



(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**

(11)



2-0003393

(51) **C05G 3/00**
2022.01

(13) **Y**

(21) 2-2023-00217

(22) 03/08/2020

(67) 1-2020-04463

(45) 25/12/2023 429

(43) 25/05/2021 398

(73) Trường Đại học Khoa học Tự Nhiên - Đại học Quốc gia Hà Nội (VN)
334 Nguyễn Trãi, Quận Thanh Xuân, Thành Phố Hà Nội

(72) Nguyễn Minh Việt (VN); Nguyễn Thị Nhâm (VN); Nguyễn Văn Nội (VN).

(54) QUY TRÌNH CHẾ TẠO PHÂN BÓN NHẢ CHẬM TỪ THAN SINH HỌC

(57) Sáng chế đề cập đến quy trình tổng hợp phân bón nhả chậm từ than sinh học có nguồn gốc từ vỏ trấu, trong đó quy trình bao gồm các bước: a) Xử lý nguyên liệu vỏ trấu; b) Phối trộn nguyên vật liệu vỏ trấu với các nguyên tố đa lượng và vi lượng; c) Chế tạo than sinh học biến tính; và d) Chế tạo phân bón nhả chậm từ than sinh học biến tính.

Quy trình theo sáng chế có khả năng chế tạo phân bón nhả chậm có năng suất 500 kg phân bón/tấn vỏ trấu khô, thành phần của phân bón nhả chậm được xác định bao gồm tỷ lệ theo khối lượng C: N : P : K : Ca : O: Si = 45 : 9 : 6,5 : 8,5 : 2,5 : 10: 18,5. Khả năng nhả thải của phân bón trong môi trường pH = 6,5 chỉ ra hàm lượng N, P, K đã nhả thải 5 - 10% sau 7 ngày và sau 60 ngày thì hàm lượng N, P, K còn lại > 40% so với hàm lượng ban đầu.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế thuộc lĩnh vực công nghệ xanh, môi trường và nông nghiệp thông minh trong đó tổng hợp và biến tính than sinh học từ phụ phẩm nông nghiệp thành sản phẩm hữu ích. Cụ thể là sáng chế đề cập đến quy trình chế tạo phân bón nhả chậm từ than sinh học có nguồn gốc từ các loại phụ phẩm nông nghiệp.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Hiện nay, hiệu quả sử dụng phân bón ở Việt Nam và các nước trên thế giới là rất thấp (khoảng 30 - 50%), phần còn lại bị mất mát do nhiều nguyên nhân như do sự bay hơi của amoniac, quá trình rửa trôi... Điều này làm tăng chi phí, giảm hiệu quả kinh tế và gây ô nhiễm cho môi trường đặc biệt là môi trường nước. Nguồn nước ô nhiễm đã gây ra những ảnh hưởng tiêu cực cả trực tiếp và gián tiếp tới sức khỏe con người, sinh vật, đồng thời cũng gây ảnh hưởng bất lợi đến các quá trình sản xuất.

Gần đây đã có một số nghiên cứu về phân bón nhả chậm. Phân bón nhả chậm được tổng hợp từ các loại phân tan truyền thống với lớp vỏ bọc là các chất ít tan trong nước hoặc không tan trong nước, và bị phân hủy bởi các tác nhân sinh học, hóa học hay vật lý. Lớp vỏ này đóng vai trò là lớp bảo vệ và điều khiển quá trình thấm nước vì thế kiểm soát được tốc độ nhả thải các chất dinh dưỡng của phân bón. Tuy nhiên, hầu hết các loại phân bón nhả chậm được nghiên cứu ở Việt Nam kể trên đều có những hạn chế như: thời gian nhả chậm của phân còn ngắn chưa đáp ứng được với những cây trồng các nhau và chưa kiểm soát được thời gian nhả chậm, hơn nữa việc sử dụng

phân bón nhả có vỏ bọc polyme trong sản xuất nông nghiệp còn rất hạn chế do giá thành của phân bón nhả chậm nhập khẩu còn cao, gây chi phí lớn trong sản xuất. Hiện nay, tất cả các nghiên cứu hiện nay đều tổng hợp các loại phân bón nhả chậm trên nền các loại phân có sẵn trong khi đó vai trò than sinh học lại chưa được quan tâm đến nhiều. Than sinh học có tác dụng làm tăng độ phì nhiêu của đất, ảnh hưởng tốt đến sự sinh trưởng, phát triển của cây trồng. Than sinh học không những cải thiện hàm lượng dinh dưỡng dễ tiêu mà còn tăng cả khả năng giữ dinh dưỡng và nước trong đất do các yếu tố này được hấp thụ vào trong các khe hở của than sinh học. Than sinh học có khả năng làm tăng năng suất cây trồng đáng kể trên đất đang trong ở tình trạng nghèo dinh dưỡng, giúp ngăn chặn dòng chảy và thất thoát phân bón, cho phép sử dụng phân bón ít hơn và giảm bớt ô nhiễm môi trường xung quanh mà vẫn giữ được độ ẩm, giúp cây qua được các thời kỳ hạn hán dễ dàng hơn. Than sinh học còn có khả năng làm giảm sự bay hơi amoniac, bởi vì nó làm giảm amoni có trong dung dịch đất và làm tăng pH của đất, cả hai điều kiện giúp không hình thành amoniac và bay hơi. Ngoài ra, than sinh học được cho là có khả năng xúc tác khử oxit nitơ (khí gây hiệu ứng nhà kính) thành khí nitơ. Quan trọng nhất, nó bổ sung dưỡng chất cho đất duy trì độ phì nhiêu, làm tăng tỷ lệ nitrat hóa ở đất rừng tự nhiên. Vì vậy, cần có giải pháp để chế tạo ra các loại phân bón nhả chậm có nguồn gốc từ than sinh học vừa cung cấp đủ dinh dưỡng cho cây trồng trong một thời gian dài, vừa thân thiện với môi trường.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Vì các lý do nêu trên, mục đích của sáng chế đề cập đến quy trình chế tạo phân bón nhả chậm từ than sinh học. Cụ thể, quy trình theo sáng chế gồm các bước:

- a) Vỏ trấu ban đầu, sơ chế bằng cách làm sạch, phơi khô tự nhiên, rồi nghiền nhỏ và lọc qua hệ thống sàng để thu được kích thước đồng nhất (1,2 – 1,8 mm); Sau đó vỏ trấu được cho vào sấy ở 105°C trong vòng 24 giờ;
- b) Tiến hành trộn đều vỏ trấu với các nguyên tố đa lượng và vi lượng theo tỷ lệ: 200 g vỏ trấu, 37,5 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 55 g KH_2PO_4 và 12,8 g CaSO_4 sẽ cho tỷ lệ vỏ trấu: N : P : K : Ca = 80 : 7 : 5 : 6,5 : 1,5 theo khối lượng;
- c) Hỗn hợp ở bước b) được đưa vào lò nung yếm khí, hỗn hợp được từ từ gia nhiệt với tốc độ 5°C/phút cho đến nhiệt độ 450°C và được giữ ở nhiệt độ này trong vòng 60 phút để chuyển hoàn toàn hỗn hợp thành than sinh học; Sau khi phản ứng kết thúc, làm nguội đến nhiệt độ phòng trong thời gian 6 giờ;
- d) Trộn đều theo tỷ lệ 100 g than sinh học biến tính ở bước c) với 1 L dung dịch natri alginate (0,1% khối lượng/thể tích) đến khi thu được dung dịch đồng nhất;
- e) Nhỏ từ từ hỗn hợp ở bước d) vào dung dịch CaCl_2 (2% khối lượng/thể tích) và tiến hành tạo viên với các kích thước khác nhau;
- f) Tách lấy hạt sau 24 giờ và sấy khô thu được phân bón nhả chậm có tỷ lệ thành phần theo khối lượng C: N : P : K : Ca : O: Si = 45 : 9 : 6,5 : 8,5 : 2,5 : 10: 18,5.

Mô tả vắn tắt hình vẽ

Hình 1. Quy trình chế tạo phân bón nhả chậm từ than sinh học

Hình 2. Ảnh SEM và phổ EDX của phân bón nhả chậm

Hình 3. Phổ FTIR của phân bón nhả chậm

Hình 4. Đồ thị đường hấp phụ đẳng nhiệt BET của N₂ trên vật liệu phân bón nhả chậm

Mô tả chi tiết sáng chế

Sau đây, sáng chế được mô tả chi tiết với các phương án thực hiện cụ thể, tuy nhiên các phương án này chỉ nhằm mục đích minh họa bản chất của sáng chế chứ không nhằm mục đích giới hạn phạm vi yêu cầu bảo hộ của sáng chế.

Theo sáng chế, phân bón nhả chậm là sản phẩm của quá trình bọc than sinh học biến tính từ phụ phẩm nông nghiệp với chất kết dính. Tùy theo tỷ lệ chất kết dính và quá trình nhỏ giọt khác nhau mà phân bón nhả chậm có thành phần và kích thước viên khác nhau.

Sáng chế đề xuất quy trình chế tạo phân bón nhả chậm, trong đó quy trình này bao gồm các bước: a) Xử lý nguyên liệu; b) Phối trộn nguyên vật liệu; c) Chế tạo than sinh học biến tính; d-e) Chế tạo phân bón nhả chậm từ than sinh học biến tính.

Trong bước xử lý nguyên liệu, vỏ trấu được thu gom, nghiền nhỏ và lọc qua hệ thống sàng nhằm mục đích thu được vật liệu thô có kích thước đồng nhất nhằm tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình chế tạo than sinh học ở sau.

Trong bước phối trộn nguyên liệu, sau khi thu được vỏ trấu, các tác giả đã nghiên cứu và phát hiện ra rằng tỷ lệ phối trộn của vỏ trấu: N : P : K : Ca = 80 : 7 : 5 : 6,5 : 1,5 theo khối lượng cho ra than sinh học biến tính có thành phần tối ưu. Với tỷ lệ này các nguyên tố đa lượng và vi lượng sẽ được phân bố đều trên bề mặt của than sinh học, tạo thuận lợi cho quá trình nhả thải các chất dinh dưỡng khi được sử dụng.

Trong bước chế tạo than sinh học biến tính từ nguyên liệu đã phối trộn ban đầu, các tác giả đã nghiên cứu và chỉ ra rằng điều kiện tối ưu để chế tạo

than sinh học biến tính là nung các hỗn hợp nguyên vật liệu ở 450°C và 60 phút với tốc độ gia nhiệt là 5°C/phút. Ở điều kiện này, than sinh học biến tính có các tính chất lý, hóa với thành phần các nguyên tố đa lượng và vi lượng là tối ưu.

Trong bước chế tạo phân bón nhả chậm từ than sinh học biến tính thì tỷ lệ của các chất kết dính được nghiên cứu và lựa chọn nhằm thu được phân bón nhả chậm có thành phần N, P, K, Ca là tối ưu > 18% khối lượng của phân bón nhả chậm.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ. Quy trình sản xuất 100g phân bón nhả chậm từ than sinh học

Vỏ trấu được thu gom, nghiền nhỏ rồi lọc qua hệ thống sàng nhằm mục đích thu được vật liệu thô có kích thước đồng nhất 1,2 – 1,8 mm và được đem sấy ở 105°C trong 24 giờ nhằm chế tạo than sinh học có tính chất tốt nhất.

Sau khi thu được vỏ trấu có kích thước 1,2 – 1,8 mm, 200 g vỏ trấu được trộn đều với 37,5 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 55 g KH_2PO_4 và 12,8 g CaSO_4 sẽ cho tỷ lệ vỏ trấu: N : P : K : Ca = 80 : 7 : 5 : 6,5 : 1,5 trong 24 giờ.

Sau khi đã trộn đều, hỗn hợp được đưa vào lò nung yếm khí. Khí N_2 được sử dụng để loại bỏ hết O_2 trong lò nung. Sau khi đã thổi khí N_2 trong vòng 30 phút, hỗn hợp được từ từ gia nhiệt với tốc độ 5°C/phút cho đến nhiệt độ 450°C và được giữ ở nhiệt độ này trong vòng 60 phút để chuyển hoàn toàn hỗn hợp thành than sinh học. Sau khi phản ứng kết thúc, làm nguội đến nhiệt độ phòng trong thời gian 6 giờ. Tiếp đó pha loãng hỗn hợp sau phản ứng vào nước cất theo tỉ lệ thể tích 1:10. Quá trình rửa sản phẩm được thực hiện nhiều lần bằng thiết bị quay ly tâm cho đến khi pH = 7. Sản phẩm than sinh học sau khi rửa thu được 97 g dạng bột màu đen.

Thêm từ từ 97 g than sinh học thu được ở trên vào 1 L dung dịch natri alginate (0,1% khối lượng/thể tích) và tăng tốc độ khuấy lên 400 vòng/phút đến khi thu được dung dịch đồng nhất. Sau đó, nhỏ từ từ hỗn hợp trên vào dung dịch 1 L dung dịch CaCl_2 (2% khối lượng/thể tích) bằng micropipette 1000 mL để thu được các viên tròn có kích thước 2 mm. Các hạt được để lắng trong dung dịch trong vòng 24 giờ trước khi được mang đi sấy khô. Sản phẩm thu được là 100 g phân bón nhả chậm có tỷ lệ C : N : P : K : Ca : O : Si = 45 : 9 : 6,5 : 8,5 : 2,5 : 10 : 18,5

Ảnh SEM của vật liệu phân bón nhả chậm trên Hình 2a cho thấy các hạt có nhiều lỗ xốp với kích thước lỗ vào khoảng 50 μm với các nguyên tố N, P, K nằm trên bề mặt và trong các lỗ xốp của mẫu phân bón nhả chậm. Biểu đồ EDX của mẫu phân bón nhả chậm (Hình 2b) cho thấy vật liệu chứa 3 nguyên tố chính là C, O và Si với 73,59% về khối lượng cùng với các nguyên tố đa lượng và vi lượng như N, P, K, Ca chiếm 26,41% về khối lượng. Tỷ lệ phần trăm các nguyên tố thu được trong biểu đồ EDX cũng phù hợp với tỷ lệ các nguyên tố bổ sung trong quá trình tổng hợp. Điều này cho thấy vật liệu phân bón nhả chậm tổng hợp được có độ tinh khiết cao.

Phổ hồng ngoại FTIR của mẫu phân bón nhả chậm được chỉ ra trên hình 3 cũng cho thấy sự xuất hiện các vạch phổ liên kết tương ứng với dao động liên kết của nhóm N-H (3421 cm^{-1}), C=O (1640 cm^{-1}), P-O (1415 cm^{-1}), Si-O (1080 cm^{-1}), và nhóm các dao động của K-O (785 cm^{-1}). Vì các liên kết này đặc trưng cho cấu trúc mạch thẳng có sự xuất hiện của nhóm carbonyl và nhóm photphat,... Cấu trúc này hoàn toàn phù hợp với giả thiết về thành phần có trong than sinh học từ vỏ trấu.

Theo phương pháp BET diện tích bề mặt riêng của vật liệu phân bón nhả chậm là $143,5\text{ m}^2/\text{g}$, theo Langmuir là $180\text{ m}^2/\text{g}$. Diện tích bề mặt riêng

của vật liệu khá lớn dẫn đến vật liệu có khả năng lưu giữ các chất dinh dưỡng rất tốt.

Mẫu phân bón nhả chậm được nghiên cứu để đánh giá khả năng nhả thải trong môi trường nước có pH = 6,5. Kết quả nhả thải của mẫu phân bón nhả chậm thu được chỉ ra hàm lượng N, P, K đã nhả thải 5 - 10% sau 7 ngày và sau 60 ngày thì hàm lượng N, P, K còn lại > 40% so với hàm lượng ban đầu.

Bảng 1. Hàm lượng của các nguyên tố có trong phân bón nhả chậm

Nguyên tố	Hàm lượng (%)						
	0 ngày	3 ngày	7 ngày	15 ngày	30 ngày	45 ngày	60 ngày
C	45	52,3	54,7	58,3	62,6	66,1	69
N	9	8,2	7,4	6,7	5,4	4,5	3,9
P	6,5	6,2	5,8	5,1	4,2	3,6	3
K	8,5	8,1	7,5	6,3	5,4	4,6	4,1
Ca	2,5	2,4	2,3	2,2	2,1	2	1,8
O	10	9,7	9,5	9,2	8,9	8,6	8,3
Si	18,5	13,1	12,8	12,2	11,4	10,6	9,9

Hiệu quả đạt được của sáng chế

Quy trình chế tạo phân bón nhả chậm từ than sinh học có nguồn gốc từ vỏ trấu theo sáng chế có khả năng xử lý được lượng lớn vỏ trấu dư thừa từ các quá trình nông nghiệp tại Việt Nam giúp giải quyết được vấn đề ô nhiễm và tạo ra sản phẩm có ích. Bên cạnh đó, sản phẩm phân bón nhả chậm chứa các nguyên tố đa lượng và vi lượng như: N, P, K, Ca, Si có tỷ lệ C: N : P : K : Ca : O: Si = 45 : 9 : 6,5 : 8,5 : 2,5 : 10: 18,5 và khả năng nhả thải N, P, K: 5 - 10% sau 7 ngày và sau 60 ngày thì hàm lượng N, P, K còn lại > 40% so với hàm lượng ban đầu. Ngoài ra, việc sử dụng nhiệt phân chậm trong môi trường yếm khí kết hợp với biến tính, quy trình theo sáng chế có khả

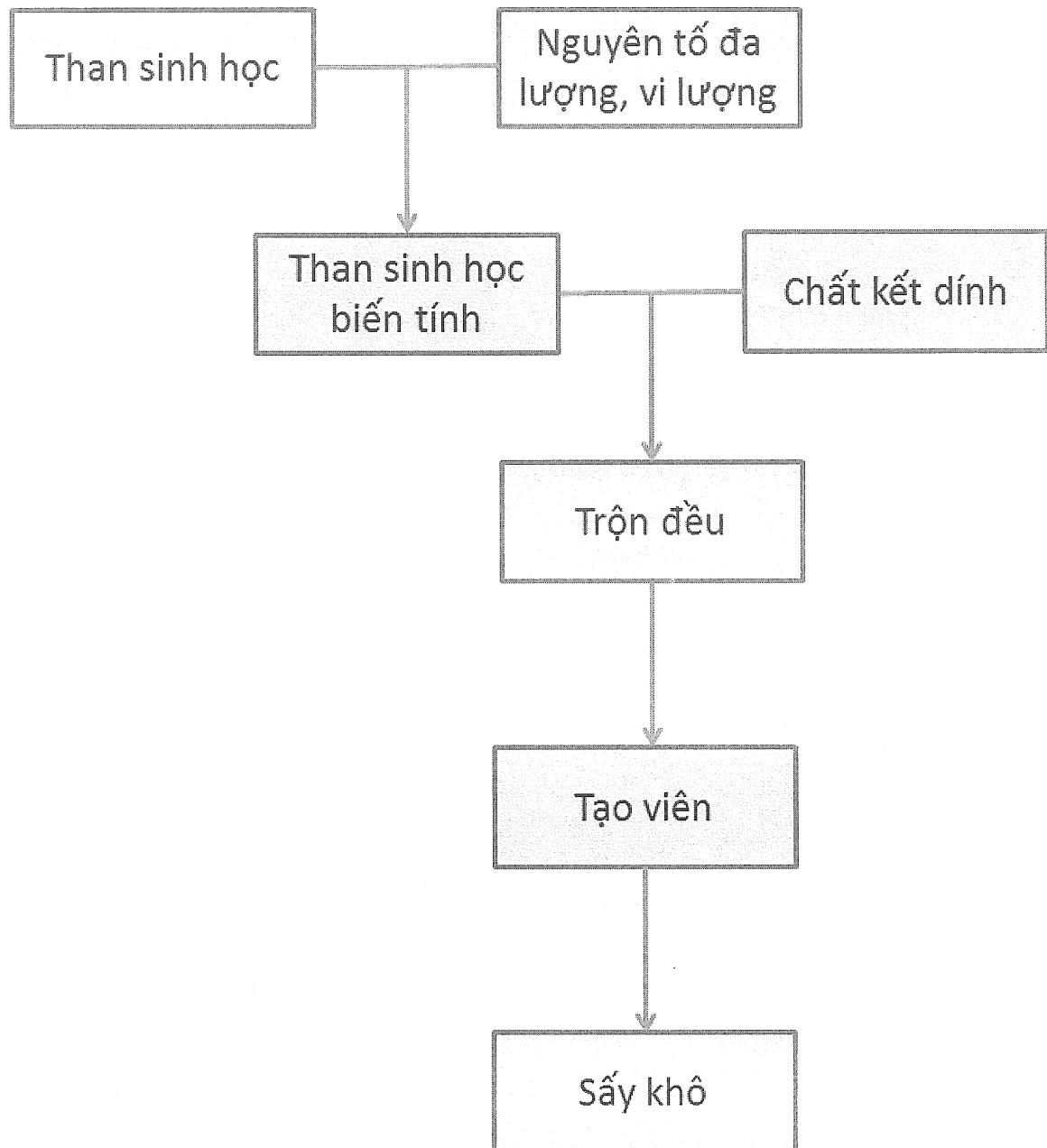
năng rút ngắn thời gian tổng hợp phân bón nhà chậm và tăng hiệu quả nhà thải.

Quy trình tồn hợp phân bón nhà chậm từ than sinh học có nguồn gốc từ vỏ trấu theo sáng chế đơn giản, góp phần giảm thiểu giảm thiểu ô nhiễm môi trường và phát thải các khí gây hiệu ứng nhà kính tạo môi trường xử lý xanh sạch.

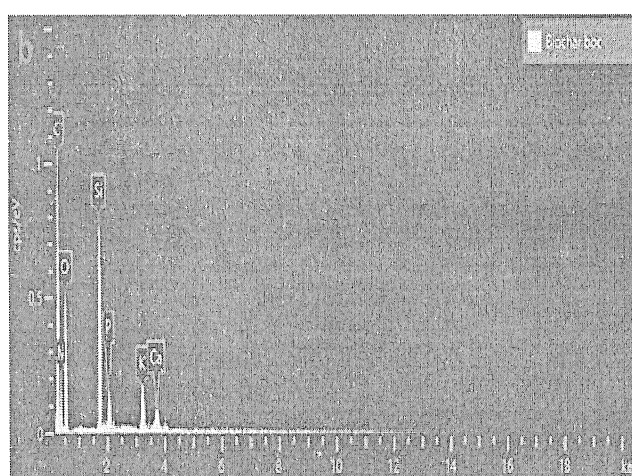
YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình chế tạo phân bón nhả chậm từ than sinh học, trong đó quy trình này bao gồm các bước:

- a) Vỏ trấu ban đầu, sơ chế bằng cách làm sạch, phơi khô tự nhiên, rồi nghiền nhỏ và lọc qua hệ thống sàng để thu được kích thước đồng nhất (1,2 – 1,8 mm); Sau đó vỏ trấu được cho vào sấy ở 105°C trong vòng 24 giờ;
- b) Tiến hành trộn đều vỏ trấu với các nguyên tố đa lượng và vi lượng theo tỷ lệ: 200 g vỏ trấu, 37,5 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 55 g KH_2PO_4 và 12,8 g CaSO_4 sẽ cho tỷ lệ vỏ trấu: N : P : K : Ca = 80 : 7 : 5 : 6,5 : 1,5 theo khối lượng;
- c) Hỗn hợp ở bước b) được đưa vào lò nung yếm khí, hỗn hợp được từ từ gia nhiệt với tốc độ 5°C/phút cho đến nhiệt độ 450°C và được giữ ở nhiệt độ này trong vòng 60 phút để chuyển hoàn toàn hỗn hợp thành than sinh học; Sau khi phản ứng kết thúc, làm nguội đến nhiệt độ phòng trong thời gian 6 giờ;
- d) Trộn đều theo tỷ lệ 100 g than sinh học biến tính ở bước c) với 1 L dung dịch natri alginate (0,1% khối lượng/thể tích) đến khi thu được dung dịch đồng nhất;
- e) Nhỏ từ từ hỗn hợp ở bước d) vào dung dịch CaCl_2 (2% khối lượng/thể tích) và tiến hành tạo viên với các kích thước khác nhau;
- f) Tách lấy hạt sau 24 giờ và sấy khô thu được phân bón nhả chậm có tỷ lệ thành phần theo khối lượng C: N : P : K : Ca : O: Si = 45 : 9 : 6,5 : 8,5 : 2,5 : 10: 18,5.

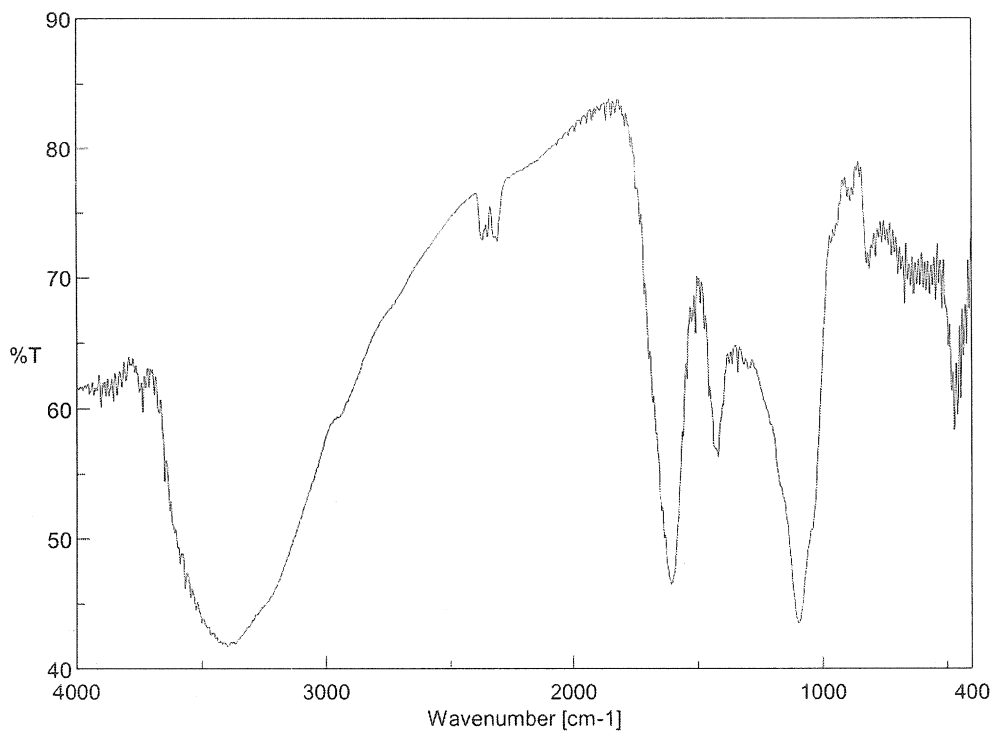


Hình 1. Quy trình chế tạo phân bón nhả chậm từ than sinh học

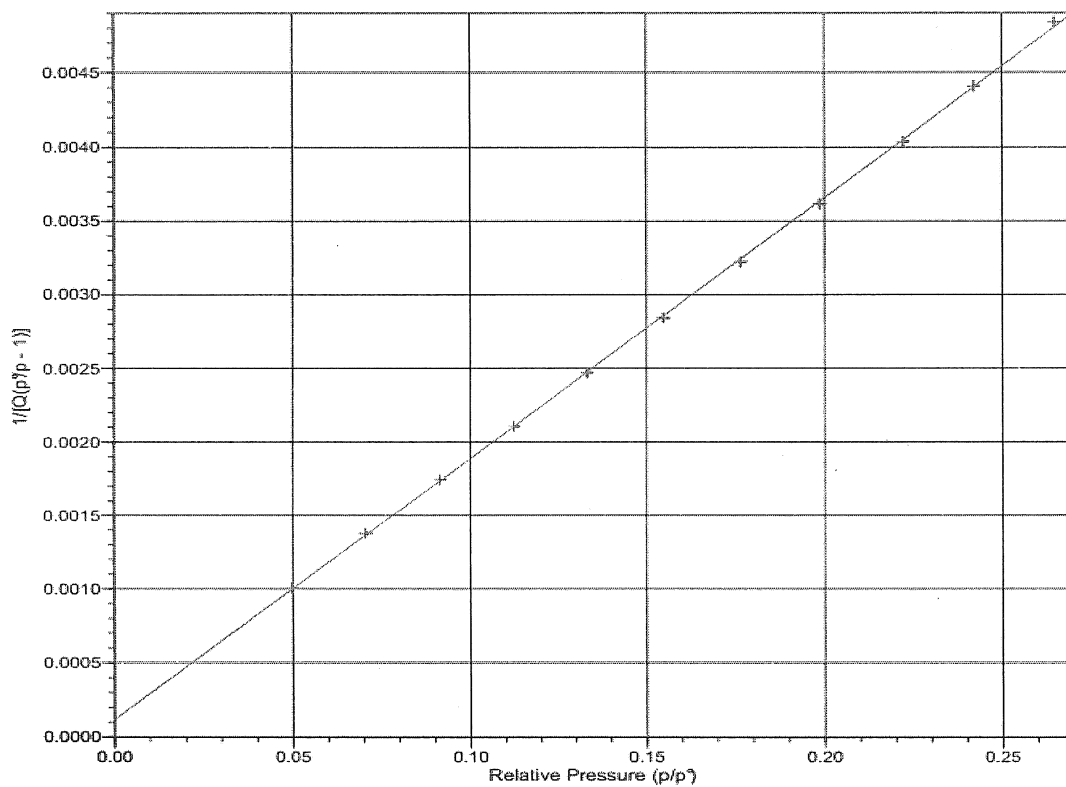


Biochar boc			
Element	Line Type	Weight %	Weight % Signa
C	K series	45,33	1,94
N	K series	9,12	0,75
O	K series	10,17	1,24
Si	K series	18,09	1,35
P	K series	6,32	0,21
K	K series	8,42	0,16
Ca	K series	2,55	0,14
Total		100,00	

Hình 2. Ảnh SEM và phổ EDX của phân bón nhà chậm



Hình 3. Phổ FTIR của phenolic resin



Hình 4. Đồ thị đường hấp phụ đẳng nhiệt BET của N₂ trên vật liệu phenolic resin