

ĐÁNH GIÁ KHẢ NĂNG HẤP PHỤ AMMONIA LÊN ĐẤT XÁM ĐƯỢC BỔ SUNG THAN SINH HỌC CÓ NGUỒN GỐC TỪ RƠM RẠ

Nguyễn Văn Phương*, Võ Đình Long, Lê Thị Thùy Trang
Nguyễn Thị Phú Quý, Nguyễn Phương Uyên

Trường Đại học Công nghiệp TP. Hồ Chí Minh

*Email: nvphccb@gmail.com

Ngày nhận bài: 23/9/2019; Ngày chấp nhận đăng: 06/12/2019

TÓM TẮT

Than sinh học có khả năng cải thiện độ phì nhiêu cho đất đã nhận được sự quan tâm đáng kể trong phát triển nông nghiệp bền vững. Than sinh học ảnh hưởng đến sự thay đổi $N-NH_4^+$ trong đất đã được công nhận. Nghiên cứu khảo sát đặc tính của than sinh học có nguồn gốc từ rơm rạ được chế tạo ở các nhiệt độ khác nhau và khả năng hấp phụ đạm amoni của đất xám (Củ Chi, TP. HCM) được bổ sung than. Rơm rạ sau xử lý được nung ở các nhiệt độ 300, 450 và 600 °C với tốc độ gia nhiệt 10 °C/phút và thời gian tiếp xúc là 2 giờ. Đất (mẫu đối chứng) và đất bổ sung 5% than sinh học sau điều chế được cân bằng với dung dịch NH_4^+ ở các nồng độ khác nhau. Các tính chất hóa lý của đất (pH, % OC, hàm lượng NH_4^+ , độ ẩm) và than (hiệu suất thu hồi, OC, pH, pH_{pzc} , số nhóm H^+ , OH^-) đã được phân tích. Kết quả cũng cho thấy việc bổ sung than sinh học lên đất xám làm giảm khả năng hấp phụ NH_4^+ và than sinh học được sản xuất ở nhiệt độ thấp thì giảm ít hơn. Các quá trình hấp phụ NH_4^+ tuân theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir (R^2 khoảng 0,90-0,97) và Freundlich (R^2 khoảng 0,94-0,98), cụ thể, dung lượng hấp phụ NH_4^+ tối đa lên đất (mẫu đối chứng) và đất có bổ sung 5% than nung ở 300, 450 °C lần lượt là 8,87; 2,96 và 2,71 mg/g. Do đó, cần kiểm soát lượng phân bón đạm amoni khi kết hợp với than sinh học, tránh bón thừa gây ô nhiễm môi trường và gây ngộ độc cho cây trồng. Kết quả nghiên cứu đã cho thấy vai trò của than sinh học trong việc điều chỉnh tính ổn định của ammonia trong các hệ thống sản xuất nông nghiệp.

Từ khóa: Đạm NH_4^+ , hấp phụ, rơm rạ, than sinh học.

1. GIỚI THIỆU

Đạm amoni (NH_4^+) là nguồn chính cung cấp dinh dưỡng N cho đất. NH_4^+ trong từng loại đất thay đổi khác nhau do pH, thành phần khoáng và chất hữu cơ [1]. Với đất có điện tích dương khi $pH < pH_{pzc}$ (pH tại điểm có điện tích bằng 0) thì có thể hấp phụ NH_4^+ từ phân bón và việc hấp phụ NH_4^+ sẽ phụ thuộc vào sự trao đổi các ion dương trên bề mặt và lượng NH_4^+ trong dung dịch [2, 3].

Than sinh học là sản phẩm được sản xuất từ các phụ phẩm nông nghiệp bằng phương pháp nhiệt phân trong điều kiện yếm khí ở nhiệt độ > 300 °C. Nguyên liệu thô để điều chế than sinh học rất phong phú, về cơ bản, bất kỳ dạng vật liệu hữu cơ nào cũng có thể bị nhiệt phân. Nguyên liệu thô phổ biến cho than sinh học, chủ yếu bao gồm rơm, lúa mì, rơm ngô, dăm gỗ, vỏ hạt dưa, vỏ đậu phộng, trấu, phân gia súc và gia cầm, chất thải nhà bếp, bùn thải, vỏ trái cây [3, 4]. Rơm là sản phẩm phụ trong nông nghiệp lúa nước, riêng đối với Việt Nam, theo báo cáo của Bộ Nông nghiệp và Phát triển nông thôn, năm 2006, nước ta có khoảng 30 triệu tấn rơm rạ [5], sản phẩm phụ này thường được đốt, ủ sinh học. Tuy nhiên, việc này sẽ dẫn đến làm tăng lượng phát thải khí nhà kính lên đáng kể, gây nguy cơ nóng toàn cầu [6].

Hơn nữa, các thông số điều chế như: nhiệt độ, thời gian lưu và tốc độ gia nhiệt, nguồn gốc nguyên liệu, kích cỡ vật liệu cũng sẽ ảnh hưởng đến các tính chất hóa lý, hiệu suất thu hồi của than sinh học [7] và khả năng hấp phụ của NH_4^+ [6].

Tuy nhiên, báo cáo của Liang *et al.* cho rằng các loại than sinh học khác nhau có tác động khác nhau đến sự hấp phụ NH_4^+ và các cơ chế hấp phụ khác nhau [8]. Do đó, các nghiên cứu về ảnh hưởng nhiệt độ điều chế than sinh học có nguồn gốc từ rơm rạ, sản phẩm phụ trong sản xuất lúa ở huyện Củ Chi, TP. HCM lên các tính chất hóa lý, hiệu suất thu hồi của than sinh học và khả năng hấp phụ NH_4^+ khi ứng dụng cải tạo đất còn rất thiếu thông tin. Mục tiêu chính của nghiên cứu này là đánh giá hiệu quả chế tạo than sinh học từ rơm rạ ứng dụng hấp phụ NH_4^+ trong đất để nâng cao hiệu quả sử dụng đất xám.

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Phương pháp thu mẫu

Mẫu rơm được lấy trong tháng 12/2018, vừa thu hoạch ở một hộ trồng lúa ở huyện Củ Chi, Tp HCM ($10^{\circ}58'17,8''\text{N}$; $106^{\circ}34'29,8''\text{E}$), được làm khô sơ bộ, cắt nhỏ <5mm và sấy khô trong tủ sấy ở 60°C trong 24 giờ [9]. Đất được lấy tại xã Tân Thạnh Đông, huyện Củ Chi, Tp. HCM được lựa chọn từ khu vực trồng hoa màu, vị trí lấy là đất phi nông nghiệp, không bón phân trong thời gian dài. Độ sâu lấy mẫu từ 0-10 cm, khu vực lấy mẫu có đường kính 10m, lấy 5 mẫu ở 4 góc với tâm đường chéo và trộn lấy 1 mẫu tổng hợp. Mẫu đất sau khi lấy cần bảo quản trong túi nilon polyetylen. Sau đó được làm khô trong không khí, nghiền nhỏ và qua rây 2 mm bảo quản lạnh trong túi polyetylen dùng cho thí nghiệm và phân tích. Xác định dung trọng, tỷ trọng theo TCVN 6863:2001, pH và hóa học bề mặt (pH_{pzc}) theo Trần Thị Tú [10], cacbon hữu cơ (OC) của than và đất theo phương pháp Walkley Black [11], số nhóm H^+ và OH^- theo Cheung *et al.* [12], NH_4^+ được xác định theo TCVN 6179-1:1996.

2.2. Thiết kế thí nghiệm

2.2.1. Dụng cụ và hóa chất thí nghiệm

Các hóa chất sử dụng trong thí nghiệm là loại tinh khiết phân tích của Merck và Trung Quốc bao gồm: $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NaOH, HNO_3 , NaOH, H_2O_2 . Nồng độ dung dịch lưu trữ là NH_4^+ 1000 mg/L. Nước sử dụng là nước cất qua lọc bằng máy lọc nước siêu sạch Model: EASYpure II RF của Thermo Scientific - USA. Dụng cụ thí nghiệm phải được làm sạch trước khi sử dụng bằng cách đồ đầy axit nitric 1M trong ít nhất 24 giờ và sau đó xả sạch bằng nước khử khoáng [13].

2.2.2. Thiết kế thí nghiệm

Điều chế than mô phỏng theo nghiên cứu của Yoo *et al.*, khi đó rơm rạ sau xử lý được nung trong lò nung ở 3 nhiệt độ là 300, 450, 600 $^{\circ}\text{C}$. Tốc độ gia nhiệt được lập trình 10 $^{\circ}\text{C}/\text{phút}$ cho đến khi đạt được nhiệt độ mong muốn, lưu giữ trong 2 giờ và được làm nguội tự nhiên trong lò nung. Mẫu than sau khi điều chế được nghiền nhỏ qua rây 1 mm và lưu trữ trong túi polyetylen kín, bảo quản ở 4 $^{\circ}\text{C}$ [14]. Các mẫu than sinh học sau đó được sử dụng để xác định pH, pH_{pzc} , OC, số nhóm H^+/OH^- và sử dụng cho thí nghiệm khảo sát cân bằng.

Thí nghiệm đánh giá khả năng hấp phụ NH_4^+ trong đất bằng than sinh học thu được được tiến hành như sau: đặt 3,0 g mẫu đất (gồm mẫu đất không bổ sung than sinh học làm mẫu đối chứng và đất có bổ sung 5% than sinh học) vào 30 mL dung dịch CaCl_2 0,01 M có chứa 0 đến 200 mg NH_4^+/L [2]. Hai giọt chloroform đã được thêm vào các mẫu đất để ngăn chặn hoạt động của vi sinh vật [15]. pH dung dịch không điều chỉnh và giữ nguyên trong quá trình thí nghiệm, dao động khoảng 5,0-5,5. Tất cả các mẫu được lắc bằng máy lắc GFL 3005 với tốc

độ 300 vòng/phút ở nhiệt độ phòng trong 2 giờ (Thời gian đã được khảo sát là đủ để sự hấp phụ NH_4^+ đạt đến trạng thái cân bằng, được xác định bằng thí nghiệm sơ bộ). Sau lắng, mẫu được ly tâm (5000 vòng/phút) trong 10 phút và được lọc. Nồng độ NH_4^+ của dung dịch cân bằng sau đó được xác định theo TCVN 6179-1:1996.

2.3. Xử lý dữ liệu thí nghiệm

2.3.1. Tính toán kết quả

Tính toán hiệu suất thu hồi than:

$$\% \text{ hiệu suất thu hồi} = \frac{\text{khối lượng sau điều chế}}{\text{Khối lượng mẫu khô}} * 100 \quad (1)$$

Tính toán pH_{pzc} của than:

$$\Delta\text{pH} = (\text{pH}_f - \text{pH}_i) \quad (2)$$

Trong đó, pH_i và pH_f là giá trị đo pH ban đầu và sau khi cho than vào dung dịch muối KCl 0,01 M.

Vẽ ΔpH theo độ pH ban đầu, pH_{pzc} là điểm mà đường cong ΔpH vượt qua đường $\Delta\text{pH} = 0$ [10].

Tính toán cân bằng hấp phụ:

Dung lượng hấp phụ:

$$q_i = \frac{(C_0 - C_i) \cdot V}{m} \quad (3)$$

Với: V là thể tích dung dịch (L); m là khối lượng mẫu rắn (đất hay đất bổ sung than) (gam); C_0 là nồng độ NH_4^+ ban đầu (mg/L); C_i là nồng độ NH_4^+ tại thời điểm cân bằng (mg/L);

Phương trình đẳng nhiệt Langmuir [16, 17]:

$$\frac{1}{q_i} = \frac{1}{K_L q_0} \frac{1}{C_i} + \frac{1}{q_0} \quad (4)$$

Vẽ $1/q_i$ theo $1/C_i$, phương trình có dạng $y = ax + b$, qua đó có thể xác định q_0 và xem xét sự phù hợp của đường đẳng nhiệt hấp phụ.

Phương trình đẳng nhiệt Freundlich [18]:

$$q_i = y/m = K_F \cdot C_i^{1/n_F}$$

Hay:

$$\text{Log} q_i = \frac{1}{n_F} \text{log} C_i + \text{log} K_F \quad (5)$$

Trong đó: q_0 , q_i là dung lượng hấp phụ NH_4^+ cực đại, tại thời điểm cân bằng mẫu i, K_L là hằng số hấp phụ Langmuir (L/mg).

K_F và $1/n_F$ là các hằng số của phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Freundlich

Vẽ $\text{log} q_i$ theo $\text{log} C_i$ để xem xét sự phù hợp của đường đẳng nhiệt hấp phụ.

2.3.2. Xử lý số liệu

Số liệu được thu thập và xử lý thống kê bằng phần mềm có trong Microsoft 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, 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 $\text{Sig} < 0,05$ [19].

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Thành phần và tính chất của mẫu đất

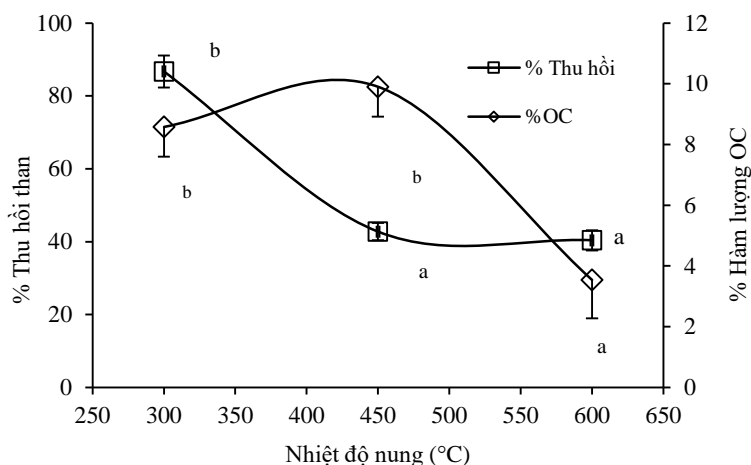
Kết quả phân tích mẫu đất được trình bày ở Bảng 1, đất có độ ẩm thấp 2,87%, có thể do mẫu thu vào mùa khô, dung trọng là $1,5 \text{ g/cm}^3$, kết quả cũng tương đồng với nghiên cứu của Vũ Thùy Dương và cộng sự cho dung trọng là $1,53 \text{ g/cm}^3$ cho mẫu đất thu ở thành phố Hồ Chí Minh [20]. Đất xám đa phần là đất axit mà pH theo thực nghiệm xác định là 6,2 có thể do đây là đất không trồng trọt nên không có bổ sung phân bón vô cơ. Tuy nhiên, pH_{pzc} của đất thấp, chỉ có 4,5, có thể do đất chứa nhiều nhóm Al, Si,... và chất hữu cơ nên làm cho pH_{pzc} có trong đất bị giảm xuống. Đất tại nơi nghiên cứu có độ xốp 46,6% thuộc loại đất chặt. Kết quả xác định NH_4^+ là 11,2 mg/kg cho thấy thấp hơn so với đất đỏ bazan ở Đắk Lắk, dao động trong khoảng 20-40 mg/kg [21] và xấp xỉ với một số vùng ở Tiền Giang dao động 18-44 mg/kg [22].

Bảng 1. Thành phần và tính chất mẫu đất Cù Chi

Chỉ tiêu	Đơn vị tính	Kết quả	SD
Độ ẩm	%	2,87	0,05
pH (H ₂ O)		6,24	0,04
pH_{pzc}		4,50	0,08
Tỉ trọng	g/cm^3	2,81	0,07
Dung trọng	g/cm^3	1,50	0,00
Độ xốp	%	46,6	0,5
Nhóm chức H ⁺	mmolH ⁺ /g	0,44	0,12
Nhóm chức OH	mmolOH ⁻ /g	0,31	0,10
Hàm lượng OC	%	5,47	1,83
Hàm lượng NH_4^+	mg/kg	11,2	2,4

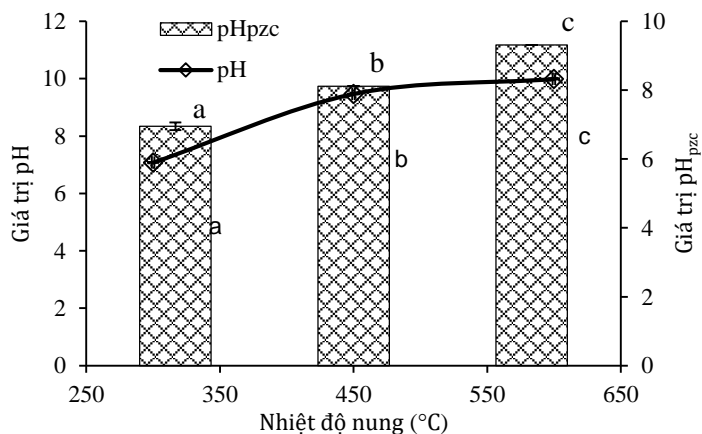
3.2. Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ lên hiệu suất thu hồi, % OC, pH, pH_{pzc} , số nhóm chức axit (H⁺), bazo (OH⁻) của than sinh học

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng nhiệt độ điều chế lên hiệu suất thu hồi than (Hình 1) cho thấy khi nhiệt độ tăng từ 300, 450, 600 °C, hiệu suất thu hồi giảm lần lượt 86,7; 42,7 và 40,4%, điều này được lý giải khi tăng nhiệt độ nung các chất dễ bay hơi trong than giảm [23]. Kết quả trên cũng tương đồng với nghiên cứu của Jia *et al.* cho thấy hiệu suất thu hồi giảm khi nhiệt độ nung tăng [24] và kết quả trong nghiên cứu cao hơn so với nghiên cứu của Jia *et al.* ở 300 và 600 °C lần lượt là 51,64% và 20,9%, có thể do quá trình nung mẫu than từ rơm có thời gian lưu giữ ngắn hơn 2 giờ so với 3 giờ. Kết quả phân tích phương sai các giá trị trung bình hiệu suất thu hồi của 3 mẫu than nung ở các nhiệt độ khác nhau ($p < 0,05$) trên SPSS 20 cho thấy, các giá trị hiệu suất thu hồi của mẫu than ở 300 °C là khác biệt có ý nghĩa thống kê so với 450 °C, trong khi 450 và 600 °C sự khác biệt không có ý nghĩa thống kê, điều này cho thấy các hợp chất dễ bay hơi hay phân hủy gần như không còn trong khoảng 450-600 °C.



Hình 1. Hiệu suất thu hồi than và % OC theo nhiệt độ chế tạo (a,b: thể hiện sự sai khác có ý nghĩa thống kê)

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng nhiệt độ điều chế than từ rơm đến hàm lượng % OC (Hình 1) cho thấy, khi nhiệt độ nung tăng từ 300 lên 450 °C hàm lượng OC tăng từ 8,58% lên 9,90%. Điều này có liên quan đến việc tạo ra các axit hữu cơ và các hợp chất phenolic do sự phân hủy nhiệt của các hợp chất cellulose và hemicelluloses ở nhiệt độ trong khoảng nhiệt độ nung của nghiên cứu [25]. Sau đó giảm mạnh về 3,54% ở 600 °C, điều này được lý giải, cellulose và lignin đã bị phân hủy nhiệt trong khoảng 240-350 °C đến 280-500 °C. Cũng theo Yavari *et al.*, sự phân hủy nhiệt của các hợp chất lignocellulose và mất chất bay hơi ngưng tụ là nguyên nhân chính gây ra việc giảm hiệu suất [25]. Kết quả phân tích mối tương quan các giá trị trung bình hàm lượng OC của 3 mẫu than nung ở các nhiệt độ khác nhau ($p < 0,05$) trên SPSS 20 cho thấy các giá trị hàm lượng OC của mẫu than ở 600 °C khác biệt có ý nghĩa thống kê so với 300 và 450 °C, còn ở 300 và 450 °C khác biệt không có ý nghĩa thống kê (Hình 1).

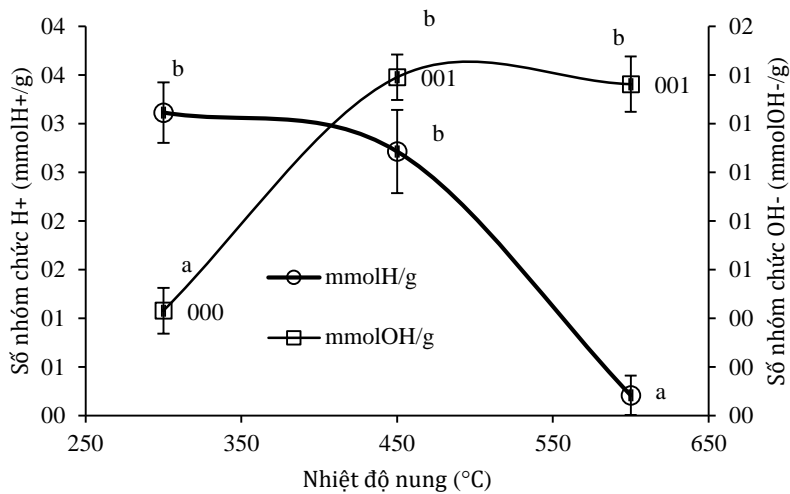


Hình 2. pH và pH_{pzc} than theo nhiệt độ chế tạo (a,b,c: thể hiện sự sai khác có ý nghĩa thống kê)

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ nung lên pH than sinh học thu được (Hình 2) cho thấy pH tăng lần lượt là 7,08; 9,47; 9,99 tương ứng với nhiệt độ nung là 300, 450, 600 °C. Kết quả nghiên cứu tương tự như kết quả của Jia *et al.* khi thực hiện nung rơm ở các nhiệt độ 300, 500, 600 °C với pH tăng lần lượt là từ 6,61; 9,72; 10,24 [24]. Các nghiên cứu đều cho thấy hầu hết các nhóm axit đã bị mất trong quá trình nhiệt phân và sự hiện diện của các ion kim loại kiềm, Ca, Mg, K ổn định và không bị bay hơi trong quá trình sản xuất than sinh học [26].

Với kết quả nghiên cứu cho thấy than sinh học có tính kiềm có lợi trong việc cải thiện pH của đất, đặc biệt là đối với đất chua [26]. Kết quả phân tích mối tương quan các giá trị trung bình pH của 3 mẫu than điều chế ở các nhiệt độ khác nhau ($p > 0,05$) trên SPSS 20 cho thấy các giá trị pH của mẫu than ở cả 3 mức nhiệt độ là khác biệt có ý nghĩa thống kê (Hình 2).

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng nhiệt độ điều chế than sinh học lên giá trị pH_{pzc} (Hình 2) cho thấy khi nhiệt độ điều chế tăng thì pH_{pzc} tăng, cụ thể khi nhiệt độ tăng từ 300, 450, 600 °C thì giá trị pH_{pzc} tăng lần lượt là 6,59; 8,11; 9,31. Kết quả cho thấy pH_{pzc} của than có tính kiềm, các nhóm bazo chiếm ưu thế trên bề mặt than sinh học. Do pH_{pzc} đóng một vai trò quan trọng trong việc lựa chọn giá trị pH tối ưu cho các nghiên cứu hấp phụ và làm sáng tỏ các cơ chế hấp phụ, cụ thể, khi giá trị pH của dung dịch $< pH_{pzc}$, điện tích bề mặt của than sinh học là dương do sự proton hóa của các nhóm axit sẽ làm tăng khả năng trao đổi cation [4]. Kết quả phân tích sự khác biệt giá trị trung bình pH_{pzc} của 3 mẫu than ở các nhiệt độ nung khác nhau ($p < 0,05$) trên SPSS 20 cho thấy giá trị pH_{pzc} của mẫu than ở cả 3 mức nhiệt độ là khác biệt có ý nghĩa thống kê (Hình 2).



Hình 3. Biểu diễn mmol H⁺ và OH⁻/g than theo nhiệt độ điều chế than (a,b: thể hiện sự sai khác có ý nghĩa thống kê)

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng nhiệt độ điều chế than lên nhóm chức axit (H⁺) (Hình 3) cho thấy, khi nhiệt độ nung tăng từ 300 lên 600 °C, nhóm chức axit (H⁺) từ 3,1 về 0,21 mmol H⁺/g, kết quả cũng tương đồng với nghiên cứu Yang *et al.* cho rằng các nhóm chức axit giảm khi tăng nhiệt độ nhiệt phân từ 300 đến 600 °C đã được báo cáo [5]. Kết quả phân tích sự khác biệt các giá trị trung bình nhóm chức H⁺ của 3 mẫu than ở các nhiệt độ nung khác nhau ($p < 0,05$) trên SPSS 20 cho thấy các giá trị của nhóm chức H⁺ của mẫu than ở 300 °C là khác biệt có ý nghĩa thống kê với mẫu nung ở 450 °C, mẫu nung ở 450 và 600 °C khác biệt không có ý nghĩa thống kê (Hình 3).

Đối với nhóm chức OH⁻ của bề mặt than sinh học (Hình 3), cho thấy khi nhiệt độ điều chế từ 300 lên 600 °C thì số mmolOH⁻ lần lượt 0,43; 1,39; 1,36 mmolOH⁻/g, tăng có ý nghĩa ở nhiệt độ 300 °C so với 450 °C, trong khi ở mức 450 °C và 600 °C khác biệt không có ý nghĩa thống kê. Điều này được lý giải theo Yang *et al.* thì sự gia tăng nhiệt độ điều chế than sinh học, số nhóm chức axit (-COOH, -OH) giảm, trong khi các nhóm chức kiềm tăng [5].

Phân tích mối tương quan (Bảng 2) cho thấy, nhiệt độ điều chế than tương quan chặt chẽ và tỷ lệ thuận với các thông số mmolOH⁻, pH_{pzc} , pH và tương quan tỷ lệ nghịch với mmolH⁺, với hiệu suất thu hồi (chất), yếu với OC.

Bảng 2. Phân tích mối tương quan các thông số hóa lý của than sinh học

	Nhiệt độ điều chế	% thu hồi	%OC	pH	pH _{pzc}	mmolH/g	mmolOH/g
Nhiệt độ điều chế	1	-0,881**	-0,696*	0,938**	0,94**	-0,903**	0,836**
% thu hồi	-0,881**	1	0,320	-0,984**	-0,877**	0,631	-0,976**
% OC	-0,696*	0,320	1	-0,442	-0,702*	0,793*	-0,290
pH	0,938**	-0,984**	-0,442	1	0,935**	-0,717*	0,962**
pH _{pzc}	0,94**	-0,877**	-0,702*	0,935**	1	-0,907**	0,831**
mmolH/g	-0,903**	0,631	0,793*	-0,717*	-0,907**	1	-0,563
mmolOH/g	0,836**	-0,976**	-0,290	0,962**	0,831**	-0,563	1

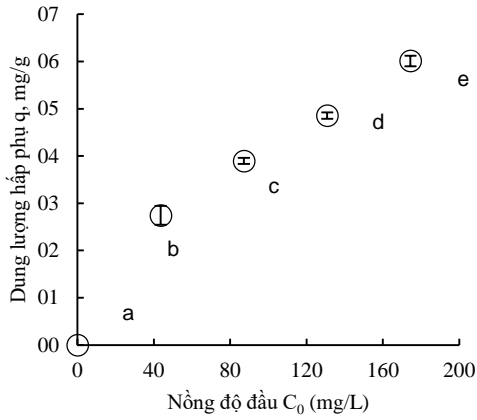
** Tương quan có ý nghĩa ở 0,01
*Tương quan có ý nghĩa ở 0,05

3.3. Cân bằng hấp phụ của NH₄⁺ lên đất và đất có bổ sung than sinh học

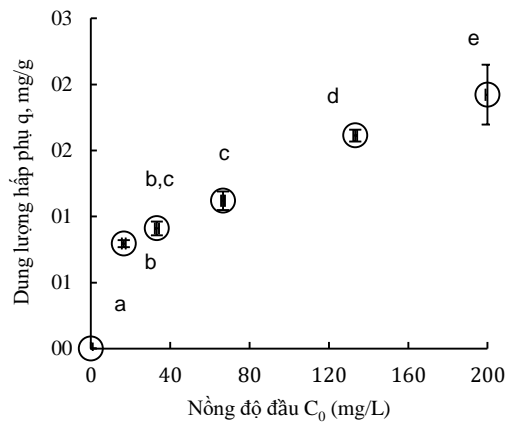
Kết quả khảo sát khả năng hấp phụ NH₄⁺ trong đất xám ở Củ Chi (Hình 4a) cho thấy, khi C₀ tăng từ 0 đến 175 mg NH₄⁺/L thì dung lượng hấp phụ q cũng tăng từ 0 lên 6,0 mg/g. Kết quả nghiên cứu cho thấy dấu hiệu hấp phụ bão hòa chưa đạt được trong các điều kiện thí nghiệm. Kết quả phân tích sự khác biệt các giá trị trung bình của cân bằng hấp phụ NH₄⁺ trong đất không bổ sung than sinh học trên SPSS 20 cho thấy, các giá trị của dung lượng hấp phụ theo nồng độ ban đầu là khác biệt có ý nghĩa thống kê. Kết quả tính toán các thông số hấp phụ cho thấy quá trình hấp phụ NH₄⁺ lên đất xám Củ Chi phù hợp với mô hình Langmuir và cả mô hình Freundlich, với R² = 0,97 & 0,98; K_L= 0,07 L/mg; q₀ = 8,87 mg/g, K_F = 1,35 mg/g; n_F = 2,36 (Bảng 3). Kết quả nghiên cứu tương đồng với nghiên cứu của Wissem & Mongi là khả năng hấp phụ NH₄⁺ tối đa trong một số dạng đất dao động 6,8-8,3 mg/g [27].

Kết quả nghiên cứu khảo sát đất bổ sung 5% than sinh học được điều chế ở 300 °C (Hình 4b) cho thấy, khi C₀ tăng từ 0 đến 200 mg NH₄⁺/L thì dung lượng hấp phụ q cũng tăng từ 0 lên 1,92 mg NH₄⁺/g. Tương tự cho trường hợp đất bổ sung 5% than sinh học được điều chế ở nhiệt độ 450 °C có dung lượng tăng lên 1,96 mgNH₄⁺/g (Hình 4c). Với thí nghiệm khảo sát khả năng hấp phụ NH₄⁺ lên đất có bổ sung than sinh học được điều chế ở nhiệt độ 600 °C thì quá trình hấp phụ cũng tăng nhưng thấp hơn 2 trường hợp trên với dung lượng hấp phụ là 1,5 mgNH₄⁺/g (Hình 4d). Kết quả phân tích sự sai khác các giá trị trung bình của dung lượng hấp phụ (mg/g) theo nồng độ NH₄⁺ ban đầu của mẫu than nung ở nhiệt độ 300 °C; 450 °C và 600 °C trên SPSS 20 cho thấy dung lượng hấp phụ NH₄⁺ ở các giá trị C₀: 0, 16,7; 66,7; 133,3 và 200,0 mg/L là khác biệt có ý nghĩa thống kê (Hình 4b, 4c và 4d). Kết quả tính toán các thông số hấp phụ cho thấy, quá trình hấp phụ NH₄⁺ lên đất bổ sung 5% than sinh học được điều chế ở 300 °C phù hợp với mô hình Langmuir, với R² = 0,98, K_L= 0,02 L/mg, q₀= 2,96 mg/g và cả mô hình Freundlich với R² = 0,98; K_F= 0,15 mg/g; n_F = 1,71 (Bảng 3). Đối với đất bổ sung 5% than sinh học 450 °C phù hợp với mô hình Langmuir với R² = 0,94, K_L = 0,03 L/mg q₀ = 2,71 mg/g và cả mô hình Freundlich với R² = 0,95; K_F = 0,17mg/g; n_F = 1,8 (Bảng 3). Kết quả cho thấy đất bổ sung than sinh học được điều chế ở 300 và 450 °C rất gần nhau. Kết quả tính toán các thông số hấp phụ cho thấy quá trình hấp phụ NH₄⁺ lên đất bổ sung 5% than sinh học 600 °C không phù hợp với mô hình Langmuir do dung lượng theo tính toán, q₀ = -13,61 mg/g (âm) khác rất nhiều so với kết quả thực nghiệm (1,47 mg/g), nhưng phù hợp theo mô hình Freundlich với R² = 0,96; K_F = 0,1mg/g; n_F = 0,99 (Bảng 3).

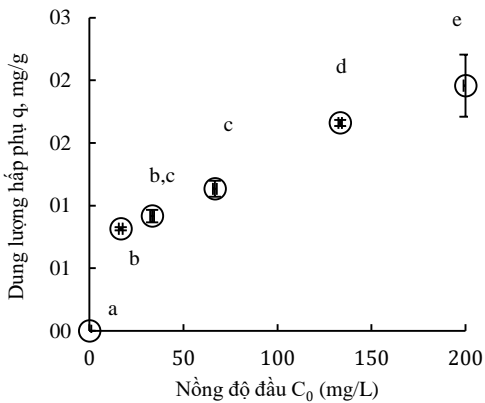
Kết quả nghiên cứu (Bảng 3) cho thấy, khi đất và đất bổ sung than sinh học đều phù hợp với mô hình Langmuir (dựa vào q_0 và R^2), ngoại trừ đất bổ sung than 600 °C là không phù hợp (do giá trị q_0 ước tính 2,43 khác với thực nghiệm là 1,47 mg/g) với mô hình Freundlich thì cả 3 mức nhiệt độ điều chế than đều phù hợp (với $n_F > 1$), sự đóng góp của hấp phụ hóa học tăng dần theo nhiệt độ điều chế than, đặc biệt với than 600 °C ($n_F = 0,99$) [28]. Kết quả nghiên cứu cũng phù hợp với nghiên cứu khảo sát đặc tính bề mặt của than, số nhóm H^+ trong than được điều chế ở nhiệt độ 300 và 450 °C cao, chứng tỏ quá trình trao đổi giữa NH_4^+ và H^+ chiếm ưu thế, trong khi với than 600 °C thì quá trình hấp phụ chủ yếu tạo thành các hợp chất amin [29].



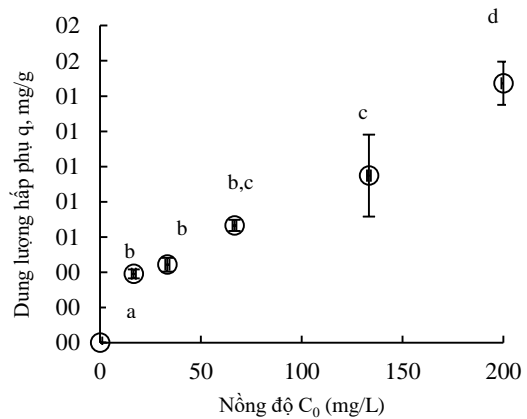
a) Biểu diễn dung lượng hấp phụ NH_4^+ của đất không bổ sung than



b) Biểu diễn dung lượng hấp phụ NH_4^+ của đất bổ sung 5% than 300 °C



c) Biểu diễn dung lượng hấp phụ NH_4^+ của đất bổ sung 5% than 450 °C



d) Biểu diễn dung lượng hấp phụ NH_4^+ của đất bổ sung 5% than 600 °C

Hình 4. Biểu diễn dung lượng hấp phụ NH_4^+ của đất và đất có bổ sung than sinh học (a,b,c,d,e: thể hiện sự sai khác có ý nghĩa thống kê)

Kết quả nghiên cứu cho thấy, việc bổ sung than làm giảm khả năng hấp phụ NH_4^+ trong đất cụ thể dung lượng hấp phụ NH_4^+ tối đa của đất không bổ sung than là 8,87 mg/g và giảm dần khi bổ sung than 300, 450 và 600°C (Bảng 3).

Bảng 3. Các thông số cân bằng hấp phụ NH_4^+ của đất và đất bổ sung than sinh học

Mô hình	Vật liệu	Thông số		R^2
Mô hình Langmuir	Đất	$q_0 = 8,87 \text{ mg/g}$	$K_L = 0,07 \text{ L/mg}$	0,97
	Đất - than 300 °C	$q_0 = 2,96 \text{ mg/g}$	$K_L = 0,02 \text{ L/mg}$	0,98
	Đất - than 450 °C	$q_0 = 2,71 \text{ mg/g}$	$K_L = 0,03 \text{ L/mg}$	0,94
	Đất - than 600 °C	Không phù hợp (do giá trị q_0 ước tính 2,43 khác với thực nghiệm là 1,47 mg/g)		
Mô hình Freundlich	Đất	$n_F = 2,36$	$K_F = 1,35 \text{ mg/g}$	0,98
	Đất - than 300 °C	$n_F = 1,71$	$K_F = 0,15 \text{ mg/g}$	0,98
	Đất - than 450 °C	$n_F = 1,8$	$K_F = 0,17 \text{ mg/g}$	0,95
	Đất - than 600 °C	$n_F = 0,99$	$K_F = 0,01 \text{ mg/g}$	0,96

4. KẾT LUẬN

Kết quả nghiên cứu cho phép rút ra một số kết luận như sau:

Đất được thu tại vùng trồng rau ở huyện Củ Chi, Tp Hồ Chí Minh, bổ sung than sinh học có nguồn gốc từ rơm được chế tạo ở các nhiệt độ khác nhau. Các tính chất hóa lý như của đất, như pH, %OC, hàm lượng NH_4^+ , độ ẩm, độ xốp lần lượt có kết quả là 6,24; 5,47%; 11,2 mg/kg; 2,87% và 46,6%. Với than 300, 450 và 600 °C có hiệu suất thu hồi (86,7; 42,7 và 40,4 %), %OC (8,58; 9,90; 3,54%), pH (7,08 ; 9,47 ; 9,99), pH_{pzc} (6,59; 8,11; 9,31), số nhóm H^+ (3,1; 2,71; 0,21 mmol H^+ /g), OH^- (0,43; 1,39; 1,36 mmol OH^- /g) đã được xác định.

Các thông số hấp phụ NH_4^+ của đất không bổ sung than, đất bổ sung 5% than ở nhiệt độ điều chế 300, 450 và 600 °C cho kết quả dung lượng hấp phụ tối đa giảm lần lượt 8,87, 2,96 2,71 và 2,43 mg/g được tính toán theo mô hình Langmuir. Mô hình cân bằng đẳng nhiệt Langmuir phù hợp với quá trình hấp phụ NH_4^+ của đất không bổ sung than, đất bổ sung 5% than ở các nhiệt độ điều chế 300 và 450 °C nhưng không phù hợp để giải thích quá trình hấp phụ NH_4^+ của đất bổ sung 5% than ở các nhiệt độ điều chế 600 °C. Mô hình cân bằng đẳng nhiệt Freundlich phù hợp với quá trình hấp phụ NH_4^+ của đất, đất bổ sung 5% than ở các nhiệt độ điều chế 300, 450 và 600 °C với $R^2 > 0,95$, K_F lần lượt là 1,35; 0,15; 0,17; 0,01 mg/g và n_F là 2,36; 1,71; 1,80; 0,99.

Qua nghiên cứu cho thấy, việc bổ sung than sinh học có nguồn gốc từ rơm vào đất xám Củ Chi làm giảm gắn kết đạm amoni lên đất, có khả năng duy trì mức khả dụng của phân bón amoni trong đất cao. Do đó, cần kiểm soát lượng phân bón đạm amoni khi kết hợp với than sinh học tránh bón thừa gây ô nhiễm môi trường và gây ngộ độc cho cây trồng. Kết quả nghiên cứu đã cho thấy vai trò của than sinh học trong việc điều chỉnh tính ổn định của NH_4^+ trong các hệ thống sản xuất nông nghiệp.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nieder R., Benbi D.K., Scherer H.W. - Fixation and defixation of ammonium in soils: a review, *Biology and Fertility of Soils* **47** (2011) 1-14.
2. Ranjbar F., Jalali M. - Measuring and modeling ammonium adsorption by calcareous soils, *Environmental Monitoring and Assessment* **185** (4) (2013) 3191-3199.

3. Liang P., Yu H., Huang J., Zhang J., Cao H. - The review on adsorption and removing ammonia nitrogen with biochar on its mechanism, MATEC Web of Conferences **67** (2016) 1-11.
4. Mahmudul Islam Piash, Md. Faruque Hossain, Zakia Parveen - Physico-chemical properties and nutrient content of some slow pyrolysis biochars produced from different feedstocks, The Bangladesh Journal of Scientific Research **29** (2) (2016) 111-122.
5. Xue Yang, Shiqiu Zhang, Meiting Ju, Le Liu - Preparation and modification of biochar materials and their application in soil remediation, Applied Sciences **2019** (9) 2-25.
6. Vũ Thùy Dương, Nguyễn Minh Khánh, Nguyễn Thị Hạnh Nguyên, Nguyễn Ngọc Phi, Nguyễn Tấn Đức - Than sinh học và những tác động đối với sức khỏe của đất, Tạp chí Khoa học và Công nghệ Việt Nam **7** (2018) 48-51.
7. Xuebo Zheng, Zhiman Yang, Xiaohui Xu, Meng Dai, and Rongbo Guo - Characterization and ammonia adsorption of biochar prepared from distillers' grains anaerobic digestion residue with different pyrolysis temperatures, Journal of Chemical Technology and Biotechnology **93** (1) (2018) 198-206.
8. Trazzi P.A., Leahy J.J., Hayes M.H.B., Kwapinski W. - Adsorption and desorption of phosphate on biochars, Journal of Environmental Chemical Engineering **4** (1) (2016) 37-46.
9. Yasmin Khan Kiran , Ali Barkat, Cui Xiao-Qiang, Feng Ying, Pan Feng-Shan, Tang Lin, Yang Xiao-e. - Cow manure and cow manure-derived biochar application as a soil amendment for reducing cadmium availability and accumulation by *Brassica chinensis* L. in acidic red soil, Journal of Integrative Agriculture **16** (3) (2017) 725-734.
10. Trần Thị Tú - Đặc điểm hóa lý của than sinh học điều chế từ vỏ trấu, Tạp chí Khoa học - Đại học Huế **120** (6) (2016) 233-247.
11. Tiêu chuẩn Quốc gia - TCVN 8941:2011 - Chất lượng đất - Xác định cacbon hữu cơ tổng số - Phương pháp Walkley Black, Hà Nội (2011).
12. Cheung W.H., Lau S.S.Y., Leung S.Y., Ip A.W.M., McKay G. - Characteristics of chemical modified activated carbons from bamboo scaffolding, Chinese Journal of Chemical Engineering **20** (3) (2012) 515-523.
13. CEN/TS 14429:2005 - Characterization of waste - Leaching behaviour test - Influence of pH on leaching with initial acid/base addition, Comite Europeen de Normalisation (2005).
14. Gayoung Yoo, Hyunjin Kim, Jingjing Chen, and Yesol Kim - Effects of biochar addition on nitrogen leaching and soil structure following fertilizer application to rice paddy soil, Soil Science Society of America Journal **78** (3) (2014) 852-861.
15. Aslam M., M. Sharif Zia, Rahmat Ullah, and M. Yasin - Application of freundlich adsorption isotherm to determine phosphorus requirement of several rice soils, International Journal of Agriculture and Biology **2** (4) (2000).
16. Jain C.K. - Adsorption of zinc onto bed sediments of the River Ganga: adsorption models and kinetics, Hydrological Sciences Journal **46** (3) 2001 419-434.
17. Graetz D.A., Nair V.D. - Phosphorus sorption isotherm determination, in: Methods of phosphorus analysis for soils, sediments, residuals, and waters (Pierzynski G.M. (Ed.)), Southern Cooperative Series Bulletin No. 396, North Carolina State University (2000) 35-38.

18. Noppadol Sangiumsak, Pongsakorn Punrattanasin - Adsorption behavior of heavy metals on various soils, *Polish Journal of Environmental Studies* **23** (3) (2014) 853-865.
19. Xie J., Yang D., Sun X., Cao R., Chen L., Wang Q., Li F., Ji C., Wu H., Cong M., Zhao J. - Combined toxicity of cadmium and lead on early life stages of the Pacific oyster, *Crassostrea gigas*, *ISJ - Invertebrate Survival Journal* **14** (1) (2017) 210-220.
20. Vu Thuy Duong, Nguyen Minh Khanh, Nguyen Thi Hanh Nguyen, and Nguyen Ngoc Phi, Nguyen Tan Duc, Duong Hoa Xo - Impact of biochar on the water holding capacity and moisture of basalt and grey soil, *Journal of Science Ho Chi Minh City Open University* **7** (2) (2017) 36-43.
21. Võ Đình Long, Nguyễn Văn Phương - Nghiên cứu dư lượng phân bón đa lượng (N,P,K) trong đất trồng tiêu tại Cukuin, tỉnh Đắk Lắk, *Tạp chí Nông nghiệp và Phát triển Nông thôn* **2** (2016) 51-55.
22. Võ Đình Long, Nguyễn Văn Phương - Ảnh hưởng của độ mặn (NaCl) từ nước tưới đến quá trình hấp phụ amoni trong đất, *Tạp chí Nông nghiệp và Phát triển nông thôn* **19** (2016) 65-69.
23. Johannes Lehmann, Stephen Joseph - Biochar for environmental management: Science and technology, Earthscan, London (2009).
24. Jia Y., Shi S., Liu J., Su S., Liang Q., Zeng X., Li T. - Study of the effect of pyrolysis temperature on the Cd²⁺ adsorption characteristics of biochar, *Applied Sciences* **8** (7) (2018) 1-14.
25. Saba Yavari, Amirhossein Malakahmad, Nasiman B. Sapari - Effects of production conditions on yield and physicochemical properties of biochars produced from rice husk and oil palm empty fruit bunches, *Environmental Science and Pollution Research* **23** (18) (2016) 1-13.
26. Zhang J., Huang B., Chen L., Li Y., Li W., Luo Z. - Characteristics of biochar produced from yak manure at different pyrolysis temperatures and its effects on the yield and growth of highland barley, *Journal Chemical Speciation & Bioavailability*, **30** (1) (2018) 56-67.
27. Hamdi Wissem, Seffen Mongi - Ammonium sorption by soils profile of semi-arid areas, *IOSR Journal of Environmental Science, Toxicology and Food Technology* **9** (5) (2015) 133-141.
28. Mulu Berhe Desta - Batch sorption experiments: langmuir and freundlich isotherm studies for the adsorption of textile metal ions onto teff straw (*Eragrostis tef*) agricultural waste, *Journal of Thermodynamics* (2013) 1-6.
29. Kurt A. Spokas, Jeff M. Novak, Rodney T. Venterea - Biochar's role as an alternative N-fertilizer: ammonia capture, *Plant Soil* **350** (2012) 35-42.

ABSTRACT

EVALUATION OF NH₄⁺ ADSORPTION CAPACITY ON GREY SOIL SPIKED BY DERIVED BIOCHAR FROM RICE STRAW

Nguyen Van Phuong*, Vo Dinh Long, Le Thi Thuy Trang,
Nguyen Thi Phu Quy, Nguyen Phuong Uyen
Industrial University of Ho Chi Minh City
*Email: *nvphccb@gmail.com*

Biochar which has the ability to improve soil fertility has received significant attention in sustainable agricultural development. Biochar affecting the N-NH₄⁺ change in soil was recognized. Study on the characteristics of biochar derived from rice straw prepared at different temperatures and the ability to adsorb ammonium nitrogen of gray soil (Cu Chi, Ho Chi Minh City) and soil with additional biochar were performed. The treated rice straw was heated at temperatures of 300, 450 and 600 °C with the heating rate set to 10°C per minute and a 2-hour holding time. Soil (control sample) and soil supplemented with 5% biochar were equilibrium with NH₄⁺ solution at different concentrations. Physical and chemical properties of soil (pH, OC, NH₄⁺ content, moisture) and biochar (recovery efficiency, OC, pH, p*H*_{pzc}, H⁺, OH⁻ group numbers) were collected. The results also showed that the addition of biochar to gray soil reduced NH₄⁺ adsorption capacity. The produced biochars at lower temperatures have reducing degree less. NH₄⁺ adsorption process followed the Langmuir isothermal model (R² range 0.90-0.97) and Freundlich (R² range 0.94 - 0.98), specifically, the maximum absorption capacity of NH₄⁺ soil (control sample) and soil supplemented with 5% biochar at 300, 450 °C respectively 8.9; 3.0 and 2.7 mg /g. Therefore, it is necessary to control the amount of ammonium nitrogen fertilizer when combined with biochar to avoid excessive fertilization, causing environmental pollution and poisoning for the plants. Research results have shown the role of biochar in regulating the stability of NH₄⁺ in agricultural production systems.

Keywords: NH₄⁺, adsorption, straw, biochar.