần thành axit silixic dưới tác dụng của axit H_2CO_3 và axit hữu cơ trong đất.

Nhiều nghiên cứu gần đây cho thấy, silic có thể được thu hồi từ các nguồn phụ phẩm hoặc phế phẩm nông nghiệp như vỏ trấu, tro trấu. Chẳng hạn, WO 2004/073600A2; WO 2015/186045A2; Van Hai Le, Chi Nhan Ha Thuc,

Huy Ha Thuc, “Synthesis of silic oxitnanoparticles from Vietnamese rice husk by sol-gel method”, *Nanoscale Research Letters*, 2013, 8:58; Sheng Cui, Shuwen Yu, Ben-lan Lin, Xiao-dong Shenab, Danming Gu, “Preparation of SiO₂ aerogel from rice husk ash”, *RSC Adv* 2015, 5, 65818-65826; US 6958232 B2; Ana Maria de Sousa, Leila Visconte, Claudia Mansur, Cristina Furtado, “Silic oxitsol obtained from rice husk ash”, *Chemistry & Chemical Technology*, 2009, 3, 312 - 326. Vỏ trấu và tro trấu chứa một lượng lớn silic. Việc tách silic từ vỏ trấu hoặc tro trấu có thể được tiến hành theo nhiều quy trình khác nhau, ví dụ:

- Nung trấu hoặc tro trấu ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 500 đến 700°C, để thu được tro trấu trắng, chứa hàm lượng SiO₂ cao ở dạng vô định hình;
- Xử lý bằng kiềm để thu được dung dịch Na₂SiO₃;
- Xử lý bằng kiềm rồi axit hóa để thu được sol silica (sol silic oxit);
- Xử lý bằng kiềm rồi axit hóa, sấy nung ở điều kiện thích hợp để thu gel khí SiO₂, v.v..

Việc sản xuất phân bón silic từ vỏ trấu và tro trấu cũng được đề xuất trong nhiều tài liệu, ở dạng bột hay phân bón khô (US 6254656B1), hoặc dạng dung dịch chứa silic (US 2011/0265534 A1; US 2015/0121979 A1). Theo tài liệu US 2011/0265534 A1, dung dịch phân bón trên cơ sở dịch chiết giàu silic oxit được điều chế theo một quy trình gồm ba bước đi từ vỏ trấu: (i) xử lý vỏ trấu bằng dung dịch kiềm để thu được dịch chiết; (ii) axit hóa dịch chiết thu được ở bước (i) bằng dung dịch HCl, H₂SO₄, lọc tách phần dịch lọc và kết tủa để thu lấy kết tủa silic oxit; (iii) hòa tan kết tủa silic oxit thu được ở bước (ii) trong kiềm để thu được dung dịch chứa silic làm phân bón cho cây trồng.

Từ các nghiên cứu trên có thể thấy rằng, việc chiết silic từ trấu và tro trấu đã được thực hiện bằng nhiều phương pháp khác nhau và đã được ứng dụng làm dinh dưỡng cho cây trồng. Tuy nhiên, phương pháp thu nhận silic từ trấu làm dinh dưỡng cho cây trồng đều gồm nhiều giai đoạn: giai đoạn hòa tan silic trong kiềm để thu được dịch chiết chứa silic; giai đoạn kết tủa silic trong dịch chiết bằng các dung dịch axit thông dụng như HCl và H₂SO₄ để thu được kết

tủa tinh khiết của silic oxit; và giai đoạn hòa tan lại kết tủa silic oxit trong dung dịch kiềm để thu được dung dịch chứa silic, làm phân bón cho cây trồng. Hơn nữa, các nghiên cứu này mới chỉ đề cập đến phân bón đơn dinh dưỡng của silic thu hồi từ trấu và tro trấu. Khi được sử dụng làm phân bón lá hoặc ngâm hạt giống, cần phải phối trộn phân bón đơn dinh dưỡng của silic với các phân bón đa lượng khác chứa N, P, K. Mặt khác, dịch lọc thu được sau khi tách kết tủa silic oxit có độ axit thấp, gây ô nhiễm khi thải ra môi trường.

Bản chất kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Mục đích của giải pháp hữu ích là đề xuất dung dịch phân bón nano chứa các thành phần dinh dưỡng bao gồm nitơ, phospho, kali và silic và phương pháp sản xuất dung dịch phân bón này từ tro trấu, bằng một quy trình khép kín, không phát thải nhờ việc tận dụng tối đa nguồn silic trong nguyên liệu tro trấu và các nguyên tố dinh dưỡng khác từ các tác nhân kiềm và axit trong quá trình sản xuất, cho phép thu được phân bón đa dinh dưỡng dưới dạng dung dịch ổn định, làm phân bón dinh dưỡng cho cây trồng.

Để đạt được mục đích trên, giải pháp hữu ích đề xuất phương pháp sản xuất dung dịch phân bón nano đa dinh dưỡng từ tro trấu bao gồm các bước:

(i) nung tro trấu ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 500 đến 700°C trong không khí để loại bỏ hoàn toàn các hợp chất của cacbon, thu được tro trấu trắng chứa silic oxit ở dạng vô định hình với hàm lượng lớn hơn 98% khối lượng;

(ii) xử lý tro trấu trắng thu được ở bước (i) bằng dung dịch KOH, lọc bỏ cặn rắn, thu được dung dịch chiết chứa silic đậm đặc, pha loãng dung dịch chiết với nước để thu được dung dịch chứa silic có nồng độ 1,5%;

(iii) điều chỉnh độ pH của dung dịch chứa Si có nồng độ 1,5% thu được ở bước (ii) đến độ pH không lớn hơn 2,0 bằng dung dịch axit H_3PO_4 , khuấy đều để thu được dung dịch nano sol silixic;

(iv) bổ sung bazơ chứa nitơ vào dung dịch nano sol silixic thu được ở bước (iii) kết hợp khuấy mạnh để thu được dung dịch có độ pH ổn định nằm

trong khoảng từ 3,0 đến 4,5; và

(v) bổ sung thêm một lượng thích hợp KOH và/hoặc H_3PO_4 và/hoặc bazơ chứa nitơ vào dung dịch thu được ở bước (iv) để thu được dung dịch phân bón nano đa dinh dưỡng chứa các thành phần dinh dưỡng bao gồm N, P, K và Si với tỉ lệ mong muốn (trong đó thành phần P, K được tính quy đổi tương ứng thành P_2O_5 và K_2O).

Trong bước (iii), dung dịch axit H_3PO_4 vừa có vai trò là tác nhân axit hóa dung dịch kali silicat để chuyển silic từ dạng muối polysilicat sang dạng có hoạt tính sinh học là axit silixic (H_4SiO_4) hoặc ion $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$, vừa có vai trò ổn định độ pH cho dung dịch phân bón sau điều chế, do sự tạo thành của các muối KH_2PO_4 và K_2HPO_4 , nhờ đó hạn chế được sự kết tụ các hạt sol silixic, nên dung dịch phân bón nano đa dinh dưỡng bền trong thời gian dài.

Theo một khía cạnh khác, giải pháp hữu ích cũng đề xuất dung dịch phân bón nano đa dinh dưỡng từ tro trấu thu được theo phương pháp nêu trên là dung dịch chứa các thành phần dinh dưỡng bao gồm N, P, K và Si trong dung môi nước, trong đó Si tồn tại ở dạng sol của axit silixic (H_4SiO_4) hoặc ion $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$, chưa bị polyme hóa, trong đó các sol silixic phân tán trong dung dịch phân bón với kích thước nhỏ hơn 100 nm.

Phương pháp sản xuất dung dịch phân bón từ tro trấu theo giải pháp hữu ích cho phép sản xuất dung dịch phân bón chứa các thành phần dinh dưỡng bao gồm N, P, K và Si, bằng cách áp dụng nguyên tắc “hiệu quả nguyên tử” trong quá trình sản xuất và quá trình sử dụng sản phẩm. “Hiệu quả nguyên tử” trong quá trình sản xuất được thể hiện ở việc sử dụng tác nhân hòa tan silic từ tro trấu là hợp chất của kali và tác nhân axit hóa là hợp chất của phospho, kết hợp chất điều chỉnh độ pH là hợp chất của nitơ, là các nguyên tố đa lượng, cần thiết cho cây trồng, nhằm lược bớt công đoạn kết tủa silic và tách silic ra khỏi dung dịch kiềm ở bước axit hóa. Nhờ đó, đơn giản hóa quá trình sản xuất, nâng cao hiệu suất sản xuất và đồng thời không có nước thải ở bước axit hóa thải ra môi trường.

“Hiệu quả nguyên tử” trong quá trình sử dụng sản phẩm được thể hiện ở việc dung dịch phân bón nano đa dinh dưỡng chứa các chất dinh dưỡng ở dạng tan, hoặc ở dạng nano sol có kích thước nhỏ hơn 100 nm, là các dạng mà cây trồng dễ hấp thu, dẫn đến hiệu quả hấp thu các chất dinh dưỡng từ loại phân bón này của cây trồng được tăng cường hơn so với các phân bón khác ở dạng khô hoặc dung dịch hoặc huyền phù cùng loại.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Hình 1 là ảnh được chụp qua kính hiển vi điện tử quét (Scanning Electron Microscope - SEM) của các sol axit silixic kích thước nanomet thu được theo giải pháp hữu ích.

Mô tả chi tiết giải pháp hữu ích

Thuật ngữ “dung dịch phân bón nano” được sử dụng trong giải pháp hữu ích này là hỗn hợp đẳng hướng, trong suốt, bền nhiệt động, gồm pha nước, các chất tan và các hạt sol có kích thước nhỏ hơn 100 nm.

Thuật ngữ “tro trấu” được sử dụng trong giải pháp hữu ích này là tro trấu thu được từ quá trình đốt trấu, chứa hàm lượng silic oxit lớn hơn 40% khối lượng.

Thuật ngữ “tro trấu trắng” được sử dụng trong giải pháp hữu ích này là tro trấu thu được ở bước nung tro trấu, có hàm lượng silic oxit lớn hơn 98% khối lượng.

Thuật ngữ “dịch chiết silic đậm đặc” được sử dụng trong giải pháp hữu ích này là dung dịch kali silicat thu được từ quá trình xử lý tro trấu trắng bằng dung dịch KOH sau khi tách riêng phần bã chiết.

Thuật ngữ “bazơ chứa nito” được sử dụng trong giải pháp hữu ích này bao gồm các loại bazơ chứa nito như amoniac, ure, amin, aminoamin, v.v., được sử dụng ở dạng đậm đặc hoặc pha loãng với nước.

Phương pháp sản xuất dung dịch phân bón nano đa dinh dưỡng từ tro trấu theo giải pháp hữu ích bao gồm các bước sau:

(i) nung tro trấu ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 500 đến 700°C trong không khí để loại bỏ hoàn toàn các hợp chất của cacbon, thu được tro trấu trắng chứa silic oxit ở dạng vô định hình với hàm lượng lớn hơn 98% khối lượng;

(ii) xử lý tro trấu trắng thu được ở bước (i) bằng dung dịch KOH, lọc bỏ cặn rắn, thu được dung dịch chiết chứa silic đậm đặc, pha loãng dung dịch chiết với nước để thu được dung dịch chứa silic có nồng độ 1,5%;

(iii) điều chỉnh độ pH của dung dịch chứa Si có nồng độ 1,5% thu được ở bước (ii) đến pH không lớn hơn 2,0 bằng dung dịch axit H_3PO_4 , khuấy đều để thu được dung dịch nano sol silixic;

(iv) bổ sung bazơ chứa nitơ vào dung dịch nano sol silixic thu được ở bước (iii) kết hợp khuấy mạnh để thu được dung dịch có độ pH ổn định nằm trong khoảng từ 3,0 đến 4,5;

(v) bổ sung thêm một lượng thích hợp KOH và/hoặc H_3PO_4 và/hoặc bazơ chứa nitơ vào dung dịch thu được ở bước (iv) để thu được dung dịch phân bón nano đa dinh dưỡng chứa các thành phần dinh dưỡng bao gồm N, P, K và Si với tỉ lệ mong muốn.

Trong bước (i), nhiệt độ nung thích hợp nằm trong khoảng từ 500 đến 700°C, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 600 đến 700°C để thu được tro trấu trắng có hàm lượng silic oxit lớn hơn 98%. Nếu nhiệt độ nung thấp hơn 500°C, quá trình than hóa cacbon chưa triệt để dẫn đến tro trấu trắng thu được chứa tạp chất cacbon. Nếu nhiệt độ nung cao hơn 700°C, gây tốn kém về nhiệt lượng, trong khi đó tro trấu trắng thu được có chất lượng tương đương với tro trấu trắng khi nung ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 500 đến 700°C.

Trong bước (ii), nồng độ của KOH trong nước tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1,0M đến 4,0M, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1,5M đến 3,0M. Nếu nồng độ KOH lớn hơn 4,0M, dung dịch silic đậm đặc thu được có độ nhớt cao và tính kiềm cao, gây khó khăn cho quá trình vận chuyển. Nếu nồng độ KOH quá thấp, quá trình hòa tan silic quá chậm và không hiệu quả.

Trong bước (iii), độ pH của dung dịch tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1,8 đến 2,0. Nếu độ pH lớn hơn 2,0, các nano sol axit silixic sẽ tồn tại cân bằng sớm với các ion $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$, các ion này dễ dàng bị polyme hóa ở bước tiếp theo tạo thành các polysilicat, là dạng cây trồng không hấp thu trực tiếp được, làm tiêu hao silic có hoạt tính sinh học. Nếu độ pH nhỏ hơn 1,8, quá trình tạo sol axit silixic của silic xảy ra chưa triệt để, dung dịch thu được vẫn chứa dạng silic ban đầu, không có hoạt tính sinh học.

Tốt hơn là, trong bước (iv), bổ sung bazơ chứa nitơ để thu được dung dịch đậm phosphat nấc 2 có độ pH nằm trong khoảng từ 3,0 đến 4,5, tốt hơn là nằm trong khoảng 3,5 đến 4,0 nhằm đảm bảo dung dịch thu được có độ ổn định tốt và trong suốt. Nếu độ pH lớn hơn 4,5, khả năng ngưng tụ của các nano sol axit silixic thành các polyme $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ trở nên dễ dàng hơn, dung dịch phân bón nano không bền, bị đục dần sau 7 ngày bảo quản ở điều kiện thường. Thời gian để ổn định các sol trong dung dịch đậm là 2 giờ.

Các sol axit silixic kích thước nanomet thu được theo giải pháp hữu ích có ảnh SEM như được thể hiện trên Hình 1.

Dung dịch phân bón nano đa dinh dưỡng từ tro trấu thu được theo phương pháp của giải pháp hữu ích là dung dịch chứa các thành phần dinh dưỡng bao gồm N, P, K và Si trong dung môi nước, trong đó Si tồn tại ở dạng sol của axit silixic (H_4SiO_4) hoặc ion $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$, chưa bị polyme hóa, trong đó các sol silixic phân tán trong dung dịch phân bón với kích thước nhỏ hơn 100 nm.

Để đảm bảo dung dịch phân bón nano có chất lượng ổn định, thích hợp làm dinh dưỡng cho cây trồng, hàm lượng thích hợp của Si trong dung dịch phân bón nano nằm trong khoảng 0,5 đến 1,0% khối lượng. Ở các nồng độ lớn hơn 1,0% khối lượng của Si, dung dịch phân bón nano thu được không bền, dễ bị tách pha do kết tụ của các hạt sol silixic. Ngoài ra, hàm lượng các chất dinh dưỡng N, P, K cũng được bổ sung vào sao cho hàm lượng các chất dinh dưỡng N, P, K (quy đổi theo N, P_2O_5 , K_2O) trong dung dịch phân bón nằm trong

khoảng từ 1,5 đến 12% khối lượng nhằm đảm bảo phát huy được hiệu quả của tất cả các thành phần dinh dưỡng trong dung dịch phân bón cho cây trồng và không gây cháy lá khi phun lên cây ở liều lượng thông dụng.

Đề cây trồng hấp thu dễ dàng, tốt hơn là kích thước của hạt sol nhỏ hơn 100 nm, tốt hơn nữa là nhỏ hơn 70 nm.

Axit H_3PO_4 được sử dụng trong giải pháp hữu ích này có thể là dạng dung dịch đậm đặc (85% khối lượng H_3PO_4 trong nước) hoặc được pha loãng ở nồng độ thấp hơn.

Phương pháp theo giải pháp hữu ích có thể áp dụng cho nguyên liệu tro trấu chứa hàm lượng silic oxit lớn hơn 98% khối lượng thu được từ quá trình đốt trấu. Tro trấu này có thể được sử dụng trực tiếp như tro trấu trắng mà không cần qua bước xử lý nhiệt tro trấu ở nhiệt độ từ 500 đến 700°C.

Phương pháp theo giải pháp hữu ích có thể áp dụng cho nguyên liệu chứa silic bất kỳ, như vỏ trấu, tro trấu, hoặc bất kỳ một loại sinh khối nào chứa silic sinh học.

Ví dụ thực hiện giải pháp hữu ích

Giải pháp hữu ích sẽ được hiểu một cách rõ hơn từ các ví dụ dưới đây.

Ví dụ 1

10 gam tro trấu chứa 65% khối lượng silic oxit được nung ở 550°C trong 2 giờ thu được 6,6 gam tro trấu trắng chứa 98,5% khối lượng silic oxit vô định hình. Cho 6,6 gam tro trấu trắng vừa thu được vào cốc thủy tinh chứa 200 ml dung dịch KOH 2,0M. Khuấy hỗn hợp ở tốc độ 150 vòng/phút ở 100°C trong 1 giờ thu được 202 ml dung dịch chứa silic với hàm lượng 1,5% khối lượng. Cho từ từ hỗn hợp trên vào 245 ml dung dịch H_3PO_4 10,5%, khuấy đều trong 2 giờ, độ pH được giữ ổn định ở độ pH bằng 2. Bổ sung tiếp 150 ml dung dịch ure nồng độ 25% vào dung dịch trên để đạt độ pH bằng 4, khuấy tiếp dung dịch trong 1 giờ đến khi thu được dung dịch trong suốt. Bổ sung thêm 10 ml dung dịch NH_3 7,5% vào dung dịch trên, khuấy thêm 30 phút. Hệ dung dịch phân

bón thu được có thể tích 607 ml chứa các hạt sol silic có kích thước nằm trong khoảng từ 40 đến 95 nm, ký hiệu là SP1. Sản phẩm SP1 này chứa các thành phần N-P₂O₅-K₂O-Si có tỷ lệ lần lượt là 4-3-3-0,5 (% khối lượng).

Pha loãng sản phẩm SP1 với tỷ lệ 1 ml trong 1 lít nước để thu được dung dịch phân bón. Thóc giống được ngâm trong nước trong 24 giờ, vớt ra để ráo nước. Tiến hành phun dung dịch phân bón lên thóc giống với tỷ lệ phun 10 lít dung dịch phân bón cho 20 kg thóc giống, sau đó ủ tiếp 24 giờ. Kết quả thu được là hạt nảy mầm 100%. Thóc giống này được đem đi gieo mạ. Phun dung dịch phân bón sau 5-7 ngày gieo mạ, cây mạ thu được đều mập khỏe, lá dày, đẻ nhánh nhanh và đồng đều. Hơn nữa, rễ mạ rất nhiều và dài hơn hẳn so với mẫu đối chứng chỉ phun nước.

Ví dụ 2

120 gam tro trấu chứa 70% khối lượng silic oxit được nung ở 550°C trong 2 giờ thu được 85,5 gam tro trấu trắng chứa 98,2% khối lượng silic oxit vô định hình. Cho 85,5 gam tro trấu trắng vừa thu được vào cốc thủy tinh chứa 1,65 lít dung dịch KOH 3M. Khuấy hỗn hợp ở tốc độ 150 vòng/phút, ở 100°C, trong 1 giờ thu được 1,66 lít dung dịch silic đậm đặc. Pha loãng dung dịch silic đậm đặc này với 1 lít nước để thu được 2,66 lít dung dịch chứa 1,5% khối lượng silic. Cho từ từ hỗn hợp trên vào 2,0 lít dung dịch H₃PO₄ nồng độ 20%, khuấy trong 2 giờ, độ pH được giữ ổn định ở độ pH bằng 2. Bổ sung tiếp 3,03 ml dung dịch ure nồng độ 22% vào dung dịch trên để đạt độ pH bằng 4, khuấy tiếp dung dịch trong 1 giờ đến khi thu được dung dịch trong suốt. Bổ sung thêm 200 ml dung dịch axit H₃PO₄ 20%, 50 ml dung dịch KOH 3M, 40 ml dung dịch NH₃ 25% vào dung dịch trên, khuấy thêm 30 phút. Hệ dung dịch phân bón thu được có thể tích 7,98 lít chứa các hạt sol silic có kích thước nằm trong khoảng từ 30 đến 90 nm, ký hiệu là SP2. Sản phẩm SP2 này chứa các thành phần N-P₂O₅-K₂O-Si có tỷ lệ lần lượt là 4-4-3-0,5 (% khối lượng).

Pha loãng sản phẩm SP2 với tỷ lệ 0,5 lít trong 500 lít nước để thu được dung dịch phân bón để phun lên 1 hecta lúa, phun làm 3 đợt: sau cấy 7-10 ngày, sau

cây 20 ngày (5-7 ngày phun 1 lần) và khi lúa bắt đầu làm đòng. Kết quả là, năng suất tăng 20%, số hạt chắc/bông tăng 10% so với đối chứng không phun phân bón này.

Ví dụ 3

20 gam tro trấu chứa 55% khối lượng silic oxit được nung ở 550°C trong 2 giờ thu được 11,2 gam tro trấu trắng chứa 98,2% khối lượng silic oxit vô định hình. Cho 11,2 gam tro trấu trắng vừa thu được vào cốc thủy tinh chứa 133 ml dung dịch KOH 1,5M. Khuấy hỗn hợp ở tốc độ 150 vòng/phút, ở 100°C, trong 1 giờ thu được 135 ml dung dịch silic đậm đặc. Pha loãng dung dịch silic đậm đặc này với 205 ml nước để thu được 340 ml dung dịch chứa 1,5% khối lượng silic. Cho từ từ hỗn hợp trên vào 92 ml dung dịch H_3PO_4 30%, khuấy trong 2 giờ, độ pH được giữ ổn định ở độ pH bằng 2. Bổ sung tiếp 70 ml dung dịch ure nồng độ 60% vào dung dịch trên để đạt độ pH bằng 4,5, khuấy tiếp dung dịch trong 1 giờ đến khi thu được dung dịch trong suốt. Bổ sung thêm 5 ml dung dịch KOH 1,5M và 10 ml dung dịch NH_3 1M vào dung dịch trên, khuấy thêm 30 phút. Hệ dung dịch phân bón thu được có thể tích 510 ml chứa các hạt sol silic có kích thước nằm trong khoảng từ 40 đến 90 nm, ký hiệu là SP3. Sản phẩm SP3 này chứa các thành phần N- P_2O_5 - K_2O -Si có tỷ lệ lần lượt là 4-4-2-1 (% khối lượng).

Ví dụ 4

10 gam tro trấu chứa 64% khối lượng silic oxit được nung ở 550°C trong 2 giờ thu được 6,5 gam tro trấu trắng chứa 98,5% khối lượng silic oxit vô định hình. Cho 6,5 gam tro trấu trắng vừa thu được vào cốc thủy tinh chứa 192 ml dung dịch KOH 4M. Khuấy hỗn hợp ở tốc độ 150 vòng/phút, ở 100°C, trong 1 giờ thu được 195 ml dung dịch chứa 1,5 % khối lượng silic. Cho từ từ hỗn hợp trên vào 30 ml dung dịch H_3PO_4 70%, khuấy trong 2 giờ, độ pH được giữ ổn định ở độ pH bằng 2. Bổ sung tiếp 380 ml dung dịch ure nồng độ 20% vào dung dịch trên để đạt độ pH bằng 3,0, khuấy tiếp dung dịch trong 1 giờ đến khi thu được dung dịch trong suốt.

Bổ sung thêm 50 ml dung dịch NH_3 1M vào dung dịch trên, khuấy thêm 30 phút. Hệ dung dịch phân bón thu được có thể tích 600 ml chứa các hạt sol silic có kích thước nằm trong khoảng từ 30 đến 80 nm, ký hiệu là SP4. Sản phẩm SP4 này chứa thành phần $\text{N-P}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O-Si}$ có tỷ lệ lần lượt là 6-4-6-0,5 (% khối lượng).

Ví dụ 5

50 gam tro trấu chứa 80% khối lượng silic oxit được nung ở 600°C trong 2 giờ thu được 40,2 gam tro trấu trắng chứa 99,5% khối lượng silic oxit vô định hình. Cho 40,2 gam tro trấu trắng vừa thu được vào cốc thủy tinh chứa 910 ml dung dịch KOH 2,5M. Khuấy hỗn hợp ở tốc độ 150 vòng/phút, ở 100°C , trong 1 giờ thu được 920 ml dung dịch silic đậm đặc. Pha loãng dung dịch silic đậm đặc này với 320 ml nước để thu được 1,24 lít dung dịch chứa 1,5% khối lượng silic. Cho từ từ hỗn hợp trên vào 0,69 lít dung dịch H_3PO_4 30%, khuấy trong 2 giờ, độ pH được giữ ổn định ở độ pH bằng 2. Bổ sung tiếp 1,8 lít dung dịch ure nồng độ 17,5% vào dung dịch trên để đạt độ pH bằng 3,5, khuấy tiếp dung dịch trong 1 giờ đến khi thu được dung dịch trong suốt. Bổ sung thêm 52 ml dung dịch KOH 2,5M, 20 ml dung dịch NH_3 20% vào dung dịch trên, khuấy thêm 30 phút. Hệ dung dịch phân bón thu được có thể tích 3,73 lít chứa các hạt sol silic có kích thước nằm trong khoảng từ 20 đến 50 nm, ký hiệu là SP5. Sản phẩm SP5 này chứa thành phần $\text{N-P}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O-Si}$ có tỷ lệ lần lượt là 4-4-3-0,5 (% khối lượng).

Pha loãng sản phẩm SP5 này với tỷ lệ 0,5 lít trong 500 lít nước để thu dung dịch phân bón để phun lên 1 hecta lúa, phun làm 3 đợt: sau cấy 7-10 ngày, sau cấy 20 ngày (5-7 ngày phun 1 lần) và khi lúa bắt đầu làm đòng. Kết quả là, năng suất tăng 30%, số hạt chắc/bông tăng 17% so với đối chứng không phun dung dịch phân bón này.

Ví dụ 6

Cho 8 gam tro trấu trắng chứa 99% khối lượng silic oxit (bỏ qua bước nung) vào cốc thủy tinh chứa 240 ml dung dịch KOH 3,0M. Khuấy hỗn hợp ở

tốc độ 150 vòng/phút, ở 100°C, trong 1 giờ thu được 240 ml dung dịch silic đậm đặc. Bổ sung thêm 10 ml nước vào dung dịch silic đậm đặc này để thu được 250 ml dung dịch chứa 1,5% khối lượng silic. Cho từ từ hỗn hợp trên vào 200 ml dung dịch H_3PO_4 20%, khuấy trong 2 giờ, độ pH được giữ ổn định ở độ pH bằng 1,8. Bổ sung tiếp 260 ml dung dịch ure nồng độ 12% vào dung dịch trên để đạt độ pH bằng 3,0, khuấy tiếp dung dịch trong 1 giờ đến khi thu được dung dịch trong suốt. Bổ sung thêm 18 ml dung dịch KOH 3,0M vào dung dịch trên, khuấy thêm 30 phút. Hệ dung dịch phân bón thu được có thể tích 730 ml chứa các hạt sol silic có kích thước nằm trong khoảng từ 40 đến 80 nm, ký hiệu là SP6. Sản phẩm SP6 này chứa thành phần N- P_2O_5 - K_2O -Si có tỷ lệ lần lượt là 2-4-5-0,5 (% khối lượng).

Hiệu quả đạt được của giải pháp hữu ích

Qua các ví dụ được minh họa ở trên, thấy rằng phương pháp theo giải pháp hữu ích cho phép sản xuất được dung dịch phân bón nano đa dinh dưỡng từ tro trấu chứa các thành phần dinh dưỡng bao gồm N, P, K và Si, có hiệu quả cao và tương thích sinh học với cây trồng. Dung dịch phân bón nano đa dinh dưỡng có thể được sản xuất bằng một quy trình khép kín đi từ tro trấu, trên cơ sở tận dụng tối đa các tác nhân phản ứng làm các chất dinh dưỡng chính, nhờ đó, giảm chi phí sản xuất và giảm phát thải chất thải ra môi trường.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp sản xuất dung dịch phân bón nano đa dinh dưỡng từ tro trấu bao gồm các bước:

(i) nung tro trấu ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 500 đến 700°C trong không khí để loại bỏ hoàn toàn các hợp chất của cacbon, thu được tro trấu trắng chứa silic oxit ở dạng vô định hình với hàm lượng lớn hơn 98% khối lượng;

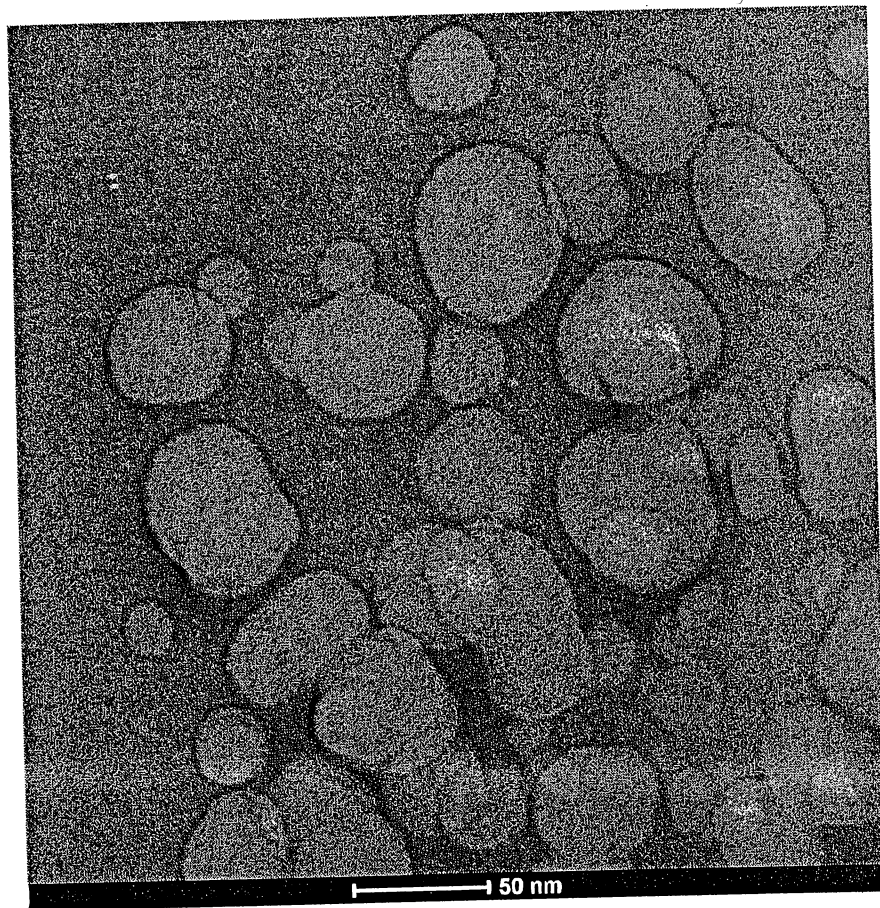
(ii) xử lý tro trấu trắng thu được ở bước (i) bằng dung dịch KOH, lọc bỏ cặn rắn, thu được dung dịch chiết chứa silic đậm đặc, pha loãng dung dịch chiết với nước để thu được dung dịch chứa silic có nồng độ 1,5%;

(iii) điều chỉnh độ pH của dung dịch chứa Si có nồng độ 1,5% thu được ở bước (ii) đến độ pH không lớn hơn 2,0 bằng dung dịch axit H_3PO_4 , khuấy đều để thu được dung dịch nano sol silixic;

(iv) bổ sung bazơ chứa nitơ vào dung dịch nano sol silixic thu được ở bước (iii) kết hợp khuấy mạnh để thu được dung dịch có độ pH ổn định nằm trong khoảng từ 3,0 đến 4,5; và

(v) bổ sung thêm một lượng thích hợp KOH và/hoặc H_3PO_4 và/hoặc bazơ chứa nitơ vào dung dịch thu được ở bước (iv) để thu được dung dịch phân bón nano đa dinh dưỡng chứa các thành phần dinh dưỡng bao gồm N, P, K và Si với tỉ lệ mong muốn.

2. Phương pháp sản xuất dung dịch phân bón nano đa dinh dưỡng theo điểm 1, trong đó bazơ chứa nitơ là bazơ được chọn từ nhóm bao gồm amoniac, ure, amin, aminoamin.



Hình 1