

ĐÁNH GIÁ KHẢ NĂNG HẤP PHỤ LÂN DỄ TIÊU LÊN ĐẤT ĐỎ BAZAN (HUYỆN KRÔNG BÚK TỈNH ĐẮK LẮK) ĐƯỢC CẢI TẠO BẰNG THAN SINH HỌC CÓ NGUỒN GỐC TỪ VỎ CÀ PHÊ Ở CÁC NHIỆT ĐỘ NHIỆT PHÂN KHÁC NHAU

Đến tòa soạn 22-02-2021

Nguyễn Văn Phương, Bùi Thị Thu Sương, Nguyễn Khánh Hoàng

Viện Khoa Học Công Nghệ Và Quản Lý Môi Trường, Trường Đại học Công nghiệp Tp HCM

SUMMARY

EVALUATE THE ADSORPTION CAPACITY OF AVAILABLE PHOSPHORUS ON BASALT RED SOILS (KRONG BUNK DISTRICT, DAK LAK PROVINCE) AMENDED BY BIOCHAR DERIVED FROM COFFEE HUSKS AT DIFFERENT PYROLYSIS TEMPERATURES

Biochar from agricultural residues plays an important role in improving the efficiency of nutrient use for plants, including available phosphorus. Study on the characteristics of biochar derived from coffee husk, which was prepared at different temperatures, was made. Similar study on the ability to adsorb available phosphorus from basalt red soil (Krong Buk district, Dak Lak province) and soil with biochar supplement was also conducted. Coffee husk were prepared at temperatures of 300, 450 and 600 °C with a temperature increase of 10 °C / min and a 2-hour holding time. Soil (control sample) and soil supplemented with 4% biochar were mixed with P solution at different concentrations until equilibrium. Physical and chemical properties such soil (pH, OC, easily digested P content, moisture content) and biochar (recovery efficiency, OC, pH, pH_{pzc}, H⁺, OH⁻ group numbers, CEC) were collected and evaluated. The results showed that the parameters of adsorption equilibrium process are consistent with Langmuir and Freundlich isothermal model. The maximum P adsorption capacity on soil (control sample), the soil supplemented with 4% biochar at temperatures 300, 450 and 600 °C is 2.97; 2.97; 2.94 and 5.48 mg.g⁻¹. Kinetics of adsorption of available P in biochar supplemented soil at temperature of 600 °C follow pseudo second order kinetic model with constants $k = 0.25 \text{ g.mg}^{-1}.\text{hour}^{-1}$, $R^2 = 0.95$. Research results showed that the addition of biochar from coffee husk prepared at 600°C increases the adsorption of available phosphorus to basalt red in Krong Buk district, Dak Lak province.

Keywords: *adsorption, available phosphorus, biochar, coffee husk, equilibrium and kinetics.*

1. GIỚI THIỆU

Lân là nguyên tố cần thiết cho sự tăng trưởng của cây trồng, thực vật có thể thu được lân dưới dạng các anion photphat (bao gồm H_2PO_4^- và HPO_4^{2-}) từ dung dịch đất [1,2]. Tuy nhiên phần lớn lân trong đất thường ở dạng cố định như dạng canxi và nhôm photphat tương đối khó tan và không khả dụng cho cây trồng tăng trưởng. Do vậy, nếu đất không được cải tạo sẽ có ảnh hưởng đến cây trồng do lượng lân dễ tiêu thấp [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 phổ biến cho than sinh học, chủ yếu bao gồm rơm lúa mì, rơm ngô, dăm gỗ, vỏ hạt dừa, vỏ đậu phộng, trấu, phân gia súc và gia cầm, chất thải nhà bếp, bùn thải, da trái cây, vv [4,5], trong đó có vỏ cà phê [6]. Than sinh học có tác dụng tích cực đến cây trồng như một chất cải tạo đất, giúp nâng cao lượng mùn, khả năng giữ nước, giữ ẩm, chất dinh dưỡng [6]. Đắk Lắk là địa phương sản xuất cà phê hàng đầu

của cả nước với diện tích hơn 200 ngàn ha, sản lượng hàng năm khoảng 450 ngàn tấn với khoảng 250 ngàn tấn vỏ cà phê khô thải bỏ, là nguyên liệu rất có giá trị nhưng đến nay vẫn chưa được tận dụng triệt để [7].

Các tính chất và hiệu suất thu hồi của than sinh học có liên quan đến các thông số điều chế như: nhiệt độ, thời gian lưu và tốc độ gia nhiệt trong quá trình nhiệt, nguồn gốc nguyên liệu, kích cỡ vật liệu [3]. Than sinh học không chỉ làm thay đổi tính khả dụng của lân trực tiếp thông qua khả năng trao đổi anion hoặc ảnh hưởng đến hoạt động của các cation tương tác với lân, mà còn tác động gián tiếp đến khả năng giữ hay giải phóng lân khi kết hợp với đất [1]. Một số than sinh học đã thể hiện sự hấp phụ P trong khi số khác thể hiện sự giải hấp lân, thành phần hóa lý của than sinh học và đất là những yếu tố chính của sự hấp phụ P [8]. Hấp phụ các chất vô cơ bằng than sinh học là kết quả của (i) trao đổi ion theo phương phân cực, (ii) lực hút tĩnh điện, hoặc (iii) kết tủa bề mặt [9], khi đó hóa học bề mặt đóng vai trò quan trọng hơn so với diện tích bề mặt của than sinh học [10]. Trong khi, các tính chất hóa học bề mặt bị chi phối rất nhiều bởi các điều kiện nhiệt phân, đặc biệt là nhiệt độ và thời gian nung [11]. Tuy nhiên, các nghiên cứu về ảnh hưởng nhiệt độ điều chế than sinh học có nguồn gốc từ vỏ cà phê ở huyện Krông Búk (Đắk Lắk) lên tính chất hóa lý của than và khả năng hấp phụ lân dễ tiêu khi cải tạo đất đỏ bazan bằng than là còn rất thiếu thông tin. Đó cũng chính là mục đích của nghiên cứu.

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Phương pháp thu mẫu

Vỏ cà phê được lấy trong tháng 01/2019 ở một hộ dân xóm 8 thôn 9A Xã Pong Đrang Huyện Krông Búk, Tỉnh Đắk Lắk, được làm khô sơ bộ, cắt nhỏ <5mm, sấy khô trong tủ sấy ở 60 °C trong 24 giờ và cho vào túi polyetylen để lưu giữ [12].

Đất được lấy tại Xã Pong Đrang Huyện Krông Búk, Tỉnh Đắk Lắk được lựa chọn từ khu vực trồng cà phê, 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 bảo quản trong túi nilon PE. Sau đó được làm khô trong không khí, nghiền nhỏ và qua rây 2mm để xác định: tỉ trọng theo TCVN 6863:2001, pH và hóa học bề mặt của than (pHpzc) theo Trần Thị Tú [13], tổng cacbon hữu cơ (OC) của than và đất theo phương pháp Walkley Black [14], số nhóm H^+ và OH^- theo Cheung và cộng sự [15], photpho dễ tiêu theo TCVN 5256:2009 [16], CEC theo TCVN 8568:2010.

2.2. 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: KCl, $K_2Cr_2O_7$, H_2SO_4 , NaH_2PO_4 , NaOH, HNO_3 , NaOH, H_2O_2 . Nồng độ dung dịch lưu trữ là $P-PO_4$ 1000mg/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 đổ đầy axit nitric 1M trong ít nhất 24 giờ và sau đó xả sạch bằng nước khử khoáng [17].

2.3. Bố trí thực nghiệm

Điều chế than mô phỏng theo nghiên cứu của Yoo và cộng sự, khi đó vỏ cà phê sau xử lý được điều chế trong lò nung lần lượt với nhiệt độ là 300, 450, 600 °C với tốc độ nung được lập trình 10 °C/ phút và lưu giữ trong 2 giờ. Sản phẩm sau nung được nghiền nhỏ qua rây 1mm và lưu trữ trong túi PE kín, bảo quản ở 4 °C [18]. Các mẫu than sinh học sau đó được sử dụng để xác định hiệu suất thu hồi, pH, pHpzc, OC, số nhóm H^+/OH^- , CEC và sử dụng cho thí nghiệm khảo sát cân bằng và động học.

Khảo sát cân bằng hấp phụ lân dễ tiêu mô phỏng theo nghiên cứu của Han và cộng sự [1]. Cụ thể, đặt 1,5 g mẫu đất khô (bao gồm các mẫu đất và mẫu đất có bổ sung 4% than sinh học) vào 30 mL dung dịch KCl 0,01M có chứa 0, 33, 66, 133, 266, 400 mgP/L. Hai giọt chloroform đã được thêm vào các mẫu đất để ngăn chặn hoạt động của vi sinh vật. 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 trên thiết bị lắc GFL 3015 của Đức với tốc

độ 350 vòng/phút ở nhiệt độ phòng trong 24 giờ (Thời gian đã được khảo sát là đủ để sự hấp phụ P dễ tiêu đạt đến trạng thái cân bằng, được xác định bằng các thí nghiệm sơ bộ). Sau lắng, mẫu được ly tâm 5000 vòng/phút (DLAB DM0636) trong 10 phút và được lọc. Nồng độ P của dung dịch cân bằng sau đó được xác định theo TCVN 5256:2009. Các mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir và Freundlich đã được sử dụng để đánh giá sự phù hợp của dữ liệu thực nghiệm. Khảo sát động học hấp phụ P dễ tiêu mô phỏng theo nghiên cứu của Han và cộng sự [1]. Cụ thể, đặt 1,5 g đất khô (đất có bổ sung 4% than sinh học ở nhiệt độ cho dung lượng hấp phụ tối đa cao nhất theo thí nghiệm cân bằng) vào 30 ml dung dịch KCl 0,01 M (pH = 7) có chứa 133 mgP/L. Hai giọt cloroform đã được thêm vào các mẫu đất để ngăn chặn hoạt động của vi sinh vật. 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 ở nhiệt độ phòng và được rút ra theo các mốc thời gian định trước. Mẫu lấy được ly tâm và xác định P. Các mô hình động học hấp phụ giả bậc 1 và giả bậc 2 đã được sử dụng để đánh giá sự phù hợp của dữ liệu thực nghiệm và tính toán hằng số động học hấp phụ.

2.4. Xử lý dữ liệu thí nghiệm

2.4.1. Tính toán kết quả

Tính toán hiệu suất thu hồi than (%η)

$$\% \eta = \frac{\text{Khối lượng sau điều chế}}{\text{Khối lượng mẫu khô}} \cdot 100 \quad (1)$$

Tính toán pH_{pzc} của than

$$\Delta pH = (pH_f - pH_i) \quad (2)$$

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.

Độ pH_{pzc} được xác định sau khi đo pH cuối cùng và được vẽ ΔpH theo độ pH ban đầu. pH_{pzc} là điểm mà đường cong ΔpH theo độ pH vượt qua đường ΔpH = 0 [13].

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 đất, gam

C₀ là nồng độ P-PO₄ ban đầu, mg/L

C_i là nồng độ P-PO₄ bị hấp phụ tại thời điểm cân bằng (mg/L);

q_i dung lượng hấp phụ P-PO₄ tại thời điểm cân bằng (mg/gam)

Phương trình đẳng nhiệt Langmuir:

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

Vẽ 1/q_i theo 1/C_i, phương trình có dạng y=ax+b, qua đó có thể xác định q₀ và xem xét sự phù hợp của đường đẳng nhiệt hấp phụ.

Trong đó: q₀ là dung lượng hấp phụ P-PO₄ cực đại

K_L là hằng số hấp phụ Langmuir (L/mg).

Phương trình đẳng nhiệt Freundlich:

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

Hay

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

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

Vẽ log q theo log C để xem xét sự phù hợp của đường đẳng nhiệt hấp phụ.

Tính toán động học hấp phụ

Phương trình động học hấp phụ giả bậc 1:

$$\ln(q_e - q_t) - \ln q_e = -k_1 t \quad (6)$$

Hay

$$\ln(q_e - q_t) = -k_1 t + \ln q_e \quad (7)$$

Vẽ ln(q_e - q_t) theo t

Phương trình động học hấp phụ giả bậc 2:

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{t} \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \quad (8)$$

Vẽ 1/q_t theo 1/t

Trong đó:

q_e dung lượng hấp phụ P-PO₄ tại thời điểm cân bằng (mg/gam)

q_t dung lượng hấp phụ P-PO₄ tại thời điểm t (mg/gam)

k₁ (1/giờ) và k₂ (g/(mg.giờ)) là hằng số vận tốc hấp phụ giả bậc 1, bậc 2.

2.4.2. Xử lý số liệu

Các số liệu thu thập được tập hợp và xử lý thống kê bằng phần mềm có trong 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, sau đó xác định sự sai khác các giá trị trung bình giữa

các nghiệm thức với giá trị $p < 0,05$ bằng Tukey's test *post hoc* khi $Sig > 0,05$ hoặc Tamhane khi $Sig < 0,05$.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Thành phần, tính chất mẫu đất

Kết quả nghiên cứu, Bảng 1, cho thấy mẫu đất thu được có pH 5,5, thuộc dạng đất chua trung bình, kết quả cũng tương đồng với báo cáo của Phạm Thế Trịnh là 5,45 trong khoảng độ sâu 0-25 cm cũng với đất đỏ bazan [20]. Dung trọng, tỉ trọng lần lượt là 0,93 và 2,54 g/cm³, kết quả tương đồng với báo cáo của Phạm Thế Trịnh là 0,8 – 1,0 và 2,65 - 2,75 sự sai khác có thể do độ sâu lấy mẫu đất 0-20 cm so với nghiên cứu là 0-10 cm [20], cũng như trong nghiên cứu của Vũ Thùy Dương và cộng sự cho dung trọng là 0,83 g/cm³ [21].

Bảng 1. Thành phần tính chất của mẫu đất

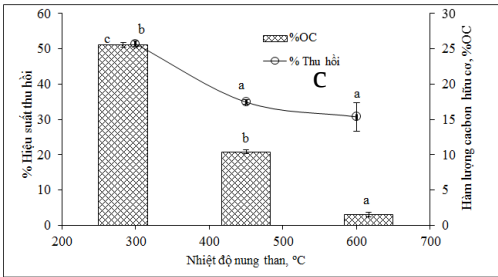
Chỉ tiêu	Đơn vị tính	Kết quả	SD
Tỉ trọng	g/cm ³	2,54	0,08
Dung trọng	g/cm ³	0,93	0,07
pH		5,5	0,1
Nhóm chức H ⁺	mmolH/g	8,23	0,06
Nhóm chức OH ⁻	mmolOH/g	10,56	0,06
Hàm lượng TOC	%	3,72	1,59
Hàm lượng P dễ tiêu	mg/Kg	11,7	0,3

Hàm lượng TOC trong đất là 3,7%, tương đồng với theo nghiên cứu của Phạm Thế Trịnh là 3,3% [20] và 2,7 % trong nghiên cứu của Yu và cộng sự về đất đỏ bazan ở tỉnh Quảng Đông, Trung Quốc [22]. Hàm lượng P dễ tiêu thấp 11,7 mg/kg, là cao hơn với nghiên cứu của Yu và cộng sự là 7,9 mg/kg [22], điều này được lý giải do mẫu thu từ khu vực phi nông nghiệp, không trồng trọt và bón phân đã lâu, với hàm lượng này sẽ phù hợp với các nghiên cứu hấp phụ.

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

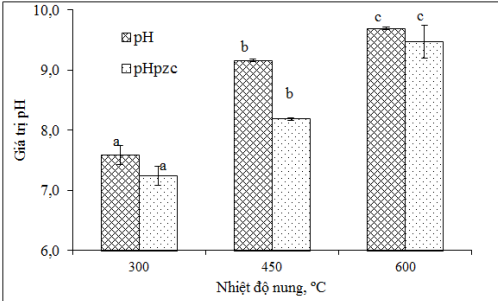
Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng nhiệt độ nung lên hiệu suất thu hồi than (Hình 1) cho thấy khi nhiệt độ 300, 450 và 600 °C, hiệu suất thu hồi lần lượt 51,4; 34,9 và 30,7 %, và hàm lượng OC

giảm 26,6; 10,6 và 1,5 %, điều này được lý giải khi tăng nhiệt độ nung các chất dễ bay hơi trong than giảm [23], do sự phân hủy nhiệt của các hợp chất lignocellulose và các chất dễ bay hơi [24]. Kết quả cũng tương đồng với nghiên cứu trước là hiệu suất giảm khi tăng nhiệt độ nhiệt phân từ 350 và 600 °C đã được báo cáo là 36 % và 33 % [25]. Kết quả nghiên cứu cũng cho thấy khi nhiệt độ nhiệt phân đến 450 °C lượng mất đi khoảng 65% do giải phóng các hợp chất dễ bay hơi, do mất nhóm -SO₃H và có liên quan đến sự phân hủy xenlulo hay sự phân hủy hemicellulose, giải thích tương tự có trong nghiên cứu của Guimarães et al [25]. Nhiệt độ từ 450 lên 600 °C chủ yếu do phân hủy các hợp chất hữu cơ bền.



Hình 1. Biểu diễn % hiệu suất thu hồi than và OC theo nhiệt độ điều chế, các chữ a,b,c thể hiện sự sai khác có ý nghĩa thống kê

Kết quả kiểm tra ANOVA một chiều trên SPSS 20, Hình 1, cũng cho thấy các giá trị hiệu suất thu hồi của mẫu than ở 300 và 450 °C là khác biệt có ý nghĩa thống kê, giữa 450 và 600 °C thì khác biệt không có ý nghĩa thống kê. Các giá trị trung bình của hàm lượng OC của ba mẫu than nung là khác biệt có ý nghĩa thống kê.

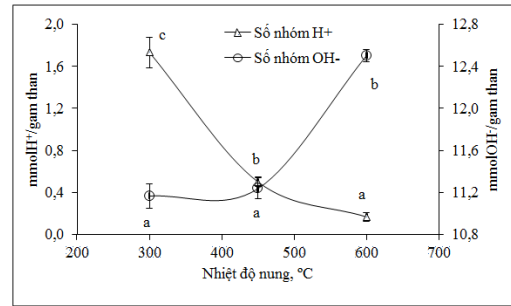


Hình 2. Biểu diễn pH và pH_{pzc} than theo nhiệt độ điều chế, các chữ a,b,c thể hiện sự sai khác có ý nghĩa thống kê

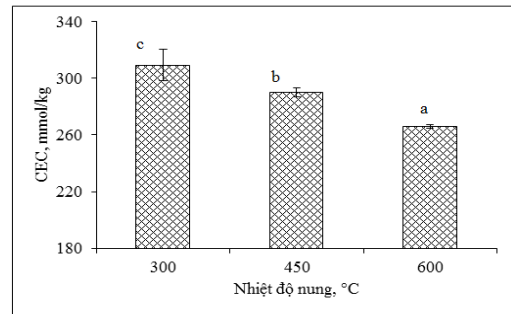
Kết quả nghiên cứu khảo sát ảnh hưởng nhiệt độ nung lên pH than thu được, Hình 2, cho thấy pH

và pH_{pzc} lần lượt từ 7,6; 9,2; 9,14 và 7,2; 8,2; 9,5, kết quả nghiên cứu tương tự như trong nghiên cứu của Zhang và cộng sự khi thực hiện nung vỏ cà phê ở Tây Tạng cho kết quả là tất cả các than sinh học thu được có tính kiềm, chứng tỏ rằng 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 và K ổn định và không bị bay hơi trong quá trình sản xuất than sinh học [26]. Khi nhiệt độ nung ở 450 và 600 °C, pH mẫu than thu được có pH không thay đổi nhiều, điều này có thể được lý giải là do các anion hữu cơ dễ bay đã bị phân hủy hết ở nhiệt độ 450°C nên không góp phần tăng pH mẫu than, kết quả phù hợp với diễn giải của Zhang và cộng sự cho rằng các anion hữu cơ góp phần vào độ kiềm của than sinh học được tạo ra ở nhiệt độ thấp [26]. Kết quả nghiên cứu là thấp hơn so với nghiên cứu của Dume và cộng sự khi nhiệt độ nung vỏ cà phê từ 350 đến 500°C cũng cho pH dao động từ 9,6 đến 11,0 [27], điều này có thể lý giải do trong nghiên cứu thời gian lưu ở nhiệt độ nung là 2 giờ trong khi nghiên cứu của Dume và cộng sự là 3 giờ. Từ kết quả nghiên cứu cho thấy than sinh học có tính kiềm có lợi trong việc cải thiện độ pH của đất, đặc biệt là đối với đất chua [26] và 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 của quá trình [28]. Do đó, nếu dung dịch có pH < pH_{pzc}, than sinh học sẽ thể hiện điện tích bề mặt thực dương và nếu pH > pH_{pzc}, điện tích bề mặt thực sẽ là âm. Điện tích bề mặt thực sẽ xác định liệu sự hấp phụ là thuận lợi cho các cation hay anion [25]. Kết quả nghiên cứu (Hình 2) cho thấy khi nhiệt độ điều chế tăng pH_{pzc} cũng tăng, cụ thể pH_{pzc} tăng từ 7,4 lên 9,1, kết quả cũng tương đồng với các nghiên cứu của Tran và cộng sự cho giá trị pH_{pzc} là 9,5 và khẳng định 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 [28]. Kết quả kiểm tra ANOVA một chiều trên SPSS 20 cũng cho thấy các giá trị pH và pH_{pzc} của 3 mẫu than là khác biệt có ý nghĩa thống kê

(Hình 2), qua đó có thể khẳng định nhiệt độ nhiệt phân vỏ cà phê trong nghiên cứu đã ảnh hưởng đến pH và pH_{pzc} của mẫu than.



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



Hình 4. Biểu diễn CEC của than theo nhiệt độ điều chế than, các chữ cái *a,b,c* thể hiện sự sai khác có ý nghĩa thống kê

CEC được xác định lần lượt là 309; 290; 266 mmol/kg, Hình 4, cho thấy hàm lượng CEC giảm có ý nghĩa thống kê cho thấy nhiệt độ nung than có ảnh hưởng đến hàm lượng CEC của sản phẩm. Các kết quả này cho thấy việc loại bỏ các nhóm chức chứa các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi trong đó có nhóm cacboxylic và phenolic khi tăng nhiệt độ nhiệt phân làm CEC than sinh học giảm có ý nghĩa, lý giải tương tự được tìm thấy trong nghiên cứu của Domingues và cộng sự [29]. Như vậy việc tăng nhiệt độ nhiệt phân đối với than sinh học được điều chế từ vỏ cà phê trong nghiên cứu đã dẫn đến giảm CEC. Phân tích mối tương quan (Bảng 2), cho thấy nhiệt độ điều chế than tương quan chặt chẽ, cụ thể, tương quan tỉ lệ thuận với các thông số mmolOH⁻, pH_{pzc}, pH và tương quan tỉ lệ nghịch với mmolH⁺; % TC, % hiệu suất thu hồi và CEC.

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

	t °C	% H	pH	pHpzc	mmolH ⁺ /g	mmolOH ⁻ /g	%TOC	CEC, mmol/kg
t °C	1	-0,924**	0,958**	0,984**	-0,943**	0,883**	-0,988**	-0,954**
% H	-0,924**	1	-0,970**	-0,854**	0,962**	-0,673*	0,958**	0,875**
pH	0,958**	-0,970**	1	0,919**	-0,990**	0,730*	-0,985**	-0,904**
pHpzc	0,984**	-0,854**	0,919**	1	-0,905**	0,907**	-0,960**	-0,922**
mmolH ⁺ /g	-0,943**	0,962**	-0,990**	-0,905**	1	-0,692*	0,976**	0,863**
mmolOH ⁻ /g	0,883**	-0,673*	0,730*	0,907**	-0,692*	1	-0,800**	-0,876**
%TOC	-0,988**	0,958**	-0,985**	-0,960**	0,976**	-0,800**	1	0,940**
CEC, mmol/kg	-0,954**	0,875**	-0,904**	-0,922**	0,863**	-0,876**	0,940**	1

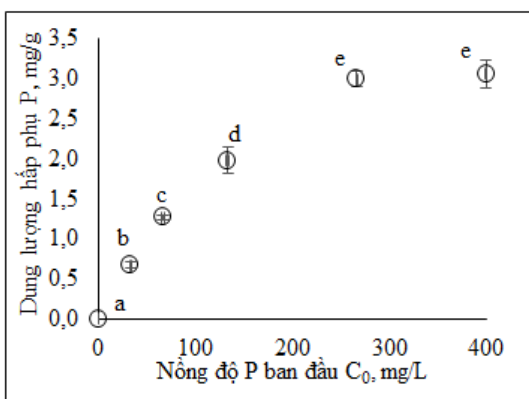
** Tương quan có ý nghĩa ở 0,01; *Tương quan có ý nghĩa ở 0,05

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

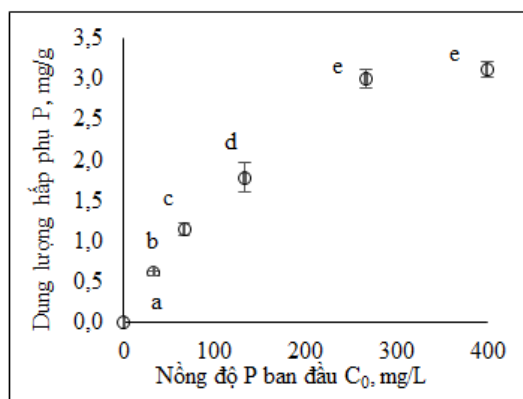
Kết quả khảo sát khả năng hấp phụ lân dễ tiêu trong đất đỏ bazan (mẫu đối chứng) và đất đỏ có bổ sung 4 % than sinh học có nguồn gốc từ phân bò được điều chế ở các nhiệt độ 300, 450 và 600 °C, Hình 5, cho thấy khi C₀ tăng từ 0 đến 400 mgP/L thì dung lượng hấp phụ q trong các thí nghiệm đều tăng và đều đạt trạng thái hấp phụ bão hòa theo các điều kiện thí nghiệm. Cụ thể, dung lượng hấp phụ ở nồng độ đầu 400 mgP/L với đất không bổ sung than, bổ sung 4% than 300, 450, 600 °C lần lượt là 3,06; 3,11; 3,35; 5,09 mgP/g.

Để đánh giá hiệu quả hấp phụ, các mô hình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich đã được sử dụng, với các hằng số hấp phụ tương ứng và hệ số tương quan (R²) được tóm tắt trong Bảng 3. Kết quả cho thấy các hệ số tương quan là cao (R² dao động 0,86 - 0,99) trong các thí nghiệm, như vậy, cả hai mô hình đều được xem là phù hợp để giải thích sự hấp phụ lân dễ tiêu trên đất đỏ bazan và đất đỏ bazan có bổ sung than được điều chế ở các nhiệt độ khác nhau. Kết quả tính toán dung lượng hấp phụ cực đại theo mô hình Langmuir được xem là phù hợp với kết quả thực nghiệm trong cả 3 trường hợp.

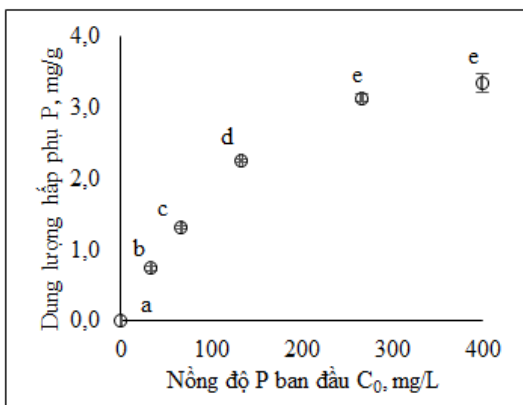
Kết quả nghiên cứu dung lượng hấp phụ lân dễ tiêu tối đa của đất (mẫu đối chứng) và đất bổ sung than sinh học ở các nhiệt độ điều chế, Bảng 3, cho thấy giữa đất và đất bổ sung than sinh học được điều chế ở nhiệt độ 300 và 450 °C dao động rất nhỏ. Kết quả nghiên cứu tương đồng với một số nghiên cứu trước đó với các vật liệu than khác nhau như trong nghiên cứu của Hollister và cộng sự cho thấy không quan sát được sự hấp phụ P với than sinh học ngô được sản xuất ở nhiệt độ nhiệt phân 350 và 550 °C [30], cũng như trong nghiên cứu của Yao và cộng sự với mười ba loại than sinh học đã được thử nghiệm trong các thí nghiệm hấp phụ P trong phòng thí nghiệm và hầu hết không cho thấy bất kỳ xu hướng rõ ràng nào trong việc hấp phụ photpho [31,32]. Tuy nhiên, khi đất bổ sung than sinh học được điều chế ở nhiệt độ 600 °C cho thấy dung lượng hấp phụ tối đa tăng cao (5,48 mg/g), kết quả tương đồng với nghiên cứu của Ngatia và cộng sự cho rằng khi bị nhiệt phân ở nhiệt độ 500 - 700 °C, sự hấp phụ P tăng, được lý giải do khi nhiệt độ điều chế than tăng dẫn đến tăng pHpzc, tăng hàm lượng Mg²⁺, Ca²⁺ dưới dạng ô xyt, mất carbon Alkyl-O và tích tụ carbon vòng có lợi cho sự hấp phụ P [32].



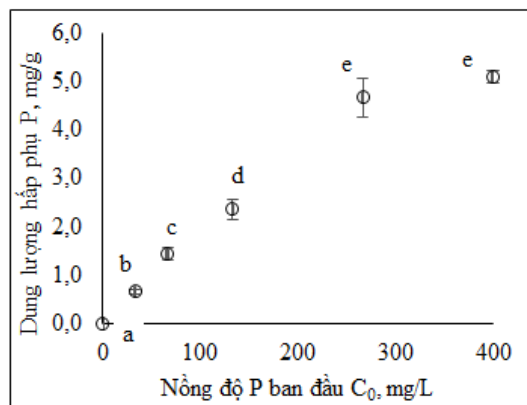
a. Đất không bổ sung than sinh học



b. Đất bổ sung than sinh học 300 °C



c. Đất bổ sung than sinh học 450 °C



d. Đất bổ sung than sinh học 600 °C

Hình 5. Biểu diễn dung lượng hấp phụ P để tiêu của đất và đất bổ sung 4% than được điều chế ở các nhiệt độ, các chữ *a,b,c,d,e* thể hiện sự sai khác có ý nghĩa thống kê

Bảng 3. Các thông số cân bằng hấp phụ P để tiêu của đất và đất bổ sung than theo các nhiệt độ điều chế

Mô hình	Vật liệu	q_0 tính toán, mg/g	Thông số	R^2	q thực nghiệm, mg/g
Mô hình Langmuir	Đất	2,97	$K_L=0,11$ L/mg	0,99	3,06
	Đất – than 300 °C	2,97	$K_L=0,06$ L/mg	0,99	3,11
	Đất – than 450 °C	2,94	$K_L=0,16$	0,98	3,35
	Đất – than 600 °C	5,48	$K_L=0,08$ L/mg	0,99	5,09
Thông số					
Mô hình Freundlich	Đất	$K_F=0,59$ mg/g;	$n_F = 3,11$	0,94	
	Đất – than 300 °C	$K_F=0,37$ mg/g	$n_F=2,44$	0,96	
	Đất – than 450 °C	$K_F=0,69$ mg/g	$n_F=3,28$	0,94	
	Đất – than 600 °C	$K_F=0,67$ mg/g	$n_F = 2,14$	0,86	

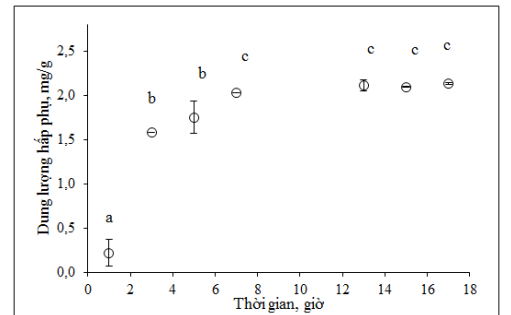
Kết quả kiểm tra ANOVA một chiều trên SPSS 20 cho thấy các giá trị trung bình của dung lượng hấp phụ tối đa trung bình (q_0) của mẫu

than đất, mẫu đất kết hợp 4% than 300 và 450 °C khác biệt không có ý nghĩa thống kê, trong với mẫu than 600 °C là khác biệt có ý nghĩa

thống kê. Kết quả nghiên cứu cho thấy đất đỏ bazan trong thí nghiệm được cải tạo với 4% than 600°C làm tăng khả năng hấp phụ lân dễ tiêu và sẽ được chọn cho nghiên cứu động học tiếp theo.

3.4. Động học hấp phụ P dễ tiêu lên đất bổ sung than 600 °C

Dữ liệu động học cho thấy sự hấp phụ tăng nhanh trong 3 giờ đầu tiên, tăng thêm trong 2 giờ kế tiếp, sau đó chậm lại và sau 7 giờ đạt đến trạng thái cân bằng hấp phụ (Hình 5). Để đánh giá động học hấp phụ, các mô hình động học giả bậc một và bậc hai đã được sử dụng. Các hệ số tương quan và các giá trị dung lượng hấp phụ được tính toán (Bảng 5) chỉ ra rằng mô hình giả bậc 2 phù hợp để giải thích động học hấp phụ của P lên đất bổ sung than sinh học được điều chế ở 600 °C. Không thể sử dụng mô hình giả bậc 1 vì các hệ số tương quan thấp ($R^2 = 0,87$) và khả năng hấp phụ đo được từ thực nghiệm q_e (2,1 mg/g) rất khác so với giá trị tính toán từ mô hình (0,77 mg/g), Bảng 5. Kết quả cho thấy cơ chế hấp phụ lân dễ tiêu lên đất có bổ sung than sinh học 600 °C là hấp phụ hóa học liên kết dưới dạng cộng kết và trao đổi ion [33].



Hình 6. Mối quan hệ giữa khả năng hấp phụ của P (mg / g) lên đất bổ sung than 600 °C và thời gian t (giờ), các chữ ^{a,b,c} thể hiện sự sai khác có ý nghĩa thống kê

Bảng 5. Tính toán các thông số động học hấp phụ P trên đất bổ sung than 600 °C

Mô hình động học hấp phụ	Thông số	R^2	q_{TN} mg/g
Giả bậc 1	$k_1 = 0,077 \text{ (giờ}^{-1}\text{)}; q_e = 0,77 \text{ mg/g}$	0,87	2,20
Giả bậc 2	$k_2 = 0,25 \text{ (g.mg}^{-1}.\text{giờ}^{-1}\text{)}; q_e = 2,32 \text{ mg/g}$	0,96	2,20

4. KẾT LUẬN

Từ các kết quả nghiên cứu trên, cho phép rút ra một số kết luận như sau:

Đất đỏ bazan (huyện Krông Búk tỉnh Đắk Lắk) được thu tại vùng trồng cà phê huyện Krông Búk tỉnh Đắk Lắk và than sinh học có nguồn gốc từ vỏ cà phê đã được điều chế ở các nhiệt độ 300, 450 và 600 °C. Các tính chất hóa lý như của đất (pH, OC, hàm lượng lân dễ tiêu, độ ẩm) và than (hiệu suất thu hồi, OC, pH, pH_{pzc} , số nhóm H^+ , OH^- , CEC) đã được xác định. Kết quả nghiên cứu cho thấy các thông số của quá trình cân bằng hấp phụ phù hợp với mô hình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich (R^2 dao động 0,86 – 0,99), dung lượng hấp phụ lân dễ tiêu tối đa lên đất (mẫu đối chứng), đất bổ sung 4 % than sinh học ở các nhiệt độ 300, 450 và 600 °C lần lượt là 2,97; 2,97; 2,94 và 5,48 mg/g. Động học quá trình hấp phụ lân dễ tiêu trong đất bổ sung than sinh học ở nhiệt độ nung 600 °C tuân theo mô hình động học giả bậc 2 với các hằng số vận tốc $k = 0,25 \text{ (g.mg}^{-1}.\text{giờ}^{-1}\text{)}$, $R^2 = 0,96$. Kết quả nghiên cứu cho thấy việc sử dụng than sinh học từ vỏ cà phê được điều chế ở 600 °C làm tăng quá trình hấp phụ lân dễ tiêu lên đất đỏ bazan huyện Krông Búk, tỉnh Đắk Lắk là có cơ sở.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Y. Han, B. Choi, and X. Chen, "Adsorption and Desorption of Phosphorus in Biochar-Amended Black Soil as Affected by Freeze-Thaw Cycles in Northeast China," *Sustainability*, pp. 1-10, 2018.
- [2] M. Debicka, A. Kocowicz, J. Weber, and E. Jamroz, "Organic matter effects on phosphorus sorption in sandy soils," *Archives of Agronomy and Soil Science*, pp. 1-18, 2015.
- [3] P. A. Trazzi, J. J. Leahy, M. H. B. Hayes, and W. Kwapinski, "Adsorption and desorption of phosphate on biochars," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 4, p. 37–46, 2016.
- [4] M. I. Piash, M. F. Hossain, and Z. Parveen, "Physico-chemical properties and nutrient content of some slow pyrolysis biochars produced from different feedstocks," *The Bangladesh journal of scientific research*, vol. 29, no. 2, pp. 111-122, 2016.
- [5] X. Yang, S. Zhang, M. Ju, and L. Liu,

"Preparation and Modification of Biochar Materials and their Application in Soil Remediation," *Applied Sciences*, pp. 2-25, 2019.

[6] V. T. Dương, N. M. Khánh, N. T. H. Nguyễn, N. N. Phi, and N. T. Đức, "Than sinh học và những tác động đối với sức khỏe của đất," *Khoa học và đời sống*, vol. 7, pp. 48-50, 2018.

[7] Minh Thông. (2019) <https://daklak24h.com.vn>. [Online]. <https://daklak24h.com.vn/kinh-te/10306/su-dung-vo-ca-phe-cho-san-xuat-cong-nghiep-hieu-qua-van-chua-cao.html>

[8] L. Ngatia, J. G. Iii, D. Moriasi, and A. Bolques, "Biochar Phosphorus Sorption-Desorption: Potential Phosphorus Eutrophication Mitigation Strategy," in *Biochar - An Imperative Amendment for Soil and the Environment*. DOI: 10.5772/intechopen.82092, 2019.

[9] T. Sizmur, T. Fresno, G. Akgül, H. Frost, and E. Moreno, "Biochar modification to enhance sorption of inorganics from water," *Bioresource Technology*, vol. 246, 2017.

[10] A. Khalil, N. Sergeevich, and V. Borisova, "Removal of ammonium from fish farms by biochar obtained from rice straw: Isotherm and kinetic studies for ammonium adsorption," *Adsorption Science & Technology*, vol. 36, no. 5-6, pp. 1294-1309, 2018.

[11] Z. Zhou, et al., "Effect of pyrolysis condition on the adsorption mechanism of lead, cadmium and copper on tobacco stem biochar," *Journal of Cleaner Production*, vol. 187, pp. 1-26, 2018.

[12] Y. K. Kiran, et al., "Cow manure and cow manure-derived biochar application as a soil amendment for reducing cadmium availability and accumulation by *Brassicachinensis* L. in acidic red soil," *Journal of Integrative Agriculture*, vol. 16, no. 3, p. 725-734, 2017.

[13] T. T. Trần, "Đặc điểm hóa lý của than sinh học điều chế từ vỏ trấu," *Tạp chí Khoa học –*

Đại học Huế, vol. 120, no. 6, pp. 233-247, 2016.

[14] TCVN 8941, "Chất lượng đất - Xác định cacbon hữu cơ tổng số - Phương pháp Walkley Black," 2011.

[15] W. H. Cheung, S. S. Y. Lau, S. Y. Leung, A. W. M. Ip, and G. McKay, "Characteristics of Chemical Modified Activated Carbons from Bamboo Scaffolding," *Chinese Journal of Chemical Engineering*, vol. 20, no. 3, pp. 515-523, 2012.

[16] Bộ Khoa học và Công nghệ, "TCVN 5256:2009, Chất Lượng Đất - Phương Pháp Xác Định Hàm Lượng Phospho Dễ Tiêu," 2009.

[17] CEN/TS 14429, "Characterization of waste – Leaching behaviour test – Influence of pH on leaching with initial acid/base addition," 2005.

[18] G. Yoo, H. Kim, J. Chen, and Y. Kim, "Effects of Biochar Addition on Nitrogen Leaching and Soil Structure following Fertilizer Application to Rice Paddy Soil," *Soil Science Society of America Journal*, vol. 78, no. 3, pp. 852-861, 2014.

[19] T. T. Tú, "Đặc điểm hóa lý của than sinh học điều chế từ vỏ trấu," *Tạp chí khoa học - Đại học Huế*, vol. 120, pp. 233-247, 2016.

[20] P. T. Trịnh, "Nghiên cứu đặc điểm sử dụng đất đỏ bazan (ferralsols) tỉnh Đắk Lắk," *Tạp chí Khoa học và Phát triển*, vol. 10, no. 7, pp. 1024-1031, 2012.

[21] V. T. Dương, N. M. Khanh, N. T. H. Nguyễn, and N. N. Phi, "Impact of biochar on the water holding capacity and moisture of basalt and grey soil," *Journal of Science Ho Chi Minh City Open University*, vol. 7, no. 2, pp. 36-43, 2017.

[22] W. Yu, et al., "Effects of organic-matter application on phosphorus adsorption of three soil parent materials," *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, pp. 1-15, 2013.

[23] S. Joseph, C. Peacocke, J. Lehmann, and P. Munroe, *Biochar for Environmental Management: Science and Technology*, J.

Lehmann and S. Joseph, Eds. London: Earthscan, 2009.

[24] S. Yavari, A. Malakahmad, and N. 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*, vol. 23, no. 18, pp. 1-13, 2016.

[25] T. Guimarães, A. P. d. C. Teixeira, A. F. d. Oliveira, and R. P. Lopes, "Biochars obtained from arabica coffee husk by a pyrolysis process: characterization and application in the Fe(II) removal in aqueous systems," *New Journal of Chemistry*, pp. 1-14, 2020.

[26] J. Zhang, et al., "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*, vol. 30, no. 1, p. 57–67, 2018.

[27] B. Dume, G. Berecha, and S. Tulu, "Characterization of biochar produced at different temperatures and its effect on acidic nitrosol of jimma, southwest ethiopia," *International Journal of Soil Science*, vol. 10, no. 2, pp. 63-73, 2015.

[28] H. N. Tran, H.-P. Chao, and S. J. You, "Effect of pyrolysis temperatures and times on

the adsorption of cadmium onto orange peel derived biochar," *Waste Management & Research*, vol. 34, no. 2, 2015.

[29] R. R. Domingues, et al., "Properties of biochar derived from wood and high-nutrient biomasses with the aim of agronomic and environmental benefits," *PLOS ONE*, pp. 1-19, 2017.

[30] C. C. Hollister, J. J. Bisogni, and J. Lehmann, "Ammonium, nitrate, and phosphate sorption to and solute leaching from biochars prepared from corn stover (*Zea mays* L.) and oak wood (*Quercus* spp.)," *Journal of Environmental Quality*, vol. 42, no. 1, pp. 137-144, 2013.

[31] Y. Yao, M. Zhang, B. Gao, and M. Inyang, "Effect of biochar amendment on sorption and leaching of nitrate, ammonium, and phosphate in a sandy soil," *Chemosphere*, vol. 89, no. 11, pp. 1467-71, 2012.

[32] L. Ngatia, D. Nemours, Y. P. Hsieh, and R. Fu, "Potential phosphorus eutrophication mitigation strategy: Biochar carbon composition, thermal stability and pH influence phosphorus sorption," *Chemosphere*, vol. 180, pp. 201-211, 2017.

[33] Y.-S. Ho, "Review of second-order models for adsorption systems," *Journal of Hazardous Materials B136*, p. 681–689, 2006.