

Extraction of Humic Acid from Lignite Coals using Stirred Tank Reactors (STRs): Assessment of Process Parameters and Final Product Characterization

EHSAN SARLAKI^{1*}, MOHAMMAD SOKHANDAN TOOMAJ², ALI SHARIF PAGHALEH³, MOHAMMAD HOSSEIN

KIANMEHR⁴, OMID NIKOUSEFAT⁵

1. Ph.D Student of Mechanical Engineering of Biosystems, Department of Agro-Technology Engineering, College of Abouraihan, University of Tehran, Tehran, Iran
2. Ph.D Student, Department of Mechanical Engineering of Biosystems, University of Shahrekord, Shahrekord, Iran
3. Associate Professor, Department of Food Technology Engineering, College of Abouraihan, University of Tehran, Tehran, Iran
4. Professor, Department of Agro-Technology Engineering, College of Abouraihan, University of Tehran, Tehran, Iran
5. Ph.D Student, Chemistry Department, Amirkabir University of Technology (Tehran Polytechnic), Tehran, Iran

(Received: June. 17, 2018- Revised: Nov. 11, 2018- Accepted: Nov. 17, 2018)

ABSTRACT

Extraction of humic acid (HA) from lignite coals that are rich in humic compounds has been highlighted in recent years as a superior and prominent research issue. The conventional technique used to extract HA is based on their solubility in alkaline and acidic mediums. Most literatures have reported the extraction time and separation of HA to be 24 hours and the extraction efficiency between 10 to 80%. In this research, the intensification of HA extraction from lignite coals has been studied. For this purpose, a batch stirred tank reactor (BSTR) was first designed and then fabricated. The processing parameters such as temperature at three levels (50, 70 and 90° C), process time at three levels (1, 2 and 4 hours) and stirring speed at three levels (250, 550 and 850 rpm) were considered as independent variables and extraction yield of HA was considered as dependent variable and the performance of the constructed reactor was compared with a conventional method (Hot Plate device). The statistical results of variance analysis (ANOVA) showed a significant difference between the yield of HA extraction with the reactor and Hot Plate method. Under the same conditions of temperature, stirred speed and process time, the yield of HA extraction with the reactor was 30% higher than the Hot Plate device. The optimal conditions for extraction of HA by the reactor were obtained at temperature of 90° C, stirring speed of 850 rpm and 4 hour process time. In these conditions, 56.8% of HA was extracted and separated from lignite coals. The qualitative results of FT-IR spectroscopy showed a predominant aromatic and rich in carboxylic, phenolic and hydroxylic functional groups with aliphatic side chains in the HA structure. The results of quantitative analysis of the CHNOS main elements and atomic ratios (C/N, O/C and H/C), confirms the quality of the used coal and also matches up the quality indices of produced HA with the IHSS standard and commercial Aldrich HA samples.

Keywords: Humic Acid, Lignite Coals, Extraction Yield, Intensification, STR Reactors.

استخراج هیومیک اسید از زغال سنگ‌های لیگنایت با استفاده از راکتورهای مخزنی همزن دار (STRs): ارزیابی پارامترهای فرآیند و خواص محصول نهایی

احسان سرلکی^{۱*}، محمد سخندان توماج^۲، علی شریف پاقلعه^۳، محمد حسین کیان مهر^۴، امید نیکوصفت^۵

۱. دانشجوی دکتری، گروه مهندسی فنی کشاورزی، پردیس ابوریحان، دانشگاه تهران، تهران، ایران

۲. دانشجوی دکتری، گروه مهندسی مکانیک بیوسیستم، دانشگاه شهرکرد، شهرکرد، ایران

۳. استادیار، گروه مهندسی فناوری صنایع غذایی، پردیس ابوریحان، دانشگاه تهران، تهران، ایران

۴. استاد، گروه مهندسی فنی کشاورزی، پردیس ابوریحان، دانشگاه تهران، تهران، ایران

۵. دانشجوی دکتری، گروه شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر (پلی تکنیک)، تهران، ایران

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۳/۲۷ - تاریخ بازنگری: ۱۳۹۷/۸/۲۰ - تاریخ تصویب: ۱۳۹۷/۸/۲۶)

چکیده

استخراج هیومیک اسید از زغال سنگ‌های لیگنایت غنی از ترکیبات هیومیکی، در سال‌های اخیر به‌عنوان یک موضوع و فرصت برجسته تحقیقاتی مطرح شده است. تکنیک رایج برای استخراج هیومیک اسید بر پایه حلالیت آن‌ها در محیط‌های قلیایی و اسیدی است. اکثر پژوهش‌ها، مدت‌زمان استخراج و تفکیک هیومیک اسید را ۲۴ ساعت و بازده استخراج را بین ۱۰ تا ۸۰٪ گزارش کرده‌اند. در این پژوهش، شدت‌بخشی استخراج هیومیک اسید از زغال سنگ‌های لیگنایت، مورد مطالعه قرار گرفته است. بدین منظور، ابتدا یک راکتور مخزنی همزن دار ناپیوسته طراحی و سپس ساخته شد. پارامترهای عملیاتی فرآیند مانند دما در سه سطح (۵۰، ۷۰ و ۹۰ درجه سلسیوس)، مدت‌زمان فرآیند در سه سطح (۱، ۲ و ۴ ساعت) و سرعت همزنی در سه سطح (۲۵۰، ۵۵۰ و ۸۵۰ دور بر دقیقه) به‌عنوان متغیرهای مستقل و بازده استخراج هیومیک اسید به‌عنوان متغیر وابسته در نظر گرفته شدند و بازده راکتور ساخته‌شده با روش مرسوم (دستگاه هات پلیت) مورد مقایسه قرار گرفت. نتایج آماری تجزیه واریانس (ANOVA) حاصل از تحلیل داده‌ها، اختلاف معنی‌داری در بازده استخراج هیومیک اسید با راکتور ساخته‌شده و روش هات‌پلیت نشان داد. تحت شرایط یکسان دما، سرعت همزن و مدت‌زمان فرآیند، بازده استخراج هیومیک اسید با راکتور در مقایسه با روش هات‌پلیت به میزان ۳۰٪ بیشتر بود. بیشترین بازده استخراج هیومیک اسید توسط راکتور در دمای ۹۰ درجه سلسیوس، سرعت همزنی ۸۵۰ دور بر دقیقه و زمان فرآیند ۴ ساعت حاصل شد. در این شرایط، ۵۶/۸ درصد هیومیک اسید از زغال سنگ‌های لیگنایت، استخراج و جداسازی شد. نتایج آنالیز کیفی طیف‌سنجی FT-IR، یک ساختار غالب آروماتیک و غنی از گروه‌های عاملی کربوکسیلی، فنولی و هیدروکسیلی با زنجیره‌های جانبی آلیفاتیک را در ساختار هیومیک اسید نشان داد. نتایج آنالیز CHNOS و نسبت‌های اتمی (C/N، O/C و H/C) نیز علاوه بر تأیید کیفیت زغال سنگ استفاده‌شده، شاخص‌های کیفی هیومیک اسید استخراج‌شده را با نمونه‌های هیومیک اسید استاندارد IHSS و تجاری آلدریچ مطابقت می‌دهد.

واژه‌های کلیدی: هیومیک اسید، زغال سنگ‌های لیگنایت، بازده استخراج، شدت‌بخشی، راکتورهای STR.

مقدمه

و انرژی حرارتی^۳ و همچنین محتوای بالای رطوبت، خاکستر و اکسیژن آلی، به‌عنوان یک سوخت نامرغوب و درجه دوم^۴ شناخته می‌شوند، لذا به‌کارگیری روش‌های کارآمد و پاک برای بهره‌برداری از آن‌ها ضرورت می‌یابد. به همین دلیل امروزه به‌عنوان منابعی برای ترکیبات هیومیکی در نظر گرفته می‌شوند (Hakli et al., 2007). استخراج مواد هیومیکی از زغال سنگ‌های لیگنایت که حاوی هیومیک اسید بیش از ۵۰٪ می‌باشند به یک موضوع

زغال سنگ‌های رده پایین^۱ شامل لیگنایت، لئوناردیت، قهوه‌ای و پیت نوعی زغال سنگ با درجه اکسیداسیون بالا هستند که در فرآیند کربنی شدن زغال سنگ‌های حاوی مواد هیومیکی^۲ تشکیل می‌شوند. لیگنایت‌ها، حدود ۴۰ درصد از ذخایر زغال سنگ جهانی را شامل می‌شوند (Doskočil et al., 2017; Huculak-Mączk et al., 2018). لیگنایت‌ها به دلیل محتوای پایین درجه زغالی شدن

* نویسنده مسئول: e.sarlaki685@ut.ac.ir

1. Low rank coals
2. Humic Substances
3. low calorific value
4. Inferior fuel

تجاری اکثراً به روش استخراج قلیایی از زغال سنگ های لیگنایت و لئوناردیت تولید شده و در مصارف کشاورزی به عنوان محرک- های زیستی^۵ (Rose *et al.*, 2014)، کاربردهای صنعتی به عنوان تیمار برای آب های آلوده به فلزات سنگین (Sun *et al.*, 2015)، صنایع کاغذ، چسب، رنگ و سرامیک به عنوان مواد کمک کننده، صنایع نفت برای حفاری سیالات، صنایع الکتروشیمیایی و باطری- سازی (Sun *et al.*, 2015)، به عنوان ماده دارای خواص فعال کننده سطح (بایو-سورفکتانت) (Conte *et al.*, 2005; Salati *et al.*, 2011)، در مصارف پزشکی و دارویی (Klocking & Helbig, 2005)، کاربرد در علوم نانو به عنوان مواد سوپر جاذب (Zhang *et al.*, 2013) و برای کنترل و جذب فلزات سنگین و گازهای سمی (SO₂, NO_x, H₂S, CO₂) حاصل از انتشار گازهای احتراقی (Sun *et al.*, 2010; Hu *et al.*, 2015) استفاده می شود. استخراج مواد هیومیکی از زغال سنگ های هیومیکی با سه روش عمده انجام می گیرد: (۱) استخراج های قلیایی، (۲) استخراج اسیدی و (۳) تخمیر با میکروارگانیسم ها. در مقایسه با روش استخراج قلیایی، ترکیبات هیومیکی حاصل از استخراج اسیدی حاوی ناخالصی های بیشتر و روش تخمیر با میکروارگانیسم ها، زمان واکنش طولانی تر و بازده پایین تری دارند. بنابراین این دو روش فقط به استفاده در مقیاس آزمایشگاهی محدود می شوند. روش های استخراج قلیایی به دلیل افزایش بازده استخراج، امروزه به طور گسترده ای استفاده می شوند (Erdogan *et al.*, 2005; Tao *et al.*, 2011). با این حال، محققان با توجه به بازده استخراج قلیایی و همچنین فواید و کاربردهای گسترده هیومیک اسید در مصارف کشاورزی و دیگر صنایع، باز هم در اندیشه فرآیندی مناسب در راستای شدت- بخشی^۶ بازده استخراج، کاهش زمان فرآیند و مصرف کاتالیست بوده اند.

به طور کلی، روش های استخراج مواد هیومیکی شامل روش استخراج بین المللی استاندارد IHSS^۷، روش های مرسوم (همزن مکانیکی)، روش های شدت بخشی فرآیند شامل استخراج به کمک فراصوت، استخراج به کمک ریزموج، استخراج به کمک سوکسله، استخراج به کمک راکتورهای حفره زای هیدرودینامیکی، استخراج به کمک راکتورهای تخلیه الکتریکی، استخراج به کمک جریان پالسی می باشند و همچنین روش های پیش فرآیند اکسیداسیونی نظیر اکسیداسیون با هوا^۸، اکسیداسیون با نیتریک اسید^۹، اکسیداسیون با آمونیاک^{۱۰} و اکسیداسیون با کاتالیست ها برای

برجسته مطالعاتی در سال های اخیر تبدیل شده است (Sarlaki *et al.*, 2017; Sharif *et al.*, 2017; Sharif *et al.*, 2017). ذخایر زغال سنگ ایران چیزی در حدود ۷ الی ۱۰ گیگا تن تخمین زده شده و اکثر مکان های زغال سنگ ایران به دو حوزه البرز شمالی و حوزه کرمان مرکزی مربوط می شوند. زغال سنگ های کرمان مرکزی حدود ۱/۳ گیگا تن تخمین زده شده که از این مقدار ۳۵۰ مگا تن قابل کک، ۳۳۰ مگا تن برای مصارف حرارتی و مابقی برای مصارف دیگر استفاده می شوند. کیفیت زغال سنگ- های کرمان در رده لیگنایت تا بیتامینوس و نیمه بیتامینوس قرار می گیرند (Moosavi Rad, 2010). مهم ترین عامل برای استفاده از زغال سنگ های لیگنایت به عنوان منبع ترکیبات هیومیکی، محتوای هیومیک اسید آن ها است. مقدار هیومیک اسید قابل استخراج به نوع فرآیند، معرف استخراج کننده قلیایی، دمای واکنش، اندازه ذرات زغال سنگ، نسبت جامد به مایع، زمان فرآیند و مهم تر از همه منبع و منشأ اصلی و اولیه آن ها بستگی دارد (Saito & Seckler, 2014). مقدار هیومیک اسید بالقوه در انواع منابع هیومیکی نظیر زغال سنگ های لئوناردیت، لیگنایت، پیت، ساپروپیل پیت^۱، زغال سنگ های قهوه ای، کمپوست و خاک های دوغابی^۲ به ترتیب (۴۰-۸۵)، (۱۰-۵۰)، (۱۰-۳۵)، (۱۰-۳۰)، (۱۰-۲۵) و (۲-۵) و (۱-۵) درصد گزارش شده است (Tan, 2014; Doskočil *et al.*, 2017). ترکیبات هیومیکی استخراج شده از زغال سنگ های هیومیکی حاوی گروه های عاملی کربوکسیلات (COO-R)، کتون (R-O-R)، فنول های آروماتیک (Ar-OH) و گروه های هیدروکسیلی (R-OH) هستند (Demirbas *et al.*, 2006). هیومات های تجاری مایع با درصد خلوص بالا به فرم نمک های سدیم، پتاسیم و کلسیم در بازار موجود هستند. مزایای هیومیک اسید های استخراج شده از انواع زغال سنگ های هیومیکی در مطالعات متعددی (Sharif *et al.*, 2002; Kirn *et al.*, 2010; Ertani *et al.*, 2011; Tahir *et al.*, 2011; Daur & Bakhshwain, 2013; Sadiq *et al.*, 2014; Arjumend *et al.*, 2015; Qian *et al.*, 2015; Nagasawa *et al.*, 2016; Ciarkowska *et al.*, 2017) نشان داده شده است. ترکیبات هیومیکی استخراج شده از زغال سنگ، می توانند به طور مستقیم و همچنین به صورت پودری به عنوان نمک های هیومات (سدیم هیومات، پتاسیم هیومات) بعد از مراحل ته نشینی^۳، فیلتراسیون، تبخیر و کریستالی شدن^۴ برای مصارف کشاورزی استفاده گردند (Tahiri *et al.*, 2016). در حال حاضر مواد هیومیکی، در مقیاس

6. Intensification
7. International Humic Substances Society
8. Air Oxidation
9. Nitric Acid Oxidation
10. Ammonia Oxidation

1. Sapropel Peat
2. Sludge Soils
3. Precipitation
4. Vaporization and Crystallization
5. Biostimulants

Saito & Seckler (2014)، هیومیک اسید را از زغال سنگ پیت با استفاده از کاتالیست KOH به روش استخراج قلیایی در یک دستگاه هات پلیت با دور همزنی ۳۰۰ دور بر دقیقه استخراج کردند. نتایج نشان داد که ۲۵ تا ۳۵ درصد هیومیک اسید از پیت‌های مختلف استخراج می‌شود. استخراج هیومیک اسید از زغال سنگ لیگنایت با استفاده از پیش‌فرآیند فراصوت و اکسیداسیون با نیتریک اسید مورد بحث قرار گرفت. نتایج نشان داد ترکیب فراصوت و اکسیداسیون با نیتریک اسید در شرایط بهینه فرکانس ۸۰ کیلوهرتز، دمای اکسیداسیون ۵۰ درجه سلسیوس، نسبت نیتریک اسید به لیگنایت ۵:۱، زمان اکسیداسیون ۹۰ دقیقه و غلظت نیتریک اسید ۱/۵ مول بر لیتر تا ۶۵ درصد بازده استخراج را افزایش می‌دهد (Gao et al., 2013).

Doskočil et al. (2017)، هیومیک اسید را از چندین نمونه لیگنایت از شش منطقه زغال سنگ اروپا براساس روش اصلاح‌شده استاندارد بین‌المللی IHSS استخراج نمودند. بازده استخراج هیومیک اسید برای انواع زغال سنگ لیگنایت بین ۳ تا ۱۱/۴ درصد گزارش شد.

Zara et al. (2017)، هیومیک اسید را از زغال سنگ‌های لیگنایت پاکستان استخراج و آنالیزهای FT-IR، CHNOS و ^{13}C NMR را به منظور ارزیابی کیفی محصول مورد بررسی قرار دادند. ابتدا زغال سنگ توسط نیتریک اسید ۲ درصد پیش تیمار گردید و سپس با حلال پتاسیم هیدروکسید استخراج قلیایی انجام شد. مقدار هیومیک اسید در ترکیبات استخراج‌شده نیز توسط آنالیزهای گراویمتری و طیف‌سنجی مشخص گردید. نتایج نشان داد که بین ۱۰ تا ۳۰ درصد هیومیک اسید از لیگنایت‌های نواحی مختلف پاکستان قابل استخراج است.

استفاده از راکتور برای افزایش نرخ استخراج مواد هیومیکی از زغال سنگ در مطالعات پیشین مورد بررسی قرار گرفت. فناوری‌های مختلفی مانند استخراج با راکتور حفره‌زای هیدرودینامیکی^۳، راکتور تخلیه الکتریکی^۴، فراصوت و همچنین استخراج تحت حرارت و همزن‌های مکانیکی برای استخراج مواد هیومیکی از زغال سنگ‌های پیت استفاده شد. نتایج نشان داد که بازده استخراج (غلظت ترکیبات هیومیکی در مواد استخراج‌شده) با راکتور تخلیه الکتریکی و راکتور حفره‌زا نسبت به دیگر روش‌ها بیش‌تر است (به ترتیب ۱۱ و ۱۳ گرم بر لیتر) و در توان‌های بالاتر از فراصوت بازده استخراج افزایش می‌یابد (Sire et al., 2009). با توجه به اهمیت و کاربردهای گسترده هیومیک اسید در

استخراج هیومیک اسید استفاده می‌شود (Gao et al., 2005; Romaris-Hortas et al., 2007; Sire et al., 2009; Tao et al., 2011). قابل ذکر است که استفاده از فنون اکسیداسیون به منظور اکسیداسیون هیومیک اسید و افزایش استخراج آن می‌تواند موجب اکسیدشدن جز هیومین نیز شود ولی مقدار پارامترهای مهم در فرآیند، مانند دمای اکسیداسیون در این مورد قابل بهینه شدن است و برای تفکیک بین هیومیک استحصالی ناشی از اکسیداسیون اجزای هیومیکی با هیومین اکسیدشده می‌توان از آنالیزهای هیومیکی مبتنی بر روش‌های کالیفرنیا (CDFA^۱) استفاده کرد که مقدار مشخص هیومیک اسید را در مقایسه با روش گراویمتری نشان داده و می‌تواند معیار مناسبی برای تفاوت بین هیومیک اسید با هیومین اکسید شده ایجاد کند (Lamar et al., 2009; Lamar & Talbot, 2014).

Tao et al. (2011)، مواد هیومیکی را از زغال سنگ‌های لیگنایت معادن چین توسط دستگاه هات پلیت استخراج و از کاتالیست آنتراکوئینون برای افزایش بازده استفاده کردند. نتایج نشان داد که افزایش ۲۰ درصدی در فرآیند استخراج مواد هیومیکی در اثر اضافه کردن آنتراکوئینون به محلول قلیایی حاصل شده است. یافته‌های آن‌ها نشان داد که با مصرف ۰/۷۵ درصد از کاتالیست آنتراکوئینون در شرایط بهینه ۸۰ درجه سلسیوس، سرعت همزنی ۶۰۰ دور بر دقیقه و نسبت جامد به مایع ۱:۳، مصرف کاتالیست استخراج‌کننده NaOH از ۱۲ به ۹ درصد و زمان استخراج از ۶۰ به ۳۰ دقیقه کاهش می‌یابد که در نهایت افزایش بازده استخراج مواد هیومیکی از ۶۰ به ۸۰ درصد می‌رسد. محققان چینی با پیش‌فرآیند اکسیداسیون کاتالیستی^۲، هیومیک اسید را از زغال سنگ‌های معادن چین استخراج نمودند. نتایج نشان داد که بازده استخراج هیومیک اسید در اثر پیش-فرآیند با کاتالیست AC-NiSO₄، با افزایش ۱۸/۷ درصدی به ۳۶ درصد می‌رسد (Zhiyuan et al., 2012).

Nasir et al. (2011)، با استفاده از روش مرسوم استخراج قلیایی با حلال ۱ مولار NaOH و روش پیش‌فرآیند اکسیداسیون با ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد نیتریک اسید (HNO₃)، هیومیک اسید را از زغال سنگ‌های لیگنایت پاکستان در دمای ۶۰ درجه سلسیوس و به مدت ۲ ساعت با دستگاه هات پلیت استخراج کردند. نتایج نشان داد که بازده استخراج هیومیک اسید با روش معمول ۱۸ درصد است در حالی که با پیش‌فرآیند اکسیداسیون با نیتریک اسید مقدار استخراج هیومیک اسید با افزایش مصرف نیتریک اسید از ۵ به ۱۵ درصد، از ۲۵ به ۴۸ درصد افزایش یافت.

3. Hydrodynamic Cavitation Reactor
4. Electrical Discharge Reactor

1. California Department of Food and Agriculture method
2. Catalytic Oxidation

دماسنج، اینورتر مورد مطالعه قرار گرفتند. سیستم سرمایش و گرمایش نیز توسط طراحی یک ژاکت در بدنه خارجی مخزن راکتور تأمین گردید. این راکتور از یک مخزن ۱۰ لیتری از جنس استیل ضد زنگ گرید ۳۱۶ (St 316) با ضخامت ۶ میلی‌متر ساخته شد و به یک شاسی ۳ پایه ثابت گردیده است. راکتور مجهز به یک ترموکوپل است که توسط یک نمایشگر می‌توان دمای خوراک داخل راکتور را مشاهده نمود. از یک الکتروموتور ۰/۷۵ کیلوواتی برای چرخش همزن‌های توربینی با ۴ پره‌ی شیب‌دار^۲ در داخل راکتور متصل به یک شفت که توسط یک کوپلینگ به الکتروموتور متصل شده است، استفاده گردیده است. از یک اینورتر برای کنترل سرعت الکتروموتور نیز استفاده شد. سیستم گرمایشی برای انتقال حرارت به مواد داخل راکتور توسط طراحی یک هلیس در دور تا دور مخزن داخلی راکتور انجام شد. سیال گرم از ورودی مخزن که در بالای آن قرار دارد وارد شده و بعد از گردش میان دو جداره مخزن از انتهای مخزن خارج می‌گردد. برای جلوگیری از افزایش بیش از حد دمای مورد نیاز و کنترل دماهای دلخواه، از محفظه‌ی آب سرد استفاده شد. راکتور ساخته‌شده را می‌توان در شکل ۱-ج ملاحظه نمود.

استخراج مواد هیومیکی با راکتور ساخته‌شده

به‌منظور استخراج مواد هیومیکی از زغال‌سنگ، نسبت جامد به مایع ۱:۱۰ و معرف استخراج‌کننده سدیم هیدروکسید ۰/۵ مولار مطابق روش انجمن بین‌المللی مواد هیومیکی (IHSS)، در نظر گرفته شد. آزمایش‌ها بر اساس فاکتورهای متغیر مانند سرعت همزنی (۲۵۰، ۵۵۰ و ۸۵۰ دور بر دقیقه)، دمای فرآیند (۵۰، ۷۰ و ۹۰ درجه سلسیوس) و زمان واکنش (۱، ۲ و ۴ ساعت) در سه سطح انجام شد. پس از پایان هر آزمایش ترکیبات استخراج‌شده از خروجی مخروطی شکل پایین راکتور تخلیه شدند. سپس مواد جامد نامحلول هیومین از جز محلول با یک دستگاه سانتریفیوژ (۳۵۰۰ rpm و ۱۵ دقیقه) جداسازی شد. هیومیک اسید سپس با روش استخراج اسیدی ۶M HCl تا pH=1 از ترکیبات محلول پس از ته‌نشینی با سانتریفیوژ استخراج گردید. فرآیند پالایش و حذف ناخالصی‌های موجود در هیومیک اسید مانند یون کلر Cl⁻، با آبشویی هیومیک اسید در آب مقطر اسیدی شده انجام شد (Lamar et al., 2014; Lamar & Talbot, 2009). نهایتاً هیومیک اسید پس از سانتریفیوژ و جداسازی در دمای ۵۰ درجه سلسیوس در آن خشک گردید. استخراج هیومیک اسید به کمک دستگاه هات‌پلیت (شکل ۱-د) نیز به‌مانند روش راکتور در فاکتورهای مشابه با سطوح یکسان برای مقایسه آزمون گردید.

صنایع مختلف، استخراج و تولید با بازده بالای این ماده ارزشمند، می‌تواند یک ایده نوین و چالش تحقیقاتی تلقی شود. هدف از این پژوهش، ابتدا طراحی و ساخت یک راکتور مخزنی همزن‌دار ناپیوسته (BSTR^۱) برای استخراج مواد هیومیکی از زغال‌سنگ-های لیگنیت است. در این راستا، اثر پارامترهای عملیاتی مانند زمان واکنش، دمای فرآیند و سرعت همزنی بر بازده استخراج آزمون شد و نتایج آن با روش استخراج به کمک دستگاه هات‌پلیت با همزن مغناطیسی^۲ مقایسه گردید. نهایتاً خواص کمی-کیفی محصول هیومیک اسید استخراج‌شده با روش‌های طیف‌سنجی CHNOS و FT-IR ارزیابی و با نمونه‌های تجاری آلدريج و استاندارد IHSS مقایسه شد.

مواد و روش‌ها

مواد

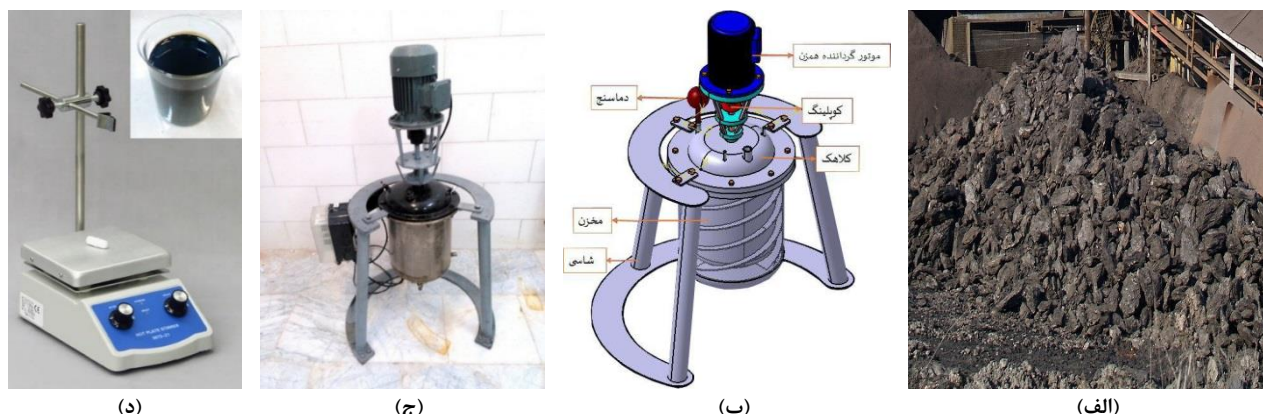
از معرف استخراج‌کننده سدیم هیدروکسید (NaOH) با گرید آزمایشگاهی ساخت شرکت مرک به‌عنوان معرف قلیایی و از هیدروکلریک اسید (HCl) به‌عنوان معرف اسیدی استفاده شد. نمونه‌های زغال‌سنگ، از زغال‌سنگ‌های لیگنیت معادن زرد کرمان انتخاب و در کیسه‌های پلاستیکی بسته‌بندی شده به آزمایشگاه منتقل شدند (شکل ۱-الف). نمونه‌های زغال‌سنگ ابتدا توسط دستگاه خردایش فکی کوچک^۳ ساخت شرکت فریتچ (Fritsch) آلمان به ذراتی تا اندازه ۵ mm ریز شدند. برای استخراج مواد هیومیکی از زغال‌سنگ، نمونه‌های خردشده میلی-متری به ذراتی تا اندازه‌های میکرونی با دستگاه مورتار آزمایشگاهی^۴ تبدیل شدند. از این ذرات ریزشده تا سطح میکرون برای آنالیزهای کیفی زغال‌سنگ و فرآیندهای استخراج مواد هیومیکی در این مطالعه استفاده گردید.

طراحی و ساخت راکتور

در این مطالعه یک راکتور مخزنی همزن‌دار ناپیوسته (BSTR) برای استخراج مواد هیومیکی از زغال‌سنگ‌های لیگنیت انتخاب شد. این راکتور ابتدا در نرم‌افزار کتیا ورژن CATIA V5 R20 مدل‌سازی گردید (شکل ۱-ب). با توجه به پارامترهایی نظیر اندازه و ابعاد راکتور و مواد سازنده آن، خصوصیات فیزیکی شیمیایی واکنش‌دهنده‌ها و شرایط واکنش، نوع سیستم همزن و شدت دوران آن، سیستم اعمال و کنترل حرارت در راکتور و مطالعات هیدرودینامیکی جریان داخل راکتور، یک راکتور مخزنی همزن‌دار ناپیوسته طراحی و ساخته شد. اصول طراحی و ساخت تمام اجزای راکتور از جمله: مخزن، همزن، الکتروموتور، شفت همزن،

4. laboratory type mortar
5. Pitched 4-blade turbines

1. Batch Stirred Tank Reactor
2. Hot plate with magnetic stirrer
3. small jaw crusher



شکل ۱. زغال سنگ لیگنایت مورد مطالعه (الف)، نمای سه-بعدی راکتور مخزنی همزن دار ناپیوسته (BSTR) طراحی شده در نرم افزار کتیا (ب)، تصویر حقیقی راکتور ساخته شده (ج) و دستگاه هات پلیت با همزن مغناطیسی برای عصاره گیری مواد هیومیک از زغال سنگ لیگنایت (د).

دستگاه، طیف های مادون قرمز در رزولوشن 4 cm^{-1} و محدوده 400 تا 4000 cm^{-1} ثبت گردید.

تعیین محتوای خاکستر و رطوبت

درصد خاکستر موجود در زغال سنگ و هیومیک اسید، به وسیله دستگاه کوره مافل (Lengton ECF 12/10) انجام شد. محتوای خاکستر نمونه ها بعد از گداخت نمونه در دمای 750°C برای ۴ ساعت براساس روش استاندارد ASTM (D3174) تعیین شد. محتوای رطوبت نمونه ها نیز براساس استاندارد ASTM (moisture, D3173) مشخص شد (Demirbas *et al.*, 2006).

نتایج و بحث

ارزیابی استخراج هیومیک اسید با راکتور ساخته شده

بررسی اثر غلظت حلال NaOH

به منظور تعیین غلظت بهینه حلال NaOH، فرآیند استخراج مواد هیومیکی از زغال سنگ با استفاده از روش استخراج قلیایی و دستگاه هات پلیت انجام شد. مقادیر هیومیک اسید استخراج شده در جدول (۱) آورده شده است. با توجه به داده های جدول، با افزایش غلظت حلال از $0/2$ تا $0/5$ مولار، درصد هیومیک اسید استخراجی ابتدا افزایش می یابد. اما با افزایش بیشتر غلظت حلال تا ۱ مولار، مقدار هیومیک اسید حاصله شروع به کاهش می کند. بنابراین می توان نتیجه گرفت که غلظت بهینه برای استخراج هیومیک اسید از زغال سنگ، غلظت $0/5$ مولار است. در این غلظت، مقدار هیومیک اسید تولیدی $34/8$ درصد است که در مقایسه با غلظت های کمتر و بیشتر از آن، بازده بهتری را نشان می دهد. علت این موضوع می تواند موازنه استوکیومتری حلال سدیم هیدروکسید با ترکیبات زغال سنگ باشد. همچنین افزایش

محاسبه بازده استخراج هیومیک اسید

بازده استخراج هیومیک اسید از زغال سنگ لیگنایت با رابطه (۱) به دست می آید (Tao *et al.*, 2011):
(رابطه ۱)

$$\text{Extraction Yield} \left(\frac{W}{W}, \% \right) = \frac{\text{Weight of oven dry precipitates of HA}}{\text{Weight of primary coal sample}} \times 100$$

طرح آماری و تحلیل داده ها

بازده استخراج هیومیک اسید به صورت آزمایش فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی توسط نرم افزار آماری SAS مورد تحلیل و تجزیه قرار گرفت. مقایسه میانگین ها نیز توسط آزمون چند دامنه ای دانکن در سطح 5% انجام شد.

آنالیز خواص کمی-کیفی محصول هیومیک اسید

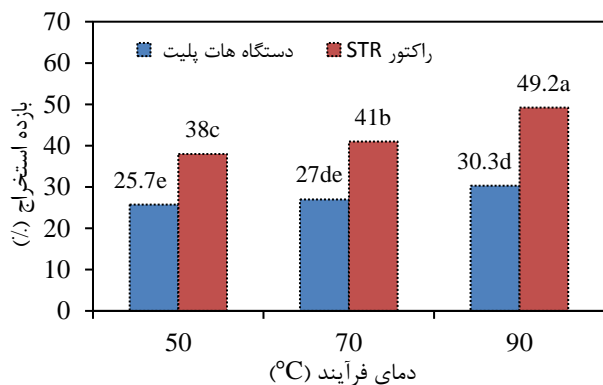
آنالیز عناصر اصلی CHNOS

میزان عناصر اصلی تشکیل دهنده زغال سنگ اولیه و هیومیک اسید استخراج شده از آن مانند کربن، نیتروژن، هیدروژن و گوگرد کل، با دستگاه آنالیز عناصر CHNOS مدل EA1112 ساخت ایتالیا تعیین گردید. مقدار درصد اکسیژن و نسبت های اتمی C/N، H/C و O/C نیز براساس داده های نتایج عناصر اصلی محاسبه گردید.

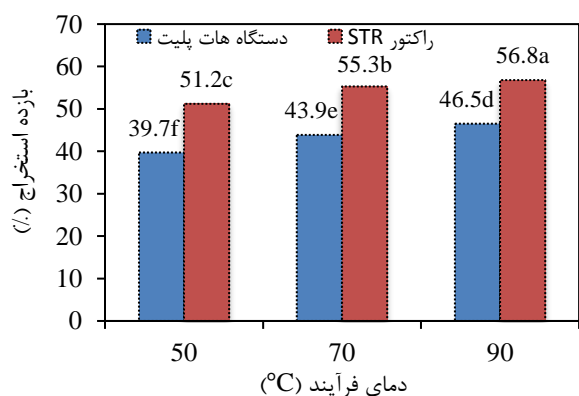
آنالیز طیف سنجی FT-IR

برای شناسایی گروه های عاملی تشکیل دهنده زغال سنگ های لیگنایت و هیومیک اسید تولید شده در این پژوهش از دستگاه FT-IR مدل TENSOR 27 ساخت شرکت Bruker آلمان مجهز به لیزر He/Ne و منبع نور کروی (سیلیکون کاربرد) استفاده شد. ابتدا پودر نمونه های هیومیک اسید به خوبی ساییده شد و از KBr به عنوان شکافنده پرتو برای رقیق سازی استفاده گردید. در این

بازده در این شرایط نیز ۵۶/۸ درصد استخراج به وسیله راکتور ساخته شده و در دمای ۹۰ درجه سلسیوس بوده است. در ضمن با مقایسه بازده استخراج هیومیک اسید در نمودارهای (۲) و (۳) می توان به این نتیجه رسید که افزایش دور همزنی و دما باعث افزایش بازده استخراج هیومیک اسید می شود. محققان نشان دادند که در مدت زمان ۶۰ دقیقه، غلظت پتاسیم هیدروکسید ۹ درصد و سرعت دورانی ۶۰۰ دور در دقیقه، با افزایش دمای واکنش از ۳۰ به ۱۰۰ درجه سلسیوس، بازده استخراج مواد هیومیکی از ۲۹ به ۸۲ درصد افزایش یافت (Tao *et al.*, 2011). همچنین گزارش شده است که با افزایش دما از ۲۰ به ۸۰ درجه سلسیوس، درصد هیومیک اسید استخراج شده از زغال سنگ های قهوه ای از ۴۶ به ۵۹ درصد افزایش می یابد (Kairbekov *et al.*, 2012).



شکل ۲. اثر دما بر بازده استخراج هیومیک اسید (سرعت دورانی ۲۵۰ دور در دقیقه و زمان ۱ ساعت)



شکل ۳. اثر دما بر بازده استخراج هیومیک اسید (سرعت دورانی ۸۵۰ دور در دقیقه و زمان ۴ ساعت)

بررسی اثر سرعت همزنی

در این بخش تأثیر سرعت همزنی بر بازده استخراج هیومیک اسید در راکتور ساخته شده و دستگاه هات پلیت با استفاده از دو نمودار

غلظت حلال از حد معینی در مرحله همزنی با زغال سنگ باعث کاهش جذب مواد هیومیکی موجود در زغال سنگ خواهد شد. از طرف دیگر، یون های سدیم (Na^+) و (OH) که بعد از افزایش غلظت حلال NaOH در محیط لیچینگ افزایش پیدا می کنند، باعث ایجاد تشکیل ساختارهای کمپلکس^۱ مانند ترکیبات اکسید، هیدروکسید و کربنات می شوند (Canieren *et al.*, 2017). این کمپلکس ها منجر به ته نشینی مواد هیومیکی و کاهش تماس بین حلال و مواد هیومیکی شده و در نتیجه باعث کاهش حلالیت در فرآیند لیچینگ می شوند. همچنین دلیل دیگر برای کاهش استخراج مواد هیومیکی از زغال سنگ های لیگنایت، تخریب کربوهیدرات های محلول در زغال سنگ با افزایش غلظت حلال NaOH است که آن ها را به مواد نامحلول تبدیل کرده و در نتیجه باعث کاهش استخراج مواد هیومیکی از لیگنایت می شود (Tao *et al.*, 2011).

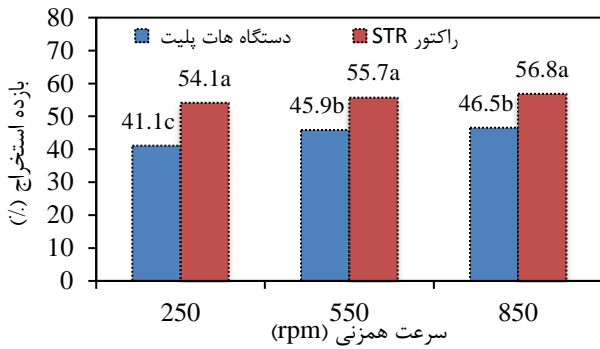
جدول ۱. اثر غلظت حلال NaOH بر بازده استخراج هیومیک اسید

غلظت NaOH (مول بر لیتر)	هیومیک اسید استخراج شده (درصد)
۰/۲	۲۰/۴
۰/۲۵	۲۴/۷
۰/۴	۳۱/۲
۰/۵	۳۴/۸
۰/۸	۳۰/۱
۱	۲۳/۵

بررسی اثر دمای فرآیند

همان طور که از شکل (۲) ملاحظه می شود، افزایش دمای فرآیند در راکتور ساخته شده باعث افزایش بازده استخراج هیومیک اسید شده است. همچنین بازده راکتور ساخته شده با اختلاف محسوسی ۹-۱۱/۱۴ درصد بیشتر از روش هات پلیت است. دلیل افزایش بازده استخراج هیومیک اسید با افزایش دما می تواند، افزایش اکسیداسیون زغال سنگ تحت دمای بالا باشد که در نتیجه این اکسیداسیون، پیوندهای ترکیبات هیومیکی شکسته شده و آزادسازی آن ها بهتر انجام می شود که در نتیجه باعث افزایش استخراج هیومیک اسید شده است.

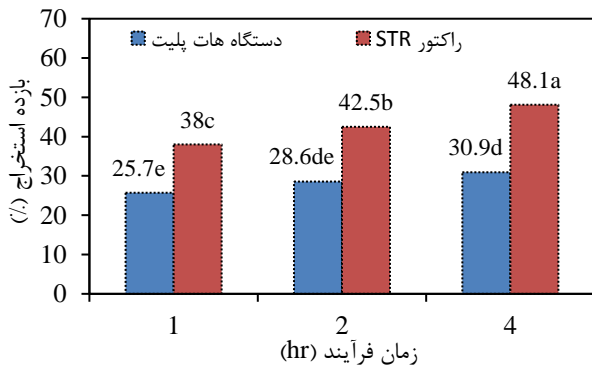
نمودار شکل (۳) نیز روندی شبیه به شکل (۲) داشته و با وجود تغییر شرایط اعمالی (افزایش سرعت همزنی و زمان فرآیند) باز هم با افزایش دمای همزنی، بازده استخراج هیومیک اسید در راکتور ساخته شده و دستگاه هات پلیت افزایش یافته است. بهترین



شکل ۵. اثر سرعت همزنی بر بازده استخراج هیومیک اسید (دمای همزنی ۹۰ درجه سلسیوس و زمان ۴ ساعت)

بررسی اثر زمان فرآیند

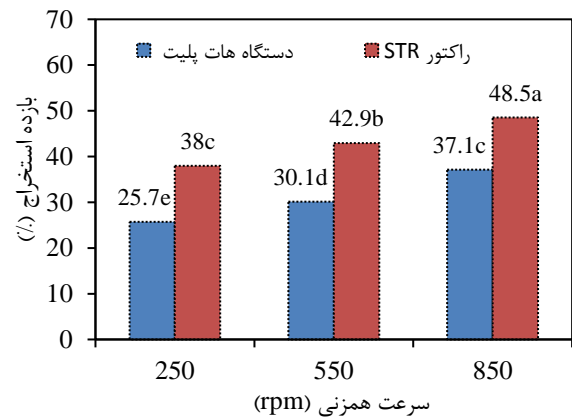
همان طور که از نمودار شکل (۶) ملاحظه می شود، افزایش زمان فرآیند در راکتور ساخته شده و هات پلیت باعث افزایش بازده استخراج هیومیک اسید شده است. همچنین بازده راکتور ساخته شده در تمام زمان های فرآیند، با اختلاف محسوسی ۱۷/۲-۱۲/۳ درصد بیشتر از هات پلیت است. تحت سرعت همزنی ۲۵۰ دور در دقیقه و دمای ۵۰ درجه سلسیوس، بیشترین بازده هیومیک اسید استخراج شده برابر با ۴۸/۱ درصد بوده که مربوط به روش استخراجی راکتور در زمان ۴ ساعت است. کمترین بازده استخراج تحت شرایط ذکر شده نیز مربوط به هات پلیت با بازده ۲۵/۷ درصد است که در زمان ۱ ساعت حاصل شده است.



شکل ۶. اثر زمان فرآیند بر بازده استخراج هیومیک اسید (سرعت دورانی ۲۵۰ دور در دقیقه و دمای ۵۰ درجه سلسیوس)

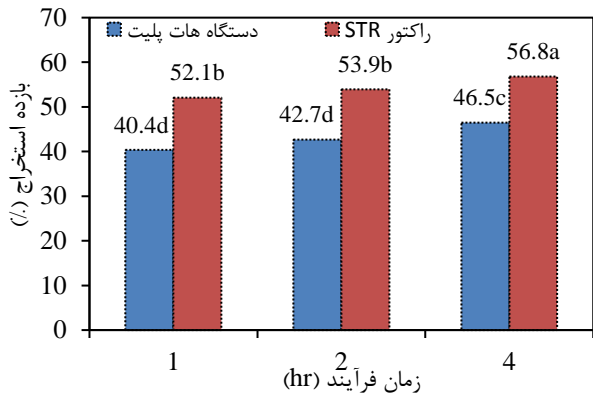
نمودار شکل (۷) نیز مانند شکل (۶) تأثیر زمان فرآیند تحت شرایط متفاوت (سرعت همزنی و دمای بالاتر) را نشان می دهد. در سرعت همزنی ۸۵۰ دور بر دقیقه و دمای ۹۰ درجه سلسیوس نیز افزایش زمان فرآیند باعث افزایش بازده استخراج هیومیک اسید، هم در راکتور و هم در هات پلیت شده است و بهترین بازده در این شرایط نیز ۵۶/۸ درصد بوده که مربوط به استخراج به وسیله راکتور ساخته شده است که در زمان ۴ ساعت اتفاق افتاده است.

مقایسه ای بررسی شده است. در این نمودارها دما و زمان همزنی به عنوان پارامتری ثابت در نظر گرفته شده است. در نمودار شکل (۴) ملاحظه می شود که افزایش سرعت همزنی در دستگاه هات-پلیت و راکتور ساخته شده با شیب نسبتاً زیادی بازده استخراج هیومیک اسید را افزایش می دهند. همچنین بازده راکتور ساخته شده در تمام سرعت های همزنی با اختلاف محسوسی ۱۲/۸-۱۱/۴ درصد بیشتر از روش هات پلیت است. دلیل افزایش بازده هیومیک اسید با افزایش سرعت همزنی می تواند به دلیل افزایش سطح تماس و برخورد مولکول های زغال سنگ و حلال باشد که باعث انتقال جرم بیشتر و نهایتاً باعث افزایش بازده استخراج هیومیک اسید شده است. همچنین سرعت همزنی بالاتر می تواند دستیابی به بازده تولید هیومیک اسید را در زمان کوتاه تری فراهم کند.



شکل ۴. اثر سرعت همزنی بر بازده استخراج هیومیک اسید (دمای همزنی ۵۰ درجه سلسیوس و زمان ۱ ساعت)

روند تغییرات نمودار شکل (۵) نیز مشابه نمودار شکل (۴) است. اگرچه شرایط اعمالی تغییر داده شده است (افزایش دما و زمان فرآیند) ولی باز هم با افزایش دمای همزنی، بازده استخراج هیومیک اسید در راکتور ساخته شده و هات پلیت افزایش یافته است، هرچند افزایش سرعت همزنی در راکتور ساخته شده تغییر محسوسی در افزایش بازده نداشته است. در این بخش، بهترین بازده در این شرایط نیز ۵۶/۸ درصد است که مربوط به استخراج به وسیله راکتور بوده که در سرعت همزنی ۸۵۰ دور بر دقیقه به دست آمده است. در ضمن با مقایسه بازده استخراج هیومیک اسید در نمودارهای (۴) و (۵) می توان به این نتیجه رسید که افزایش دور همزنی و دما باعث افزایش هیومیک اسید تولید شده می شود. محققان نشان دادند که با افزایش سرعت همزنی از ۴۰۰ به ۸۰۰ دور در دقیقه، بازده استخراج مواد هیومیکی از ۵۰/۵ به ۷۲/۵ درصد افزایش می یابد (Tao et al., 2011).



شکل ۷. اثر زمان فرآیند بر بازده استخراج هیومیک اسید (سرعت دورانی ۸۵۰ دور در دقیقه و دمای ۹۰ درجه سلسیوس)

تجزیه واریانس داده‌های بازده استخراج هیومیک اسید
 نتایج تجزیه واریانس (ANOVA) برای آزمون صفت مورد مطالعه (بازده استخراج هیومیک اسید) در جدول (۲) آورده شده است. نوع راکتور شامل دو سطح (راکتور BSTR ساخته شده و روش هات پلیت)، دما شامل سه سطح (۵۰، ۷۰ و ۹۰ درجه سلسیوس)، سرعت همزنی شامل سه سطح (۲۵۰، ۵۵۰ و ۸۵۰ دور در دقیقه) و زمان فرآیند شامل سه سطح (۱، ۲ و ۴ ساعت) است. دلایل انتخاب سطوح متغیرها، مطالعه تحقیقات پیشین و محدودیت‌های دستگاه‌های مورد استفاده در طول آزمایش‌ها بود.

جدول ۲. نتایج تجزیه واریانس (ANOVA) داده‌های بازده استخراج هیومیک اسید

میانگین مربعات (بازده استخراج هیومیک اسید)	درجه آزادی	منابع تغییر
۳۱۱/۰۱ ^{ns}	۲	تکرار
۴۶۴۲/۱۳ ^{**}	۱	نوع راکتور
۳۶۶۱/۰۴ ^{**}	۲	دما
۱۲۱۹/۳۸ [*]	۲	سرعت همزن
۵۷۵۴/۷۸ ^{**}	۲	زمان فرآیند
۶۸۲۴/۰۸ ^{**}	۵	نوع راکتور × دما
۷۲۲۹/۷۲ ^{**}	۵	نوع راکتور × سرعت همزن
۹۸۳۲/۰۸ ^{**}	۸	دما × زمان فرآیند
۱۰۸۸۳/۷۳ ^{**}	۸	سرعت همزن × زمان فرآیند
۸۳۴۶/۱۷ ^{**}	۵	نوع راکتور × زمان فرآیند
۸۴۴۲/۰۳ ^{**}	۸	دما × سرعت همزن
۱۱۷۵۳/۵۵ ^{**}	۱۷	نوع راکتور × دما × سرعت همزن
۱۰۶۳۲/۱۰ ^{**}	۱۷	نوع راکتور × دما × زمان فرآیند
۱۱۷۳۲/۶۲ ^{**}	۱۷	نوع راکتور × سرعت همزن × زمان فرآیند
۱۲۹۰۰/۸۲ ^{**}	۲۶	دما × سرعت همزن × زمان فرآیند
۱۳۳۸۴/۷۹ ^{**}	۵۳	نوع راکتور × دما × سرعت همزن × زمان فرآیند
۳۲۴/۵۴	۱۱۹	خطا
۴۲/۵۴		میانگین
۱۰/۸۹		ضریب تغییرات (C.V.)

** و * به ترتیب، معنی‌داری در سطح احتمال ۱٪ و ۵٪؛ ns عدم معنی‌داری.

یکسان سرعت همزنی و دما، مقدار بازده استخراج هیومیک اسید از راکتور ساخته شده به طور معنی‌داری در سطح ۱ درصد بیشتر از هیومیک اسید استخراج شده از دستگاه هات پلیت است. این موضوع، بازده مناسب‌تر راکتور ساخته شده در این تحقیق را در مقایسه با دستگاه هات پلیت نشان می‌دهد. به کمک استفاده از طرح راکتور پیشنهادی در این مطالعه می‌توان مقدار هیومیک اسید استخراجی از زغال سنگ را تا حد ۳۰ درصد نیز افزایش داد

همان‌طور که در جدول (۲) مشاهده می‌شود، تأثیر تمام متغیرهای مستقل و تأثیرات دوگانه، سه‌گانه و چهارگانه آن‌ها به جز تکرار آزمایش‌ها بر بازده استخراج هیومیک اسید در سطح ۱ یا ۵ درصد معنی‌دار است. در نتیجه، برای بررسی بازده راکتور ساخته شده در مقایسه با دستگاه هات پلیت، نمودارهای مقایسه میانگین ۲ تا ۷ برای بازده استخراج هیومیک اسید رسم شده است. همان‌طور که در این نمودارها نیز مشخص است در شرایط

نسبت H/C در زغال سنگ (۱/۱۲) نسبت به هیومیک اسید استخراج شده (۰/۶۴) در این مطالعه، نشان می‌دهد که زغال سنگ دارای درجه هیومیکی شدن و آروماتیک کمتری است. نسبت اتمی O/C نیز نشان‌دهنده میزان گروه‌های حاوی اکسیژن در زغال-سنگ و تابعی از میزان اکسیژن است. مقادیر یکسان نسبت O/C در مقایسه با نمونه هیومیک اسید نشان یکسان بودن گروه‌های حاوی اکسیژن در هر دو نمونه است. همچنین مقادیر بالای محتوای خاکستر و رطوبت در نمونه زغال سنگ لیگنایت به ترتیب با ۲۵/۷ و ۲۶/۵ درصد، گواه ادعای رده پایین بودن این نوع زغال-سنگ است.

جدول ۳. خواص فیزیکی-شیمیایی زغال سنگ‌های لیگنایت مورد استفاده در این پژوهش

ویژگی	اجزا	زغال سنگ لیگنایت
	کربن	۵۳/۵۷
	هیدروژن	۵/۰۷
عناصر اصلی (درصد)	نیتروژن	۱/۹۵
	اکسیژن	۳۵/۹۴
	گوگرد کل	۳/۴۵
	C/N	۳۱/۹۲
نسبت‌های اتمی	H/C	۱/۱۲
	O/C	۰/۵۰
	محتوای خاکستر (درصد)	۲۵/۷
	محتوای رطوبت (درصد)	۲۶/۵

بررسی آنالیز CHNOS محصول هیومیک اسید

نتایج حاصل از آنالیز عناصر اصلی، نسبت‌های اتمی و محتوای خاکستر هیومیک اسید استخراج شده از زغال سنگ لیگنایت در جدول (۴) آورده شده‌اند. بخش عمده‌ای از ترکیبات اصلی هیومیک اسید تولید شده را اکسیژن و کربن تشکیل می‌دهند. با توجه به جدول، هیومیک اسید حاوی ۵۸/۶۹ درصد کربن و ۳/۱۹ درصد هیدروژن و ۱/۰۹ درصد نیتروژن است. اصولاً، هیومیک اسیدهای استخراج شده از زغال سنگ‌های هیومیکی در مقایسه با هیومیک اسیدهای استخراج شده از خاک و کمپوست، دارای کربن بالاتر و نیتروژن و اکسیژن کمتری هستند. با مقایسه هیومیک اسید به دست آمده در این مطالعه با هیومیک اسید استاندارد IHSS^۱ و تجاری آلدریچ متوجه خواهیم شد که درصد کربن، نیتروژن و گوگرد کل هیومیک اسید تولید شده در این مطالعه دارای مقادیر کمتری نسبت به آن‌ها است. با این حال می‌توان گفت که از نظر کیفی ممکن است خواص هیومیک اسید پژوهش حاضر با هیومیک اسیدهای تجاری و استاندارد مطابقت داشته

که بازده مطلوب روش راکتور ساخته شده را نشان می‌دهد. در نمودارها می‌توان مشاهده کرد که با افزایش سرعت و دمای همزنی دستگاه‌های پللیت و یا راکتور ساخته شده، مقدار هیومیک اسید استخراجی افزایش می‌یابد. به طوری که با افزایش دما از ۵۰ به ۹۰ درجه سلسیوس و افزایش سرعت همزنی از ۲۵۰ به ۸۵۰ دور در دقیقه، مقدار هیومیک اسید تولیدی تا ۵۰ درصد افزایش یافته است. با افزایش زمان فرآیند نیز در همه شرایط، می‌توان باعث بهبود بازده استخراج هیومیک اسید شد. یکی از محدودیت‌هایی که در طرح ماتریس آزمایش‌های این روش وجود دارد، این است که با توجه به شرایط آزمایشگاهی و محدودیت‌های موجود نمی‌توان دما و سرعت همزنی راکتور را از محدوده مشخصی بیشتر در نظر گرفت. در این صورت احتمال آسیب دیدگی قطعات راکتور و یا محدودیت دستگاه‌های پللیت وجود خواهد داشت. در نتیجه، می‌توان گفت که سرعت همزنی ۸۵۰ دور در دقیقه، دمای ۹۰ درجه سلسیوس و زمان فرآیند ۴ ساعت را می‌توان بهترین شرایط برای استخراج هیومیک اسید در راکتور ساخته شده دانست. در این شرایط، ۵۶/۸ درصد از زغال سنگ را می‌توان به هیومیک اسید تبدیل کرد که در مقایسه با روش‌ها و تحقیقات پیشین، به مقدار قابل توجه و معنی‌داری بهبود پیدا کرده است. باید در نظر داشت که نتایج حاصله به ازای غلظت ۰/۵ مولار حلال سدیم هیدروکسید هستند. مقادیر هیومیک اسید استخراج شده با استفاده از دستگاه‌های پللیت با نتایج گزارش شده توسط Artiola- (1982) *Fortuny and wallace* مطابقت دارد. آن‌ها در تحقیقات خود نشان دادند که مقدار بازده استخراج هیومیک اسید با دستگاه‌های پللیت حداکثر در حدود ۴۵ درصد است.

بررسی خواص کمی و کیفی

بررسی کیفیت زغال سنگ مورد مطالعه

نتایج حاصل از آنالیز عناصر اصلی و همچنین نسبت‌های اتمی برای زغال سنگ مورد مطالعه در جدول (۳) نشان داده شده است. بخش عمده‌ای از ترکیبات اصلی زغال سنگ را اکسیژن و کربن تشکیل می‌دهند. با توجه به داده‌های جدول، زغال سنگ لیگنایت حاوی به ترتیب ۵۳/۵۷ درصد کربن، ۵ درصد هیدروژن، ۲ درصد نیتروژن و ۳/۴۵ درصد گوگرد کل است. نسبت اتمی C/N، نشان‌دهنده منبع مواد هیومیکی است که برای نسبت‌های بالای ۲۰ به منابع خاکی و مقادیر کمتر از ۲۰ به منابع آبی آن‌ها اشاره دارد (Giovanela et al., 2010). برای زغال سنگ لیگنایت مورد استفاده در این پژوهش این نسبت برابر ۳۱/۹۲ به دست آمد که تأییدکننده منبع مورد استفاده مواد هیومیکی است. مقدار بالای

مقادیر بیشتر در نمونه است (Giovanela *et al.*, 2010). مقایسه نسبت H/C برای هیومیک اسید با نمونه‌های تجاری و استاندارد نشان می‌دهد که هیومیک اسید به دست آمده در این مطالعه دارای درجه هیومیکی شدن و درجه آروماتیک بالاتر و ساختار آلیفاتیک کمتر نسبت به آن‌هاست. این نسبت در هیومیک اسید پژوهش حاضر ۰/۶۴ و برای هیومیک اسید استاندارد IHSS و تجاری آلدریچ به ترتیب ۰/۶۹ و ۰/۹۲ است. مقادیر نسبتاً یکسان به دست آمده از نسبت O/C برای هیومیک اسید پژوهش حاضر ۰/۴۷ و نمونه‌های استاندارد و تجاری به ترتیب ۰/۳۷ و ۰/۴۷، نیز می‌تواند نشان‌دهنده وجود مقادیر یکسان از گروه‌های حاوی اکسیژن و تابعی از میزان اکسیژن در این مواد باشد (Tarhan *et al.*, 2015). با توجه به نتایج آنالیز عناصر اصلی و نسبت‌های اتمی، هیومیک اسید استخراج شده از زغال سنگ لیگنایت دارای ساختار آروماتیک، پایدار و با درجه هیومیکی شدن بالا به مانند هیومیک اسیدهای استاندارد و تجاری است که می‌تواند برای مصارف کشاورزی، تجاری و صنعتی مورد استفاده قرار بگیرد.

باشد اما برای مقایسه دقیق کیفیت هیومیک اسید با نمونه‌های تجاری و استاندارد IHSS، نسبت‌های اتمی آن‌ها با هم مقایسه شد. نسبت‌های اتمی، فاکتورهای کیفی (درجه چگالندگی و هیومیفیکاسیون^۱) هیومیک اسید را مشخص می‌سازد.

نسبت C/N، نشان‌دهنده منبع مواد هیومیکی است که هیومیک اسید از آن‌ها استخراج شده است. نشان داده شده است که هیومیک اسید با نسبت‌های H/C پایین و C/N بالا، درجه پایداری و چگالندگی بالاتری از خود نشان می‌دهند (Barancikova *et al.*, 1997). با مقایسه نسبت اتمی C/N هیومیک اسید در پژوهش حاضر ۶۲/۲۶ و بالاتر بودن آن در مقایسه با نمونه‌های استاندارد و تجاری به ترتیب ۵۱/۸۸ و ۳۱/۸ در می‌یابیم که هیومیک اسید پژوهش حاضر دارای درجه پایداری و چگالندگی بالاتر و در نتیجه درجه هیومیکی شدن بالاتری نسبت به نمونه‌های استاندارد و تجاری خود است. نسبت اتمی H/C به-طور معکوس با درجه چگالندگی و همچنین درجه آروماتیک و در نتیجه با درجه هیومیکی شدن مواد هیومیکی در رابطه است. مقادیر بالاتر نسبت H/C نشان‌دهنده حضور ترکیبات آلیفاتیک با

جدول ۴. داده‌های کمی آنالیز عناصر اصلی، نسبت‌های اتمی و محتوای خاکستر هیومیک اسید استخراج شده و مقایسه آن با نمونه‌های تجاری و استاندارد

محتوای خاکستر (درصد)	نسبت‌های اتمی			عناصر اصلی تشکیل دهنده (درصد)				نمونه	
	H/C	O/C	C/N	گوگرد کل	اکسیژن	نیتروژن	هیدروژن		کربن
۲/۲	۰/۶۴	۰/۴۷	۶۲/۲۶	۰/۴۵	۳۷/۰۲	۱/۰۹	۳/۱۹	۵۸/۶۹	هیومیک اسید (پژوهش حاضر)
۱/۱	۰/۶۹	۰/۳۷	۵۱/۸۸	۰/۸۴	۳۱/۰۵	۱/۱۷	۳/۶۴	۶۳/۲۵	هیومیک اسید استاندارد IHSS
۲/۶	۰/۹۲	۰/۴۷	۳۱/۸	۴/۲۴	۴۳/۴۵	۰/۷۴	۵/۲۶	۶۸/۹۸	هیومیک اسید تجاری آلدریچ

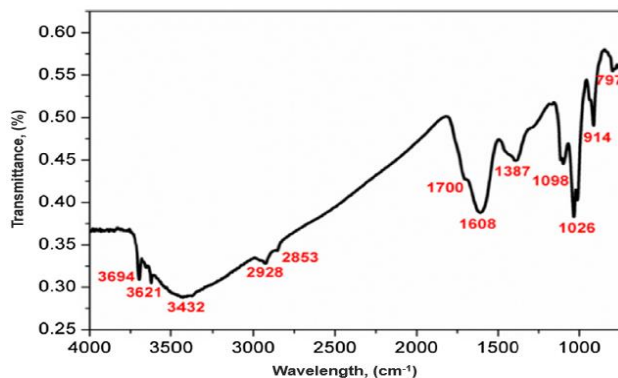
است با نسبت‌های بالای O/C و H/C در رابطه باشند (Georgakopoulos *et al.*, 2003). غیاب باندهای هیدروژنی آروماتیک در نزدیک 3040 cm^{-1} در هیومیک اسید پژوهش حاضر، ساختار با درجه چگالندگی بالایی را نشان می‌دهد (Das *et al.*, 2015). درجه اشباع بالا^۲ از نمونه‌های هیومیک اسید می‌تواند در محدوده جذبی 2850 تا 2940 cm^{-1} مشاهده شود. در نمونه هیومیک اسید تجاری آلدریچ دو باند در این نواحی ظاهر شده است (در نواحی 2928 و 2853 cm^{-1}). این باندها به کششی متقارن و غیر متقارن از C-H متیل و متیلن از هیدروکربن‌های سیکلی غیر کششی و آلیفاتیک نسبت داده می‌شود (Giovanela *et al.*, 2010). این نواحی درجه اشباع نمونه را نشان می‌دهند و درصد پایین از حضور کربن‌های آلیفاتیک را در هیومیک اسید ثابت می‌کند. در این نواحی باندهای هیومیک اسید پژوهش حاضر ظاهر نشده است. باند شارپ و نوک تیز $2359/04 \text{ cm}^{-1}$ در

بررسی آنالیز طیف‌سنجی FT-IR

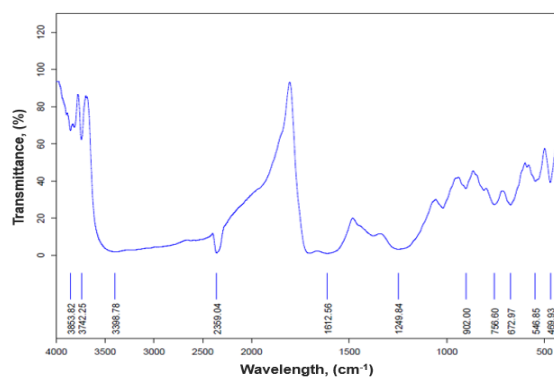
طیف‌های FT-IR هیومیک اسید استخراج شده از زغال سنگ لیگنایت در پژوهش حاضر و نمونه هیومیک اسید تجاری شرکت آلدریچ در شکل (۸) آورده شده‌اند. باندهای جذبی در نواحی 3400 تا 3800 cm^{-1} به گروه‌های OH- از ناخالصی‌های illite, kaolinite و کانی‌های رسی مربوط می‌شوند. برای هیومیک اسید دو باند در این نواحی ظاهر شده است به طوری که برای هیومیک اسید پژوهش حاضر در $3742/25$ و $3853/82 \text{ cm}^{-1}$ و در هیومیک اسید تجاری آلدریچ در 3621 و 3694 cm^{-1} رخ داده‌اند. باند در اطراف نواحی 3000 تا 3400 cm^{-1} پهن‌ترین باند در هر دو نمونه هیومیک اسید است. این باندها در هیومیک اسید به گروه‌های O-H کششی الکی و یا فنولی و کششی N-H از گروه‌های آمین‌ها و یا آمیدها نسبت داده می‌شوند (Giovanela *et al.*, 2010). پیک‌های پهن‌تر از ارتعاش کششی O-H ممکن

1000 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی Si-O-Si و Si-O هستند که برای هیومیک اسید پژوهش حاضر در 902 cm^{-1} و هیومیک اسید تجاری در 914 cm^{-1} رخ داده‌اند. باند جذبی در نواحی ۶۵۰ تا 900 cm^{-1} مربوط به C-H آروماتیک خارج از صفحه دفورم شده از ساختار آروماتیک با حلقه‌های بنزنی تکی جانشین، حلقه‌های بنزنی دوتایی جانشین و سیستم‌های حلقه‌ای چگال شده^۲ هستند (Saikia et al., 2007a, 2007b; Xavier et al., 2012). در این نواحی، برای هیومیک اسید در $672/72$ و $756/60\text{ cm}^{-1}$ و در هیومیک اسید تجاری آلدریچ در 797 cm^{-1} شناسایی شده است. سرانجام، باندهای کوچک در نواحی بین ۴۰۰ تا 650 cm^{-1} ارتعاش Si-O، Al-O و مواد معدنی رسی و سیلیکاتی را نشان می‌دهند (Saikia et al., 2013). این باندها ناخالصی‌های سیلیکات را نشان می‌دهند (Xavier et al., 2012). به‌طور کلی باندهای شناسایی شده در طیف‌های FT-IR نشان می‌دهد که هیومیک اسید استخراج شده از زغال سنگ‌های لیگنایت ایران از ساختارهای آروماتیک غنی هستند. با مقایسه طیف FT-IR هیومیک اسید پژوهش حاضر با هیومیک اسید تجاری آلدریچ می‌توان گفت که گروه‌های عاملی کربوکسیل، هیدروکسیل و فنولی در هردو نمونه در پیک‌های تقریباً یکسان به دست آمده‌اند که از نظر طیفی متوجه خواهیم شد که به‌مانند نتایج آنالیز CHNOS شباهت ساختاری با نمونه تجاری آلدریچ دارد. همچنین وجه تمایز آن‌ها را می‌توان در اجزای غیرآلی و ناخالصی‌های معدنی دانست. نتایج به دست آمده از آنالیز FT-IR برای هیومیک اسید در این مطالعه با نتایج (Doskočil et al., 2017; Das et al., 2015; Tarhan et al., 2015; Xavier et al., 2012; al., 2015) مطابقت دارند.

هیومیک اسید مربوط به ارتعاش‌های کششی به دلیل حضور گروه‌های کربوسیلیک و استرهای فنولی است (Xavier et al., 2012). پیک‌های قوی در نزدیک 1612 cm^{-1} برای هیومیک اسید و در 1608 cm^{-1} برای هیومیک اسید تجاری، ناشی از -COO- کششی غیرمتقارن آروماتیک و کششی C=C از حلقه‌های آروماتیک است (Saikia et al., 2007a). کششی C=C معمولاً در 1650 cm^{-1} ظاهر می‌شوند، اما برای هیومیک اسید نزدیک به 1612 cm^{-1} و برای هیومیک اسید تجاری نزدیک به 1608 cm^{-1} با جابه‌جایی^۱ شیفت داده شده‌اند (Giovanela et al., 2010). به‌طور کلی، در مواد هیومیکی از همه انواع آن‌ها انتظار می‌رود که ارتعاش داشته باشند و سیگنال‌های فرکانسی برگشتی ممکن است که در این نواحی باهم همپوشانی داشته باشند و به سمت راست یا چپ شیفت کنند که می‌تواند تأثیر نسبی در هر گروه را در پی داشته باشد (Giovanela et al., 2010). باندهای شناسایی شده در محدوده‌ی 1350 تا 1385 cm^{-1} مربوط به گروه‌های tert -butyl - C(CH₃)₃ یا خمشی متقارن -CH₃ و -CH₂ در یک ساختار سیکی هستند (Saikia et al., 2007b) که برای هیومیک اسید تجاری در 1387 cm^{-1} ظاهر شده است. باند پهن شناسایی شده در $1249/84\text{ cm}^{-1}$ در هیومیک اسید پژوهش حاضر مربوط به ارتعاش کششی C-O از گروه‌های عاملی فنول، اتر و الکلی است که در این نواحی برای هیومیک اسید تجاری باندی ظاهر نشده است. باند در 1000 تا 1200 cm^{-1} ممکن است مربوط به C-O- C اتر آروماتیک و کششی C-O از پلی‌ساکاریدها باشند (Das et al., 2015) که باندهای شناسایی شده برای هیومیک اسید تجاری در 1026 و 1098 cm^{-1} مربوط به C-O-C اتر آروماتیک و کششی C-O از پلی‌ساکاریدها مشاهده شده‌اند. در این نواحی جذبی برای هیومیک اسید رخ نداده است. باندهای جذبی در نواحی ۹۰۰ تا



(ب)



(الف)

شکل ۸. طیف‌های FT-IR هیومیک اسید استخراج شده از زغال سنگ‌های لیگنایت در این پژوهش (الف) و هیومیک اسید تجاری شرکت آلدریچ (ب)

جدول ۵. محدوده‌های باند جذبی و گروه‌های عاملی متناظر مربوط به طیف‌سنجی FT-IR ترکیبات هیومیکی (Giovanela et al., 2010)

محدوده باند جذبی	گروه‌های عاملی متناظر
(۳۸۰۰-۳۴۰۰)	-OH (Clay minerals, kaolinite and illite)
(۳۴۰۰-۳۱۰۰)	-OH stretching of alcohols and/or phenols and N-H stretching of amines and/or amides
(۳۱۰۰-۳۰۰۰)	Aromatic CH _x stretching attribute to the stretch of hydroxyl groups
(۳۰۰۰-۲۸۰۰)	Aliphatic CH _x stretching (symmetric and asymmetric)- methyl and methylene groups of aliphatic and nonstrained cyclic hydrocarbons
(۲۸۰۰-۱۶۵۰)	-COOH and C=O stretching vibrations due to carboxylic groups and phenolic ester
(۱۶۵۰-۱۵۵۰)	Aromatic C=C ring stretching and -COO aromatic asymmetric stretching
(۱۵۵۰-۱۳۰۰)	Aliphatic CH _x bending
(۱۳۰۰-۱۲۰۰)	C-O stretching of phenol, ether or alcohol functional groups
(۱۲۰۰-۱۰۰۰)	Aromatic ether C-O-C and C-O stretching of polysaccharide
(۱۰۰۰-۹۰۰)	Si-O stretching, Si-O-Si
(۹۰۰-۶۵۰)	Aromatics CH _x Out-of-plane deformation
(۶۵۰-۴۷۰)	Al-O formation, Si-O, Clay and silicate mineral matter

نتیجه‌گیری

واکنش تا ۴ ساعت کاهش می‌یابد. بالاترین بازده استخراج هیومیک اسید از زغال سنگ لیگنایت با استفاده از راکتور ساخته شده در شرایط دمای ۹۰ درجه سلسیوس، سرعت همزنی ۸۵۰ دور بر دقیقه و مدت‌زمان فرآیند ۴ ساعت به میزان ۵۶/۸ درصد بود. همچنین ارزیابی خواص کمی-کیفی محصول نشان می‌دهد که از نظر شاخص‌های طیفی و فیزیکی-شیمیایی، محصول هیومیک اسید استخراج‌شده قرابت ساختاری با نمونه تجاری آلدریچ دارد. به هر حال، بهره‌برداری هیومیک اسید از زغال سنگ-های لیگنایت داخل کشور توسط فناوری‌های شدت‌بخشی فرآیند مانند راکتورهای مخزنی همزن‌دار به شرط بهینه‌سازی فرآیند تولید و مصرف انرژی می‌تواند در مقیاس پایلوت صنعتی سبب افزایش تولید و توسعه آن‌ها شود.

فناوری‌های شدت‌بخشی فرآیند در کاربردهای شیمیایی، صنایع غذایی و انرژی-بیوانرژی اخیراً به دلیل افزایش بازده انرژی، بهبود نرخ انتقال جرم، کاهش زمان فرآیند و هزینه‌های تولید به‌عنوان فناوری‌های کارآمد مطرح هستند. در این پژوهش، برای نخستین بار با طراحی، ساخت و ارزیابی بازده یک راکتور مخزنی همزن‌دار در مقیاس ناپیوسته به‌منظور شدت‌بخشی بازده استخراج هیومیک اسید از زغال‌سنگ‌های لیگنایت تلاش شد تا تغییرات مثبتی در بازده استخراج هیومیک اسید و مدت‌زمان فرآیند استخراج ایجاد شود. یافته‌های این پژوهش نشان داد که می‌توان تا ۳۰ درصد نسبت به روش‌های آزمایشگاهی (دستگاه هات پلیت) بازده استخراج هیومیک اسید را بهبود بخشید. علاوه بر این، مدت‌زمان

REFERENCES

- Arjumend, T., Kaleem, M., Abbasi and Ejaz Rafique. (2015). Effects of lignite-derived humic acid on some selected soil properties, growth and nutrient uptake of wheat (*TRITICUM AESTIVUM L.*) grown under greenhouse conditions. *Pak. J. Bot.*, 47 (6): 2231-2238.
- Artiola-Fortuny, J & Wallace, H.F. (1982). Humic substances in landfill leachates: I. humic acid extraction and identification. *Journal of Environmental Quality*, 11 (4): 663-669
- Barancikova, G., Senesi, N., Brunetti, G. (1997). Chemical and spectroscopic characterization of Humic Acids isolated from different Slovak soil. *Geoderma*, 78: 251-266.
- Canieren, O., Karaguzel, C and Aydin, A. (2017). Effect of Physical Pre-Enrichment on Humic Substance Recovery from Leonardite. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*. 53 (1): 502-514.
- Ciarkowska, K., Solek-Podwickaa, K., Filipek-Mazurb, B., Tabak, M. (2017). Comparative effects of lignite-derived humic acids and FYM on soil properties and vegetable yield. *Geoderma*, 303: 85-92.
- Conte, P., Agretto, A., Spaccini, R and Piccolo, A. (2005). Soil remediation: humic acids as natural surfactants in the washings of highly contaminated soils. *Environmental Pollution*, 135: 515-522.
- Das, T., Saikia, K. B., Bourah. B. P., Das, D. (2015). Characterizations of Humic Acid Isolated from Coals of Two Nagaland Coalfields of India in Relation to their Origin, *Journal geological society of India.*, 86: 468-474.

- Daur, I. and Bakhshwain, A. A. (2013). Effect of humic acid on growth and quality of maize fodder production. *Pak. J. Bot.* 45 (S1): 21-25.
- Demirbas, A., Yakup, K & Huseyin, D. (2006). Humic Substances and Nitrogen-Containing Compounds from Low Rank Brown Coals, *Energy Sources Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 28:4, 341-351.
- Doskočil, L., Burdíková-Szewieczková, J., Enev, V., Kalina, L., Wasserbauer, J. (2017). Spectral characterization and comparison of humic acids isolated from some European lignites. *Fuel*, 213: 123-132.
- Erdogan, S., Duz, M. Z., Merdivan, M & Hamamci, C. (2005). Formation and Characterization of Humic Acids from Low Rank Anatolian Coals by Air Oxidation, *Energy Sources*, 27 (5): 423-430.
- Ertani, A., Francioso, O., Tugnoli, V., Righi, V. & Nardi, S. (2011). Effect of commercial lignosulfonate-humate on Zea mays L. metabolism. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59: 11940-11948.
- Gao, D.Z., Wand, L., Liu, L.H., Lu, J.P. (2005). Technologic experiment study of humic acid extraction from wali lignite. *Journal of Shandong university of science and technology*, 24 (3): 40-42.
- Gao, L.J., Yang, X.Y., Wang, S.Q., Zhao, X.F. (2013). Extraction Process of Humic Acid from Lignite by Ultrasonic-Nitrate process. *Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory*, 6: 1-8.
- Georgakopoulos, A., Iordanidis, A. and Kapina, V. (2003). Study of low rank Greek coals using FT-IR spectroscopy. *Energy Sour*, 25: 995-1005.
- Giovanella, M., Crespo, J. S., Antunes, M., Adamatti, D. S., Fernandes, A. N., Barison, A., DA Silva, C. W. P., Guegan, R., Motelica-Heino, M. and Sierra, M. M.D. (2010). Chemical and spectroscopic characterization of Humic Acids extracted from the bottom sediments of a Brazilian subtropical microbasin. *Jour. Mol. Struct.* 981: 111-119.
- Hakli, O., Dumanli, A., Nalbant, A., Okyay, F., Yurum, Y. (2007). Conversion of Low-Rank Kilyos Coal to Nitrogenous Fertilizers, *Energy Sources Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 33 (2): 164-170.
- Hu, G. X., Sun, Z. G., Gao, H. Y. (2010). Novel process of simultaneous removal of SO₂ and NO by sodium humate solution. *Environmental Science & Technology*, 44: 6712-6717.
- Huculak-Mączka, M., Hoffmann, J., Hoffmann, K. (2018). Evaluation of the possibilities of using humic acids obtained from lignite in the production of commercial fertilizers. *Journal of Soils and Sediments*. In press. In press. <https://doi.org/10.1007/s11368-017-1907-x>.
- Kairbekov, ZH. K., Eshova, ZH. T., Akbayeva, D. N., Bashirbayeva, R. S. (2012). Optimization of process of humic acid separation from coal of oykaragay field. *KazNU Bulletin Chemical series*. 4 (68): 79-83.
- Kirn, A., Kashif, S. & Yaseen, M. (2010). Using indigenous humic acid from lignite to increase growth and yield of okra (*Abelmoschus esculentus* L.). *Soil and Environment*, 29, 187-191.
- Klocking, R., Helbig, R. N. B., (2005). Medical aspects and applications of humic substances. In *Biopolymers for Medical and Pharmaceutical Application*. Wiley-Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, pp: 3-16.
- Lamar, R.T. and Talbot, K.H. (2009). Critical Comparison of Humic Acid Test Methods, *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 40(15): 2309-2322.
- Lamar, R.T., Olk, D.C., mayhew, L and Bloom, P.R. (2014). A New Standardized Method for Quantification of Humic and Fulvic Acids in Humic Ores and Commercial Products. *Journal of AOAC International*, 94 (3): 1-10.
- Moosavi Rad, S.M. (2010). Geochemical Studies of Pabedana Coal Mine Tailings, South East of Iran and Their Effect on Environment Using GIS Techniques. Ph.D diss., University of Mysore. Manasagangotri, India.
- Nagasawa, K., Wang, B., Nishiya, K., Ushijima, K., Zhu, Q., Fukushima, M., Ichijo, T. (2016). Effects of humic acids derived from lignite and cattle manure on antioxidant enzymatic activities of barley root, *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 51 (2): 81-89.
- Nasir, S., Sarfaraz, B.T., Verheyen, V.T., Chaffee, A.L. (2011). Structural elucidation of humic acids extracted from Pakistani lignite using spectroscopic and thermal degradative techniques. *Fuel Processing Technology*, 92: 983-991.
- Qian, S., Ding, W., Li, Y., Liu, G., Sun, J., Ding, Q. (2015). Characterization of humic acids derived from Leonardite using a solid-state NMR spectroscopy and effects of humic acids on growth and nutrient uptake of snap bean, *Chemical Speciation & Bioavailability*, 27 (4): 156-161.
- Romaris-Hortas, V., Moreda-Pineiro, A., Bermejo-Barrera, P. (2007). Application of microwave energy to speed up the alkaline extraction of humic and fulvic acids from marine sediments. *Analytica Chimica Acta*, 602: 202-210.
- Rose, M. T., Patti, A. F., Little, K. R. (2014). A meta-analysis and review of plant-growth response to humic substances: practical implications for agriculture. *Advances in Agronomy*, 124: 37-89.
- Sadiq, S. A., D. Baloch, M., Ahmed, N. and Hidayatullah. (2014). Role of coal-derived humic acid in the availability of nutrients and growth of sunflower under calcareous soil. *J. Anim. Plant Sci.* 24 (6): 1737-1742.
- Saikia, B. K., Sharma, A., Khound, K. and Baruah, B. P. (2013). Solid State ¹³C-NMR Spectroscopy of some Oligocene Coals of Assam and Nagaland. *Jour. Geol. Soc. India*, 82: 295-298.
- Saikia, B.K., Baruah, R.K. and Gogoi, P.K. (2007a). FT-IR and XRD analysis of coal from Makum coalfield of Assam. *Jour. Earth Syst. Sci.*, 116 (6): 575-579.
- Saikia, B.K., Sahu, O.P. and Boruah, R.K. (2007b). FT-

- IR spectroscopic investigation of high sulfur assam coals and their solvent-extracts. *Jour. Geol. Soc. India*, 70 (6): 917-922.
- Saito, B. and Seckler, M. M. (2014). Alkaline extraction of humic substances from peat applied to organic-mineral fertilizer production. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. 31 (3): 675 – 682.
- Salati, S., Papa, G., Adani, F., (2011). Perspective on the use of humic acids from biomass as natural surfactants for industrial applications. *Biotechnology Advances*, 29 (6): 913–922.
- Sarlaki, E., and Sharif, A. P. (2017). Effects of centrifuge pre-treatment on membrane ultrafiltration of coal-derived humic alkaline extracts. *Iranian journal of biosystem engineering*, 48 (2): 273-283. (In Farsi)
- Sarlaki, E., and Sharif, P.A, Kianmehr, M. H., Mirsaedghazi, H. (2017). Effect of Processing Temperature on Membrane Ultrafiltration of Lignite coals-derived Humic Alkaline Extracts, Membrane Performance and Humic Acid Purity. *Iranian journal of biosystem engineering*, 48 (4): 475-489. (In Farsi)
- Sharif, A. P., Sarlaki, E., Kianmehr, M. H., Shakiba, N. (2017). Study of Spectral, Structural and Chemical characteristics of Humic Acids Isolated from Coalfield of Iran. *Iranian journal of soil and water research*, 48 (5): 1145-1158. (In Farsi)
- Sharif, M., Khattak, R. A. & Sarir, M. S. (2002). Effect of different levels of lignitic coal derived humic acid on growth of maize plants. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 33, 3567-3580.
- Sire, J., Klavins, M., Kreismanis, J., Jansone, S. (2009). Impact of process of isolating humic acids from peat on their properties. *Can. J. Civ. Eng.* 36: 345-355.
- Sun, Z., Tang, B., Xie, H., (2015). Treatment of Waste Gases by Humic Acid. *Energy & Fuels.*, 29 (3): 1269–1278.
- Tahir, M. M., Khurshid, M., Khan, M. Z., Abbasi, M. K. & Kazmi, M. H. (2011). Lignite derived humic acid effect on growth of wheat plants in different soils. *Pedosphere*, 21, 124-131.
- Tahiri, A., Richel, A., Destain, J., Druart, P., Thonart, P., Ongena, M. (2016). Comprehensive comparison of the chemical and structural characterization of landfill leachate and leonardite humic fractions, *Anal Bioanal Chem*, 408:1917–1928.
- Tan, K.H., (2014). *Humic Matter in Soil and the Environment: Principles and Controversies*. CRC Press. Taylor & Francis Group, LLC.
- Tao, J., Gui-hong, H., Yuan-bo, ZH., Yan-fang H., Guang-hui L., Yu-feng, G., Yong-bin, Y. (2011). Improving the extraction yield of humic substances (HS) from lignite with anthraquinone (AQ) in alkaline solution. *Journal of Central South University of Technology*, 18(1): 68–72.
- Tarhan, I. H., Ayyildiz, F., Topkafa, M., Arslan, F., Tas, A. S. T., Sherazi, H., Kara, H. (2015). Chemical and Spectroscopic Characterization of Humic Acid Isolated from Ilgin Lignite, Turkey. *International Journal of Scientific and Technological Research*, 1 (1): 176-183.
- Xavier, D. M., Silva, A. S., Santos R. P., Mesko, M. F., Costa, S. N., Freire, V. N., Cavada, B. S. and Martins, J. L. (2012). Characterization of the coal Humic Acids from the candiota coalfield, Brazil. *Int. Jour. Agric. Sci*, 4(5): 238-242.
- Zara, M., Z. Ahmad, J. Akhtar, K. Shahzad, N. Sheikh, and S. Munir. (2017). Extraction and characterization of humic acid from Pakistani lignite coals. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 39 (11): 1159-1166.
- Zhang, X., Zhang, P., Wu, Z., Zhang, L., Zeng, G. and Zhou, C., (2013). Adsorption of methylene blue onto humic acid-coated Fe₃O₄ nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical. Eng. Aspects*, 435: 85-90.
- Zhiyuan, Y., Liang, G., Pan, R. (2012). Preparation of nitric humic acid by catalytic oxidation from Guizhou coal with catalysts. *International Journal of Mining Science and Technology*. 22, 75–78.