

MỘT SỐ TÍNH CHẤT LÝ HÓA CỦA THAN SINH HỌC

SOME PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF BIOCHAR

ThS. Nguyễn Đạt Phương

Khoa Kỹ thuật Ha tầng - Đô thị, Trường ĐHXD Miền Tây

Email: nguyendatphuong@mtu.edu.vn

Điện thoại: 0982 438 763

Ngày nhận bài: 28/11/2022

Ngày gửi phản biện: 07/12/2022

Ngày chấp nhận đăng: 19/12/2022

Tóm tắt:

Mục tiêu của bài báo này là giới thiệu tổng quan về tính chất lý hóa của than sinh học (TSH). Tính chất lý hóa của TSH phụ thuộc vào nguyên liệu và điều kiện nhiệt phân. Nhiệt độ nhiệt phân thấp năng suất TSH cao và ngược lại. Nhiệt độ nhiệt phân cao TSH có hàm lượng carbon cao, diện tích bề mặt lớn, và đặc tính hấp thụ cao. Giá trị CEC của TSH bị ảnh hưởng bởi một số yếu tố như: Loại sinh khối, quá trình nhiệt phân, nhiệt độ nhiệt phân, pH của TSH. Giá trị pH của TSH phụ thuộc vào nguyên liệu và điều kiện làm than, nhiệt độ tăng thì pH tăng và ngược lại.

Từ khóa: CEC; nhiệt độ; pH; than sinh học.

Abstract:

The aim of this article was to present the overview about physical and chemical properties of biochar. The physical and chemical properties of biochar depend on the raw material and pyrolysis conditions. The low pyrolysis temperature was a high biochar yield and vice versa. The high pyrolysis temperature was high carbon content, large surface area and high adsorption properties. The CEC value of biochar has been affected by a number of factors such as biomass type, pyrolysis process, pyrolysis temperature, pH of biochar. The pH of biochar depends on the raw materials and biochar making conditions. When the temperature rises, pH rises and inversely.

Keywords: Biochar; CEC; pH, temperature.

1. Giới thiệu

Than sinh học là một sản phẩm giàu carbon thu được do nhiệt phân sinh khối các sản phẩm từ thực vật, động vật, kể cả các loại phân chuồng,... được đốt trong điều kiện ít hoặc không có oxy [1]; theo Wu, et al. [2] TSH là sản phẩm bởi nhiệt phân sinh khối chất thải dưới điều kiện giới hạn oxy; còn theo Verheijen, et al. [3] TSH được định nghĩa là vật liệu giàu carbon, cấp hạt mịn, xốp, được sản xuất bằng cách nhiệt phân từ sinh khối hữu cơ trong điều kiện oxy hạn chế và ở nhiệt độ tương đối thấp (< 700°C).

Than sinh học còn được biết đến như một vật liệu bổ sung cho đất để cải tạo và duy trì độ màu mỡ của đất và tăng khả năng lưu giữ carbon trong đất [4]. TSH có cấu trúc xốp với diện tích bề mặt riêng cao, với cấu trúc đặc biệt này đã được chứng minh là có khả năng giữ nước và giữ dinh dưỡng trong đất [3]. TSH ngày càng nhận được nhiều sự chú ý và được khuyến khích bổ sung cho đất bởi vì nó không chỉ có thể giảm thiểu biến đổi khí hậu bằng cách cài lặp carbon từ không khí vào đất [5]. TSH cải thiện tính chất của đất và nâng cao độ phì đất bằng cách cải thiện độ ẩm và duy trì chất dinh dưỡng [6], làm tăng sự hoạt động của các loài vi khuẩn trong đất [7]. TSH có diện tích bề mặt lớn thể hiện khả năng hấp phụ cao đối với các hợp chất hữu cơ. TSH từ rơm rạ, bồ hóng và tro bay (carbon màu đen) và ghi nhận rằng TSH từ rơm rạ có diện tích bề

mặt ($234,9 \text{ m}^2/\text{g}$), độ xốp ($0,4392 \text{ ml/g}$) và số lượng của các nhóm chức năng ($2,995 \text{ mmol/g}$) là lớn nhất [8].

Từ ứng dụng trên thấy, TSH có vai trò rất lớn trong việc hấp phụ dinh dưỡng, cải tạo đất [4] và giảm phát thải khí nhà kính [5]. Tuy nhiên, để có thể ứng dụng TSH vào giải quyết các vấn đề môi trường trên, chúng ta cần hiểu rõ đặc tính của TSH để áp dụng cho phù hợp. Với lý do trên mục tiêu tổng quan về tính chất lý hóa của TSH được thực hiện.

2. Phương pháp nghiên cứu

Trong nghiên cứu này phương pháp được tác giả sử dụng chủ yếu là tổng hợp các nghiên cứu, công trình về TSH đã được công bố trong và ngoài nước để tổng quan về nguồn nguyên liệu, cấu trúc, diện tích bề mặt, đặc tính, cơ chế hấp phụ và khả năng ứng dụng của TSH. Các nội dung và 25 bài báo nghiên cứu khoa học đã được tác giả tổng hợp thể hiện cụ thể qua Bảng 1.

Bảng 1. Tổng hợp các nghiên cứu về than sinh học trong và ngoài nước

STT	Nội dung của nghiên cứu	Nguồn
1	Khái niệm về TSH	[1], [2],[3]

2	Nguồn nguyên liệu hình thành TSH	[9]
3	Phương pháp chính để nhiệt phân sinh khối làm TSH	[10]
4	Cải tạo độ phì nhiêu của đất	[3],[4], [6],[7], [21]
5	Tăng khả năng lưu giữ carbon và giảm thiểu biến đổi khí hậu bằng cách cô lập carbon từ không khí vào đất.	[5]
6	Năng suất của TSH.	[11],[12], [13]
7	Khả năng trao đổi cation (CEC).	[15],[16], [17],[18]
8	Cấu trúc của than sinh học tre.	[20]
9	Độ pH của TSH.	[11],[18], [19]
10	Diện tích bề mặt của TSH.	[8],[22]
11	Cơ chế hấp phụ của TSH.	[23],[24], [25]

3. Quy trình sản xuất than sinh học

3.1. Nguyên liệu sản xuất than sinh học

Ngày nay, người ta có thể sử dụng bất kỳ các loài vật liệu để sản xuất ra TSH như: Gỗ, chất thải từ gỗ, trấu, vỏ hạt, dư lượng phân bón và dư lượng cây trồng,... Ngoài ra, có nhiều nguyên liệu khác cũng có tiềm năng để sản xuất TSH như: Bùn thải, rác thải đô thị, phân gia súc, gia cầm và phân compost [9]. Về nguyên tắc, bất kỳ vật chất hữu cơ nào cũng có thể nhiệt phân, tuy nhiên mỗi loại nguyên liệu khác nhau thì cho ra loại than có đặc tính lý hóa khác nhau. Do đó, thành phần hóa học cấu tạo nên sinh khối vật chất hữu cơ là thành tố quan trọng trong sản xuất TSH.

3.2. Phương pháp sản xuất than sinh học

Hiện nay, các lò đốt sản xuất TSH được thiết kế ở quy mô nhỏ hộ gia đình đến quy mô nhà máy ở các mức độ từ đơn giản đến trang thiết bị hiện đại. Các lò sản xuất TSH công nghiệp sẽ thân thiện với môi trường hơn so với các lò hầm than truyền thống trước đây vì chúng có hệ thống thu gom và xử lý khí thải.

Có 2 phương pháp chính để nhiệt phân sinh khối làm TSH, đó là nhiệt phân nhanh và nhiệt phân chậm:

- Nhiệt phân nhanh: Là quá trình nhiệt phân dùng nhiệt độ cao và thời gian bốc hơi nước nhanh. Phương

pháp này đòi hỏi nguyên liệu đầu vào phải có kích thước nhỏ và được sắp xếp để hơi nước thoát ra nhanh. Nhiệt độ trung bình của phương pháp này khoảng 500°C [10].

- Nhiệt phân chậm: Phương pháp này bao gồm quá trình làm than truyền thống và các phương pháp khác hiện đại hơn. Đặc trưng của phương pháp nhiệt phân chậm là tốc độ làm nóng chậm, thời gian thoát hơi nước dài, nhiệt độ cũng thấp hơn phương pháp nhiệt phân nhanh, thông thường khoảng 400°C , ngoài ra nguyên liệu đầu vào cũng tương đối lớn hơn nhiệt phân nhanh. Sản phẩm chính của phương pháp này chủ yếu là than, nhưng vẫn có sản phẩm lỏng và khí được sinh ra [10].

4. Đặc tính của than sinh học

Thành phần của TSH phụ thuộc vào các tính chất như nguyên vật liệu, nhiệt độ nhiệt phân, thời gian đun, công nghệ đun và có ít hay không có oxy,... Các nghiên cứu đã chỉ ra rằng có rất ít hàm lượng dinh dưỡng có trong than. Theo Al-Wabel, et al. [11] năng suất của TSH conoocarpus giảm khi nhiệt độ nhiệt phân tăng từ 51,33%, 31,86%, 27,22%, 23,19% ở 200°C , 400°C , 600°C và 800°C tương ứng; điều này phù hợp với nghiên cứu của Jindo, et al. [12], nhiệt độ tăng năng suất giảm và ngược lại. Ngoài phụ thuộc vào nhiệt độ năng suất của TSH còn phụ thuộc vào nguyên liệu sử dụng, năng suất dao động từ 34

– 51% [13]. Còn theo Demirbas [14] khi tăng nhiệt độ nhiệt phân thì năng suất TSH giảm, năng suất TSH tăng khi tăng kích thước mẫu. Trong khi nhiệt độ cao và kích thước hạt nhỏ tăng tốc độ đốt kết quả năng suất TSH giảm.

Tính chất lý hóa của TSH phụ thuộc vào nguyên liệu và điều kiện nhiệt phân. Nhiệt độ nhiệt phân thấp năng suất TSH cao; ngược lại, nhiệt độ nhiệt phân cao TSH có hàm lượng carbon cao, diện tích bề mặt lớn, và đặc tính hấp thụ cao. Than sinh học ở nhiệt độ 600°C chứa chất khó phân hủy cao, trong khi ở 400°C chứa nhiều hợp chất bay hơi và dễ phân hủy. Than sinh học từ trấu và rơm có năng suất cao và tính chất hóa học dị thường bởi vì sự kết hợp của các nguyên tố silica trong cấu trúc hóa học của TSH. Than sinh học từ gỗ có hàm lượng carbon cao và đặc tính hấp thụ cao [12].

4.1. Khả năng trao đổi cation (CEC)

Giá trị CEC của than sinh học cho thấy khả năng tiềm tàng của nó để trao đổi cation với dung dịch đất. Quá trình nhiệt phân các chất hữu cơ và việc tiếp xúc với oxy không khí sau đó dẫn đến sự oxy hóa bề mặt TSH. Kết quả của quá trình oxy hóa là sự hình thành các hợp chất có chứa oxy (như cacboxyl, hydroxyl, phenol và nhóm carbonyl) trên bề mặt bên trong của TSH [15]. Các gốc này làm tăng đáng kể điện tích âm và nâng cao khả năng trao đổi cation.

Giá trị CEC của than sinh học bị ảnh

hưởng bởi một số yếu tố sau: Loại sinh khối, quá trình nhiệt phân, nhiệt độ nhiệt phân, pH than sinh học [16, 17], tỷ lệ O/C và hàm lượng khoáng [17]. Theo một số nghiên cứu cho rằng sinh khối ảnh hưởng đến giá trị CEC của than sinh học. Loại quá trình nhiệt phân và điều kiện nhiệt phân cũng được báo cáo là có ảnh hưởng đến giá trị CEC. Theo Lee, et al. [16] giá trị CEC của than sinh học nhiệt phân nhanh gấp đôi giá trị của than sinh học được sản xuất bằng khí hóa và theo Harvey, et al. [17] CEC phụ thuộc vào sự hiện diện của các nhóm chức có tính axit như cacboxyl, anhydrit, lactol,... Các nghiên cứu đã chỉ ra rằng giá trị CEC tăng khi nhiệt độ tăng, cho đến khi đạt đến giá trị lớn nhất, sau đó giá trị CEC giảm khi nhiệt độ tăng. Nhưng nhiệt độ dao động mà tại đó CEC đạt giá trị lớn nhất rất khác nhau, nằm trong khoảng từ 300 đến 550°C [16, 17]. Giá trị CEC lớn nhất khi diện tích bề mặt của TSH lớn nhất [18].

4.2. pH

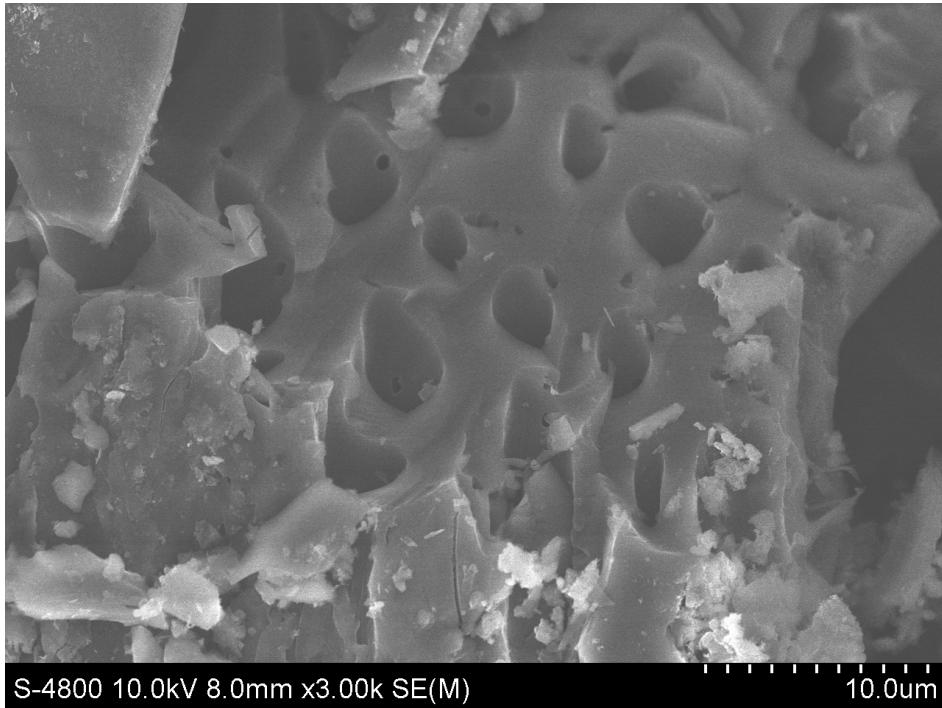
Theo Al-Wabel, et al. [11] TSH có giá trị pH thấp nhất ($pH = 7,37$ ở $200^{\circ}C$) phụ thuộc vào nhiệt độ nhiệt phân. Tuy nhiên, giá trị tăng dần khi nhiệt độ nhiệt phân tăng lần lượt: $pH = 9,67$ (ở $400^{\circ}C$), $pH = 12,21$ (ở $600^{\circ}C$) và $pH = 12,38$ (ở $800^{\circ}C$). Giá trị pH của TSH phụ thuộc vào nguyên liệu và điều kiện làm than [19]. Nó luôn lớn hơn 7, vì thế TSH có tính kiềm, do đó rất tốt để cải tạo đất phèn. pH của TSH thì liên quan đến

hàm lượng tro nên hàm lượng tro cao thì pH cao [18]. pH có ảnh hưởng rất lớn đến các quá trình sinh học xảy ra (quá trình trao đổi chất, quá trình sinh sản và phát triển của vi sinh vật, động vật và thực vật), ảnh hưởng tới các quá trình vật lý xảy ra trong môi trường (quá trình chuyển màu, quá trình chuyển trạng thái rắn, lỏng khí của vật chất, quá trình hòa tan, kết lắng của vật chất) ảnh hưởng rất mạnh đến tất cả các phản ứng hóa học xảy ra trong môi trường.

4.3. Diện tích bề mặt

Diện tích bề mặt riêng là chìa khóa để biết sự tương tác giữa đất và TSH. Nó chịu ảnh hưởng bởi nguyên liệu sinh khối và điều kiện sản xuất. Mặc dù cùng nguyên liệu nhưng công nghệ sản xuất khác nhau sẽ cho ra các loại TSH khác nhau. Than sinh học sản xuất ở nhiệt độ nhỏ hơn $450^{\circ}C$ có diện tích bề mặt riêng $< 10 m^2/g$. Vi lỗ (đường kính $< 2nm$) có ảnh hưởng đến việc tăng diện tích bề mặt.

Hình thái cấu trúc bề mặt của than sinh học trấu được trình bày ở Hình 1. Than sinh học trấu ở nhiệt độ nhiệt phân $700^{\circ}C$ có diện tích bề mặt (BET) là $14,409 m^2/g$. Theo Thoa và cộng sự [20] than sinh học tre ở nhiệt độ nhiệt phân $700^{\circ}C$ có diện tích bề mặt là $357,5 m^2/g$. Điều này cho thấy than sinh học thân gỗ có BET lớn hơn cây thân thảo.



Hình 1. Ảnh SEM của than trấu 700°C ở độ phóng đại 3.000, 10 μ m

Độ xốp cao của TSH thì được giải thích bởi diện tích bề mặt lớn. Diện tích bề mặt của TSH phụ thuộc vào tổng diện tích bề mặt và thể tích lỗ nhỏ của than, khả năng hấp phụ của TSH phụ thuộc vào diện tích bề mặt của than. Diện tích bề mặt của TSH tăng lên khi tăng nhiệt độ nhiệt phân. Khi than có độ xốp cao thì giúp than có khả năng hấp phụ tốt, đồng thời làm tăng khả năng giữ nước và là nơi thuận lợi cho vi sinh vật phát triển để xử lý ô nhiễm hoặc cải tạo độ phì nhiêu của đất [21]. Để tăng diện tích bề mặt của than các nhà nghiên cứu đã sử dụng phương pháp rửa bề mặt của than bằng các dung dịch như KOH, HNO_3 , H_2SO_4 , $KMnO_4$ và H_2O_2 [22]. Than sinh học rơm được sản xuất ở nhiệt độ

650°C và được xử lý bằng KOH có diện tích bề mặt lớn nhất ($179,7 \text{ m}^2/\text{g}$) và thể tích lỗ nhỏ ($0,081 \text{ cc/g}$). Ngược lại, TSH được xử lý bằng H_2SO_4 và HNO_3 hấp phụ đậm thấp hơn và dẫn đến mất độ xốp [22].

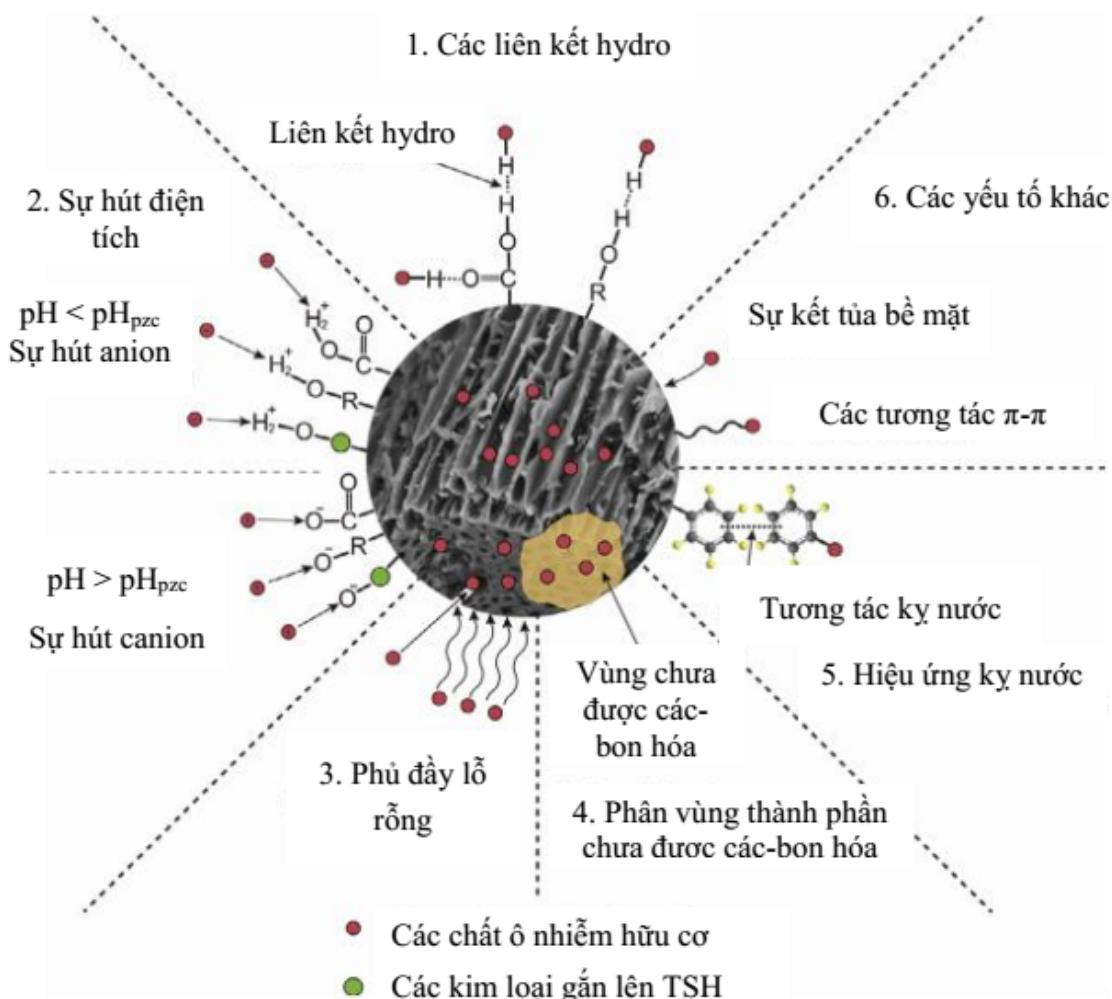
Nguyên liệu và nhiệt độ trong quá trình nhiệt phân có thể ảnh hưởng đến cấu trúc phân tử và sự phân bố kích cỡ của lỗ, do đó ảnh hưởng đến đặc tính hấp thụ hidrocacbon. Cụ thể, diện tích bề mặt riêng và vi lỗ của TSH tăng theo nhiệt độ. Còn diện tích bề mặt của TSH sẽ khác nhau đối với từng loại vật liệu.

5. Cơ chế hấp phụ các chất của than sinh học

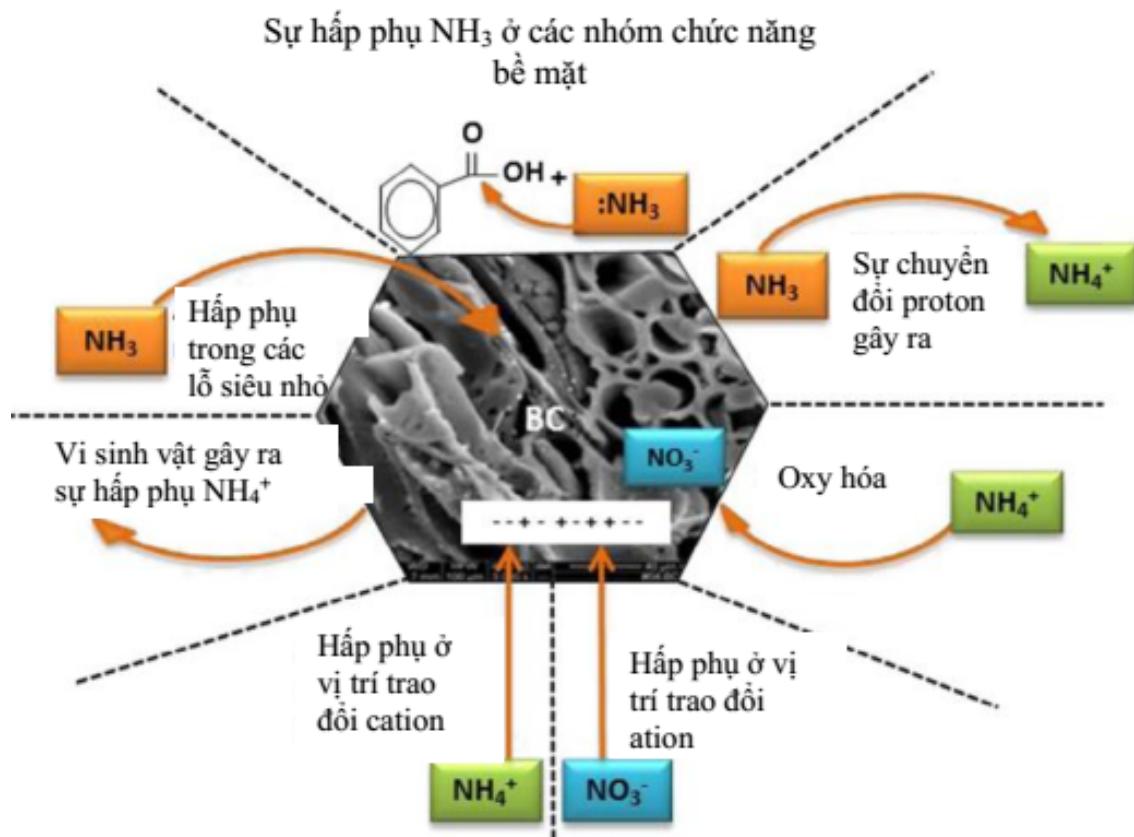
Khả năng hấp phụ của TSH đối với

các chất ô nhiễm khác nhau (kim loại nặng, chất ô nhiễm hữu cơ, và các chất ô nhiễm khác) thì khác nhau và có tương quan với đặc điểm của các chất ô nhiễm. Thêm vào đó cơ chế hấp phụ cũng có thể phụ thuộc sự thay đổi tính chất của TSH như nhóm chức năng bề mặt, đặc điểm bề mặt, cấu trúc lỗ rỗng và thành phần chất khoáng. Hình 2 trình bày cơ

chế hấp phụ các chất ô nhiễm hữu cơ của TSH. Sự hấp phụ các chất hữu cơ của TSH diễn ra theo 6 cơ chế: (1) liên kết hydro, (2) sự hút điện tích, (3) phủ đầy lỗ rỗng, (4) vùng chưa được carbon hóa, (5) hiệu ứng kỵ nước, (6) các yếu tố khác (sự kết tủa bề mặt, các tương tác $\pi-\pi$) và Hình 3 trình bày cơ chế giảm thiểu sự bay hơi của amoniac (NH_3) do TSH.



Hình 2. Cơ chế hấp phụ các chất hữu cơ của TSH [23]



Hình 3. Sơ đồ minh họa các cơ chế giảm thiểu sự bay hơi của ammonium do TSH gây ra [24]

Nhiều nghiên cứu khẳng định các loại TSH khác nhau có ảnh hưởng khác nhau lên sự hấp phụ nitơ ammonium và các cơ chế hấp phụ thì khác nhau dưới các điều kiện phản ứng khác nhau. Các cơ chế hấp phụ: Hấp phụ đa lớp (hấp phụ Freundlich), khoáng hóa hoặc đồng hóa, mô hình động học 2 bậc, hấp phụ vật lý, hấp phụ hóa học, hấp phụ đơn và đa lớp, hấp phụ đơn lớp và động học biểu kiến 2 bậc [25].

6. Kết luận

Tính chất lý hóa của TSH phụ thuộc vào nguyên liệu và điều kiện nhiệt phân. Năng suất, pH của TSH tăng khi nhiệt độ nhiệt phân tăng và ngược lại, nhiệt độ nhiệt phân cao TSH có hàm lượng carbon cao, diện tích bề mặt lớn. Giá trị CEC của than sinh học bị ảnh hưởng bởi một số yếu tố như: Loại sinh khối, quá trình nhiệt phân, nhiệt độ nhiệt phân, pH của TSH. Diện tích bề mặt của TSH tăng lên khi tăng nhiệt độ nhiệt phân.

Tài liệu tham khảo

- [1] J. Lehmann and S. Joseph, *Biochar for Environmental Management: Science and Technology*: Earthscan, 2012.
- [2] S. Wu, H. He, X. Inthapanya, C. Yang, L. Lu, G. Zeng, et al., "Role of biochar on composting of organic wastes and remediation of contaminated soils—a review," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 24, pp. 16560-16577, July 01, 2017.
- [3] F. Verheijen, S. Jeffery, A. Bastos, M. Velde, and I. Diafas, *Biochar Application to Soils – A Critical Scientific Review of Effects on Soil Properties, Processes and Functions*, 2010.
- [4] K. Y. Chan, L. V. Zwieten, I. Meszaros, A. Downie, and S. Joseph, "Using Poultry Litter Biochars as Soil Amendments," *Australian Journal of Soil Research*, vol. 46(5), pp. 437 -444, 08/2008 2008.
- [5] D. A. Laird, *The Charcoal Vision: A Win–Win–Win Scenario for Simultaneously Producing Bioenergy, Permanently Sequestering Carbon, while Improving Soil and Water Quality* vol. 100, 2008.
- [6] J. Lehmann, "Bio-energy in the black," *Frontiers in Ecology and the Environment*, vol. 5, pp. 381-387, 2007.
- [7] J. Lehmann, M. C. Rillig, J. Thies, C. A. Masiello, W. C. Hockaday, and D. Crowley, "Biochar effects on soil biota – A review," *Soil Biology and Biochemistry*, vol. 43, pp. 1812-1836, 2011.
- [8] L. Luo, L. Lou, X. Cui, B. Wu, J. Hou, B. Xun, et al., "Sorption and desorption of pentachlorophenol to black carbon of three different origins," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 185, pp. 639-646, 2011/01/30/ 2011.
- [9] J. Lehmann and S. Joseph, *Biochar for environmental management: science and technology*, Repr. ed.: London: Earthscan, 2010.
- [10] P. A. Brownsort, "Biomass pyrolysis processes: Performance parameters and their influence on biochar system benefits," Master of Science, University of Edinburgh, 2009.
- [11] M. I. Al-Wabel, A. Al-Omran, A. H. El-Naggar, M. Nadeem, and A. R. A. Usman, "Pyrolysis temperature induced changes in characteristics and chemical composition of biochar produced from conocarpus wastes," *Bioresource Technology*, vol. 131, pp. 374-379, 2013/03/01/ 2013.

- [12] K. Jindo, H. Mizumoto, Y. Sawada, M. Sánchez-Monedero, and T. Sonoki, "Physical and chemical characterizations of biochars derived from different agricultural residues," *Biogeosciences*, vol. 11, pp. 6613–6621, 2014.
- [13] M. Piash, M. F. Hossain, and D. Parveen, "Physicochemical properties and nutrient content of some slow pyrolysis Biochars produced from different feedstocks," *Bangladesh J. Sci. Res.*, vol. 29, pp. 111-122, 2016.
- [14] A. Demirbas, "Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 72, pp. 243-248, 2004.
- [15] B. Liang, J. Lehmann, D. Solomon, J. Kinyangi, J. Grossman, O. N. B, et al., "Black Carbon Increases Cation Exchange Capacity in Soils," *Soil Science Society of America Journal*, vol. 70, pp. 1719-1730, 09/01 2006.
- [16] J. Lee, M. Kidder, B. Evans, S. Paik, A. Buchanan, C. Garten, et al., "Characterization of Biochars Produced from Cornstovers for Soil Amendment," *Environmental science & technology*, vol. 44, pp. 7970-4, 10/15 2010.
- [17] O. R. Harvey, B. E. Herbert, R. D. Rhue, and L.-J. Kuo, "Metal Interactions at the Biochar-Water Interface: Energetics and Structure-Sorption Relationships Elucidated by Flow Adsorption Microcalorimetry," *Environmental Science & Technology*, vol. 45, pp. 5550-5556, 2011/07/01 2011.
- [18] Z. Tan, C. S. K. Lin, X. Ji, and T. J. Rainey, "Returning biochar to fields: A review," *Applied Soil Ecology*, vol. 116, pp. 1-11, 2017.
- [19] J. W. Lee, Kidder, M., Evans, B. R., Paik, S., Buchanan Iii, A. C., Garten, C. T., and Brown, R., C. C. o. B. P. f. C. f. S. Amendment., and -. A. Environmental Science & Technology 44, M. Fernanda, "Biochar properties: Transport, fate, and impact," *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, vol. 46, pp. 1183-1296, 2016.
- [20] P. N. Thoa, T. L. H. Ngân, Đ. T. M. Thùy, N. Đ. Phương, Đ. T. M. Phượng, N. X. Lộc, N. H. Chiếm, "Ảnh hưởng của pH, khối lượng, thời gian và nồng độ nitrat lên khả năng hấp phụ nitrat của than tre trong nước thải biogas". *Tạp chí Khoa học Trường Đại học Cần Thơ*. Tập 57, số CĐ Môi trường & Biến đổi khí hậu, tr. 14-23, 2021.
- [21] T. V. Cường, "Nghiên cứu ứng dụng than sinh học từ phụ phẩm cây lúa để cải tạo môi trường đất xám bạc màu," Luận án Tiến sĩ, Đại học Khoa học tự nhiên - Đại học Quốc gia Hà Nội, 2015.

- [22] S. M. Yakout, A. El Hakim M. Daifullah, and S. A. El-Reefy, "Pore structure characterization of chemically modified biochar derived from rice straw," *Environmental Engineering and Management Journal*, vol. 14, pp. 473-480, 2015.
- [23] X. Tan, Y. Liu, G. Zeng, X. Wang, X. Hu, Y. Gu, *et al.*, "Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions," *Chemosphere*, vol. 125, pp. 70-85, 2015.
- [24] S. Mandal, R. Thangarajan, N. S. Bolan, B. Sarkar, N. Khan, Y. S. Ok, *et al.*, "Biochar-induced concomitant decrease in ammonia volatilization and increase in nitrogen use efficiency by wheat," *Chemosphere*, vol. 142, pp. 120-127, 2016.
- [25] M. Jawaid, P. Liang, H. Yu, J. Huang, Y. Zhang, H. Cao, *et al.*, "The Review on Adsorption and Removing Ammonia Nitrogen with Biochar on its Mechanism," *MATEC Web of Conferences*, vol. 67, p. 07006, 2016.