



Solid-phase humification of Lignite for activation of nitro-humified substances via ozone oxidation: humification efficiency and nitrogen transformation

Ehsan Sarlaki¹, Mohammad Hossein Kianmehr^{2✉}, Ali Mashaallah Kermani³

1. Department of Biosystems Engineering, College of Abouraihan, University of Tehran, Tehran, Iran.

Email: e.sarlaki685@ut.ac.ir

2. Corresponding Author, Department of Biosystems Engineering, College of Abouraihan, University of Tehran, Tehran,

Iran. Email: kianmehr@ut.ac.ir

3. Department of Biosystems Engineering, College of Abouraihan, University of Tehran, Tehran, Iran.

Email: amkermani@ut.ac.ir

Article Info

Article type: Research Article

Article history:

Received: Marc. 6, 2022

Received: May. 4, 2022

Accepted: May. 7, 2022

Published online: July. 23, 2022

Keywords:

Activated Lignite,
Humic acid,
Ozone oxidation,
Accelerated humification.

ABSTRACT

This study is the first attempt to solid-phase humification of Lignite for activation of nitro-humified substances (NHSs) towards improve the cleaner application of lignites in agriculture and the environment. Ozone oxidation and additives of urea and KOH were used as accelerator of humification process, nitrogen enrichment and humic acid activating agent, respectively. In order to elucidate the solid-phase humification performance of lignite, indicators such as total humic acids (THA) and the water-soluble humic acids (WHA), nitrogen/oxygen content, C/N ratio, degree of oxidation (O/C) obtained from CHNOS elemental analysis, and carboxylic and phenolic functional groups content were evaluated. Toward the confirmation of changes of the oxygen-nitrogen containing functional groups as well as effective nitrogen transformation in the humification process, FT-IR spectroscopy and analysis of distribution percentage of incorporated bonded nitrogen forms were studied. Experiments and data collection of this research were completely conducted in 2021-year in the college of Abouraihan-University of Tehran and in the laboratories located in department of biosystems engineering. In continuation, response surface methodology based on the central composite design (CCD-RSM) was used to determine the optimal conditions, and mathematical models were developed to accurately predict the changes of THAs and the WHAs. Under the optimal conditions of 8 g/h of ozonation rate, 15 min of oxidation time, 14.85 %wt. of KOH and 30 %wt. of urea, the yield of THA and WHA were 69.02% and 53.32%, respectively which were significantly higher than the control samples (30% and 7%, respectively). The uniform distribution of binded nitrogen forms in the NHSs showed that 47% of the total nitrogen content in the NHSs was in the form of ammonium nitrogen, 16% in the form of amide nitrogen and 37% in the form of highly bonded organic nitrogen with very strong bonds. By assist of ozone humification, the content of phenolic and carboxylic acid groups increased by 85.71% and 215.87%, respectively. The optimized process resulted in superior quality indicators, including less carbon, more nitrogen and consequently lower C/N ratio, higher O/C ratio, lower aromatic carbon, and more aliphatic and carboxylic carbon for developed NHSs.

Cite this article: Sarlaki, E., Kianmehr, M.H., & Kermani, A. M., (2022) Solid-phase humification of Lignite for activation of nitro-humified substances via ozone oxidation: humification efficiency and nitrogen transformation. *Iranian Journal of Soil and Water Research*, 53 (5), 917-936.

© The Author(s).

Publisher: University of Tehran Press.

DOI: <http://doi.org/10.22059/ijswr.2022.340128.669223>



هیومیفیکاسیون لیگنایت در فاز جامد جهت فعال‌سازی ترکیبات نیترو-هیومیکی از طریق اکسیداسیون ازن: ارزیابی عملکرد هیومیفیکاسیون و تبدیل نیتروژن در فرآیند

احسان سرلکی^۱، محمد حسین کیانمهر^۲، علی ماشاءالله کرمانی^۳

۱. گروه مهندسی بیوسیستم، دانشکده‌گان ابوریحان، دانشگاه تهران، تهران، ایران. ایمیل: e.sarlaki685@ut.ac.ir

۲. نویسنده مسئول، گروه مهندسی بیوسیستم، دانشکده‌گان ابوریحان، دانشگاه تهران، تهران، ایران. ایمیل: kianmehr@ut.ac.ir

۳. گروه مهندسی بیوسیستم، دانشکده‌گان ابوریحان، دانشگاه تهران، تهران، ایران. ایمیل: amkermani@ut.ac.ir

چکیده

اطلاعات مقاله

این پژوهش اولین تلاش در هیومیفیکاسیون فاز جامد لیگنایت جهت فعال‌سازی ترکیبات نیترو-هیومیکی (NHSS) در راستای بهبود کاربرد لیگنایت‌ها در کشاورزی و محیط زیست است. از اکسیداسیون ازن، افزودنی‌های اوره و KOH به ترتیب برای تسریع فرآیند هیومیفیکاسیون، غنی‌سازی نیتروژن و عامل فعال‌سازی هیومیک اسیدها استفاده شد. به منظور بررسی عملکرد هیومیفیکاسیون فاز جامد لیگنایت، شاخص‌هایی از قبیل محتوای هیومیک اسید کل (THA)، هیومیک اسید محلول در آب (WHA)، محتوای نیتروژن و اکسیژن، نسبت C/N، درجه اکسیداسیون (O/C) حاصل از آنالیز عناصر اصلی CHNOS و محتوای گروه‌های عاملی کربوکسیلی و فنولی هیدروکسیل ارزیابی شدند. جهت تأیید تغییرات گروه‌های عاملی حاوی نیتروژن و اکسیژن و همچنین تبدیل مؤثر نیتروژن در فرآیند هیومیفیکاسیون از طیف‌سنجی FT-IR و آنالیز درصد توزیع انواع نیتروژن‌های تثبیت‌شده استفاده شد. آزمایش‌ها و جمع‌آوری داده‌های این پژوهش در سال ۱۴۰۰ در دانشکده‌گان ابوریحان-دانشگاه تهران و در آزمایشگاه‌های گروه مهندسی بیوسیستم انجام شده است. در ادامه، روش سطح پاسخ مبتنی بر طرح مرکب مرکزی (CCD-RSM) برای تعیین شرایط بهینه استفاده و مدل‌های ریاضی برای پیش‌بینی دقیق تغییرات دو پاسخ THA و WHA توسعه داده شد. تحت شرایط بهینه ۸ گرم بر ساعت نرخ ازن‌دهی، ۱۵ دقیقه زمان اکسیداسیون، ۱۴/۸۵ درصد وزنی KOH و ۳۰ درصد وزنی اوره، مقدار THA و WHA به ترتیب ۶۹/۰۲ و ۵۳/۳۲ درصد حاصل شد که به‌طور قابل توجهی بیشتر از نمونه کنترل (بدون ازن‌دهی و اوره) به ترتیب ۳۰ و ۷ درصد بود. توزیع یکنواخت فرم‌های تثبیت‌شده نیتروژن در ترکیبات NHSS نشان داد که ۴۷ درصد از مقدار نیتروژن کل به فرم نیتروژن آمونیومی، ۱۶ درصد به فرم نیتروژن آمید و ۳۷ درصد به فرم نیتروژن آلی پیوندی با اتصالات بسیار قوی است. مقدار گروه‌های فنولی ۸۵/۷۱ درصد و مقدار گروه‌های کربوکسیلی ۲۱۵/۸۷ درصد در اثر هیومیفیکاسیون ازن افزایش نشان دادند. فرآیند بهینه‌سازی شده منجر به بهبود شاخص‌های کیفی از جمله کربن کمتر، نیتروژن بیشتر و در نتیجه نسبت C/N کمتر، نسبت O/C بیشتر، کربن آروماتیک کمتر، کربن آلیفاتیک و کربوکسیلی بیشتر برای ترکیبات NHSS شد.

نوع مقاله: مقاله پژوهشی

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۱۲/۱۵

تاریخ بازنگری: ۱۴۰۱/۲/۱۴

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۲/۱۷

تاریخ انتشار: ۱۴۰۱/۵/۱

واژه‌های کلیدی:

فعال‌سازی لیگنایت، هیومیک اسید، اکسیداسیون ازن، هیومیفیکاسیون تسریع‌یافته

استناد: سرلکی، احسان؛ کیانمهر محمدحسین؛ و کرمانی، علی ماشاءالله (۱۴۰۱) هیومیفیکاسیون لیگنایت در فاز جامد جهت فعال‌سازی ترکیبات نیترو-هیومیکی از طریق اکسیداسیون ازن: ارزیابی عملکرد هیومیفیکاسیون و تبدیل نیتروژن در فرآیند. *مجله تحقیقات آب و خاک ایران*، ۵۳ (۵)، ۹۳۶-۹۱۷.

DOI: <http://doi.org/10.22059/ijswr.2022.340128.669223>



© نویسندگان

ناشر: مؤسسه انتشارات دانشگاه تهران.

مقدمه

چالش اساسی قرن حاضر دستیابی به مدیریت پایدار در تولید محصولات غذایی-کشاورزی با کیفیت بالا جهت تأمین تقاضای غذا چالش تغذیه ۹/۸ میلیارد نفر تا سال ۲۰۵۰ و نیاز به افزایش حداقل ۷۰ درصد تولید مواد غذایی (Mesgaran et al., 2017) در عین حفظ یا بهبود رفاه اجتماعی با ملاحظات زیست محیطی و اقتصادی است. علاوه بر این، چالش‌های دیگری نظیر تغییرات آب و هوا، انتشار گازهای گلخانه‌ای، گرمایش زمین و کربن آلی خاک‌ها عوامل تأثیرگذار بر آینده پایدار هستند (Sarlaki et al., 2021a). در حالیکه مقدار مطلوب کربن آلی خاک‌ها برای دستیابی به تولید پایدار باید بین ۲-۳ درصد باشد، با این حال، در بیش از ۶۲ درصد از اراضی کشاورزی ایران میزان کربن آلی کمتر از یک درصد است (Moshiri et al., 2021). میزان ماده آلی خاک ارتباط مستقیمی با میزان عملکرد گیاه دارد؛ به‌طوریکه با افزایش هر یک درصد کربن آلی خاک، میزان افزایش تولید در کشورهای در حال توسعه می‌تواند ۵۰-۳۰ میلیون تن در سال افزایش یابد. در راستای کشاورزی پایدار و به‌منظور توسعه خاک و گیاه، استفاده از مواد آلی جهت کمک به تشکیل مواد هوموس در خاک‌ها ضرورت دارد (Shahbazi & Besharati, 2013). با این حال، جبران کربن آلی در خاک‌ها از طریق تشکیل هوموس با درجه پایداری و کیفیت بالا بسیار دشوار است. در این زمینه، تحقیقات نشان داده است که انباشت هوموس طبیعی در خاک با سرعت کند ۰/۲۳-۰/۱۷ درصد در سال رخ می‌دهد. این بدان معنی است که انباشت و تشکیل یک درصد کربن آلی در خاک حدود ۶۰-۴۰ سال به طول می‌انجامد. احیای خاک‌ها در یک بازه زمانی کوتاه مدت فقط از طریق افزودن مواد هیومیکی پایدار به خاک امکان‌پذیر است (Sarlaki and Sharif, 2008; Paghaleh, 2017b; Tyhoda, 2008). از معایب اصلی کودهای نیتروژنی، بازده کم مصرف نیتروژن (۴۰-۳۰ درصد) توسط گیاه، انتشار بالای گازهای گلخانه‌ای و تولید هزینه‌بر است (هزینه تولید هر تن کود اوره و آمونیاک با مصرف ۱۰۰۰ مترمکعب گاز طبیعی و با مصرف انرژی ۶۲ هزار مگاژول به‌ترتیب ۱۴۶ و ۱۷۳ دلار است (European Commission, 2018)). همچنین مصرف بی‌رویه کودهای نیتروژنی اثرات نامطلوبی از جمله رشد سریع گیاه و تولید محصول کشاورزی با کیفیت پایین، انتشار گازهای گلخانه‌ای ناشی از اتلاف نیتروژن از طریق تبخیر آمونیاک و آبشویی نترات و در نتیجه اتریفیکاسیون و آلودگی منابع آب‌های سطحی و زیرزمینی، تجمع نترات در برگ و دیگر اندام‌های خوراکی گیاه و اسیدی شدن خاک‌های زراعی را در پی دارد (Tajinia et al., 2020). بر این اساس، امروزه محققان جهت رفع مشکلات کمبود کربن آلی خاک‌ها و مسائل زیست محیطی کودهای نیتروژنی، هیومیفیکاسیون ترکیبات حاوی مواد هیومیکی مانند لیگنایت‌ها و لیگنین‌ها را برای تولید ترکیبات نیترو هیومیکی (NHSs) به‌عنوان یک جایگزین آلی برای کودهای شیمیایی پیشنهاد داده‌اند. ترکیبات NHSs دارای ساختار مشابهی با ترکیبات هیومیک اسید هستند، با این تفاوت که به‌واسطه هیومیفیکاسیون از طریق فرآیندهای اکسیداسیون، گروه‌های عاملی وابسته به نیتروژن مانند نیترو (-NO₂) و نیتروزو (-NO) در ساختار آنها تثبیت می‌شوند (Sarlaki et al., 2021e).

تولید ترکیبات NHSs از طریق اکسیداسیون لیگنایت‌ها موضوعی کاملاً شناخته شده است (Li et al., 2022; Sarlaki et al., 2020). لیگنایت‌های آبریز محصول نهایی فرآیند کربونیزاسیون هستند و از طریق معکوس این فرآیند می‌توان ساختارهایی آب‌دوست با ویژگی‌های منحصر به فرد ایجاد کرد و از این طریق کاربردهای کشاورزی و زیست محیطی آنها را بهبود بخشید. از طریق اکسیداسیون و افسپارش لیگنایت‌ها، محصولات اکسیداسیون شامل ترکیباتی با وزن مولکولی کمتر، محلول در آب و غنی از گروه‌های عاملی اکسیژنی-نیتروژنی با قابلیت جذب بالا می‌شوند (Sabar et al., 2020; Ghani et al., 2021). به‌طور جزئی‌تر می‌توان بیان داشت که بخش زیادی از ترکیبات هیومیکی موجود در لیگنایت‌ها با کاتیون‌های چند ظرفیتی کلسیم و منیزیم کمپلکس شده‌اند. از طرف دیگر، در مولکول غول پیکر هیومین (جز نامحلول ترکیبات هیومیکی)، ترکیبات پلی فنولی سازنده هیومیک اسیدها از طریق پیوندهای پلی ساکاریدها، لیپیدها و پیوندهای اتری (-C-O-C-) با سایر اجزا اتصالات قوی تشکیل داده‌اند (Sarlaki et al., 2019a). همچنین جهت کاربردهای کشاورزی، بایستی به اندازه مولکولی و مقدار گروه‌های فنولی یا اسیدی حاوی اکسیژن در مولکول‌های هیومیک اسید توجه کرد. به عنوان مثال، هیومیک اسیدهای با وزن مولکولی بالا قادر به نفوذ در غشای سلول‌های گیاهی نیستند، بنابراین به‌طور مستقیم نمی‌توانند در خاک و رشد و نمو گیاهان تأثیر بگذارند (Sarlaki et al., 2019b). برای حل این مشکلات، با استفاده از فرآیندهای هیومیفیکاسیون (فعال‌سازی) و از طریق افزایش بازده هیومیکی شدن، این مواد هیومیکی نامحلول را می‌توان به اشکال محلول در آب، با وزن مولکولی کمتر و فعالیت بیولوژیکی بیشتر تبدیل کرد. در هیومیفیکاسیون، لیگنایت‌ها به روش‌های مختلفی با اکسیدکننده‌های مختلف فرآیند می‌شوند و از این طریق حلالیت در آب و بازده تولید ترکیبات NHSs افزایش می‌یابد (Doskočil et al., 2018).

فرآیندهای هیومیفیکاسیون بر پایه اکسیداسیون لیگنایت در دو فاز مایع و جامد انجام می‌شوند. برای تولید ترکیبات NHSs از لیگنایت در فرآیندهای فاز مایع، از اکسیداسیون شیمیایی با نیتریک اسید (HNO_3)، هیدروژن پراکسید (H_2O_2) و پتاسیم پرمنگنات (KmnO_4) استفاده شده است. (David et al., 2014) نکته قابل توجه، از بین رفتن میزان کربن هیومیک اسید در اکسیداسیون شیمیایی با هیدروژن پراکسید است. همچنین از دیدگاه تثبیت نیتروژن در ساختار مولکولی هیومیک اسید، اکسیداسیون با نیتریک اسید پیشنهاد شده است (Doskočil et al., 2018). دیگر فرآیند اکسیداسیون شیمیایی، آمونوم کافت (عمل همزمان آمونیاک به‌عنوان منبع نیتروژن و اکسیژن به‌عنوان اکسیدکننده) است که برای تولید ترکیبات NHSs از لیگنایت استفاده شده است. (Tyhoda, 2003) به‌طور کلی، روش‌های اکسیداسیون شیمیایی در فاز مایع به‌منظور افزایش بازده تولید ترکیبات NHSs نیاز به دمای بالا، زمان واکنش به نسبت طولانی، غلظت بالای اکسیدکننده تا ۴۰ درصد و تجهیزات بازیابی و فرآوری اسید و قلیا در فرآیند دارند. از طرف دیگر، واکنش اکسیداسیون باید از نظر اتلاف کربن یا واکنش‌های جانبی به‌طور دقیق کنترل شوند. یکی دیگر از مشکلات اکسیداسیون شیمیایی در فاز مایع (برای مثال با هیدروژن پراکسید) تخریب بالای کربن هیومیک اسید (30-40) درصد کربن به صورت CO و CO_2 از بین می‌رود، محتوای بالای خاکستر و برای اکسیداسیون شیمیایی آمونوم کافت عدم تثبیت گروه‌های عاملی اکسیژنی در محصول و همچنین واکنش‌های میلارد است که باعث تولید ترکیبات هیتروسیکل نیتروژن مانند پیریدین در ساختار محصول نهایی می‌شود که برای رشد گیاه اثر بازدارنده دارند (Klinger et al., 2013). علاوه بر این، با اکسیدکننده‌های تجاری مانند HNO_3 ، برخی از واکنش‌های جانبی اضافه (واکنش نیتراسیون) در واکنش شرکت می‌کنند و باعث انتشار مقدار قابل توجهی اکسیدهای نیتروژن می‌شوند که آلودگی‌های زیست‌محیطی را به همراه دارند (Thorn et al., 2016). از دیدگاه دیگر، تثبیت نیتروژن در ساختار ترکیبات NHSs به‌روش اکسیداسیون شیمیایی در فاز مایع در مقالات ۱۵-۲ درصد گزارش شده و یکی از مشکلات آن این است که مقدار زیادی از این نیتروژن به فرم محلول در آب و نیتروژن تند-رهش است (Tyhoda, 2008).

این چالش‌ها، توسعه فناوری‌های نوین جهت هیومیفیکاسیون لیگنایت در فاز جامد را از دیدگاه تجاری-اقتصادی و همچنین الزامات محیط زیستی وارد مرحله جدیدی کرده است. روش‌های نوین هیومیفیکاسیون لیگنایت در فاز جامد شامل اکسیداسیون بیولوژیکی از طریق هضم میکروبی بی‌هوازی (Li et al., 2022; Ghani et al., 2021; Sabar et al., 2020)، اکسیداسیون نانوکاتالیستی (Tang et al., 2020; 2019; 2017) و اکسیداسیون مکانیکی شیمیایی (Skripkina et al., 2018; 2020; Urazova et al., 2014) هستند. اگرچه روش‌های اکسیداسیون بر پایه نانوکاتالیست‌ها برای افزایش بازده و حلالیت در آب هیومیک اسید از لیگنایت مناسب هستند، اما کاربردهای صنعتی آنها به دلیل سمیت بالا، کمیاب بودن و دوام ضعیف نانوکاتالیست‌ها محدود است. (Tang et al., 2020) همچنین روش‌های اکسیداسیون بیولوژیکی در مدت زمان طولانی فرآیند می‌شوند و حلالیت هیومیک اسید در محصول نهایی پایین است. روش‌های اکسیداسیون مکانیکی شیمیایی به علت استفاده از آسیاب‌های گلوله‌ای، ارتعاشی و گریز از مرکز، پرهزینه و انرژی‌بر هستند و محصول نهایی به علت استفاده زیاد قلیا، بسیار قلیایی است که از کاربرد کشاورزی آن به صورت غلیظ جلوگیری می‌کند. علاوه بر این، در روش‌های مکانیکی شیمیایی بازده ترکیبات محلول در آب و مقدار گروه‌های عاملی حاوی نیتروژن پایین است. (Skripkina et al., 2021) با توجه به مطالب بحث شده توسعه یک فرآیند در فاز جامد برای تسریع هیومیفیکاسیون لیگنایت در حضور یک ماده اکسیدکننده مؤثر ضرورت دارد. جهت تسریع هیومیفیکاسیون لیگنایت می‌توان تحت یک اکسیداسیون همزمان فیزیکی شیمیایی باعث تجزیه ساختار آروماتیک لیگنایت، حلالیت بیشتر هیومیک اسید در قلیا-آب، بهبود قابلیت جذب و تثبیت نیتروژن آلی پیوندی در ساختار هیومیک اسید و افزایش گروه‌های عاملی اکسیژنی-نیتروژنی شد. در عین حال نیز می‌توان از دیدگاه زیست محیطی، مصرف انرژی، مواد شیمیایی و ترکیبات آلاینده را در فرآیند کاهش داد. با توجه به بررسی متون علمی، تأثیر اکسیداسیون ازن بر عملکرد هیومیفیکاسیون لیگنایت و کیفیت ترکیبات NHSs، تاکنون مورد مطالعه قرار نگرفته است. لذا، نوآوری این پژوهش، تولید ترکیبات NHSs به‌روش هیومیفیکاسیون ازن در فاز جامد به‌عنوان جایگزینی برای کودهای نیتروژنی رایج، برای اولین بار است. هدف از این پژوهش توسعه و بهینه‌سازی فرآیند هیومیفیکاسیون ازن در فاز جامد و بررسی عملکرد فرآیند بر بازده فعال‌سازی لیگنایت (حلالیت هیومیک اسید در آب و قلیا)، گروه‌های عاملی کربوکسیلی و فنولی و مشخصه‌یابی کمی/کیفی با آنالیز CHNOS و طیف‌سنجی FT-IR است.

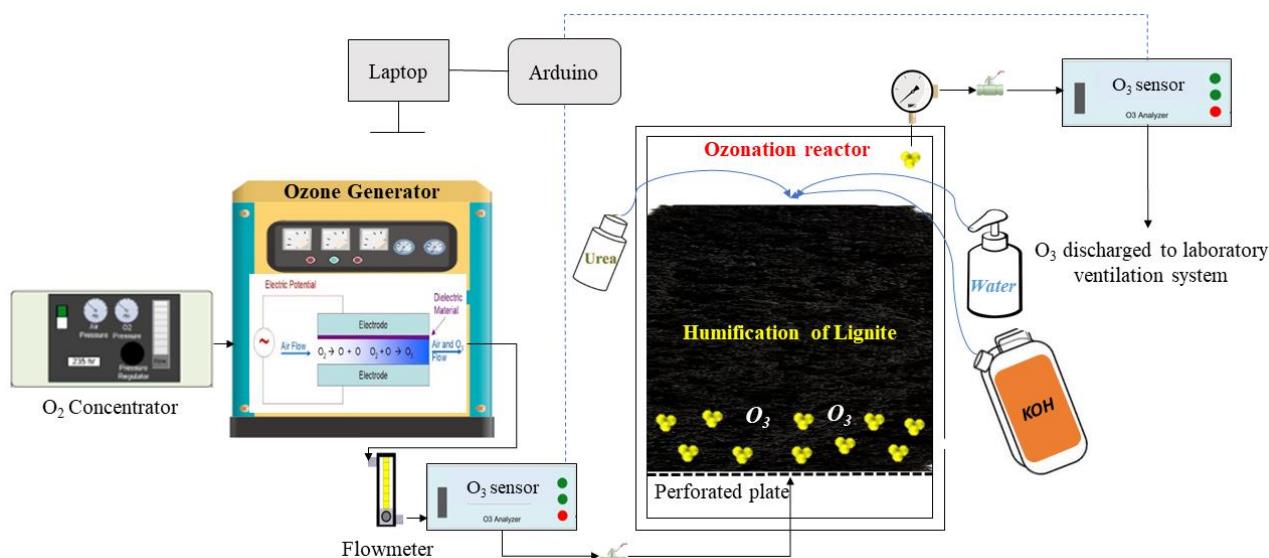
مواد و روش‌ها

مواد آزمایش

نمونه لیگنایت از معادن زرد کرمان انتخاب شد. لیگنایت اولیه ابتدا با استفاده از آسیاب چکشی-سایشی خرد و سپس با استفاده از آنالیز سرندی با دستگاه الک لرزان (Ro-Tap Sieve Shaker) با مش ۱۶ به ذراتی با توزیع اندازه ذرات کمتر از یک میلی‌متر برای آزمایش‌ها استفاده شد (Skripkina *et al.*, 2018). تمامی آزمایش‌های انجام شده در این پژوهش در گروه مهندسی بیوسیستم (دانشکده‌گان ابوریحان-دانشگاه تهران) در سال ۱۴۰۰ انجام شده است. از پتاسیم هیدروکسید (KOH) به‌عنوان عامل فعال‌ساز و اوره (CH₄N₂O) به‌عنوان منبع نیتروژن در فرآیند هیومیفیکاسیون ازن در آزمایش‌ها استفاده شد.

سامانه اکسیداسیون بستر ثابت ازن

در این پژوهش، از اصول تخلیه کرونا برای تولید ازن استفاده شد. سامانه اکسیداسیون ازن (شکل ۱) به‌منظور هیومیفیکاسیون لیگنایت شامل تغلیظ‌کننده اکسیژن با درجه خلوص 93 ± 3 درصد به‌عنوان خوراک گاز ورودی، فشارسنج، شیرهای کنترل جریان، جریان سنج قبل و بعد از ژنراتور گاز ازن، ژنراتور تولیدکننده گاز ازن (ARION, ODS-1300p, 220v, Iran)، راکتور استوانه‌ای بستر ثابت ازن از جنس شیشه پلکسی با قطر داخلی ۱۱ و ارتفاع ۲۲ سانتی‌متر با درب مهر و موم شده، حسگر گاز ازن قبل و بعد از راکتور ازن (High Range ATI Sensor 00-1099, Sensor)، بورد آردوینو (کیت تبدیل آنالوگ به دیجیتال برای انتقال داده)، لپ‌تاپ، ورودی گاز ازن که از پایین راکتور ازن به داخل فضای راکتور شارژ می‌شود، اتصالات و لوله انعطاف‌پذیر سیلیکونی جهت انتقال گاز ازن و سیستم هود جهت هدایت گاز خروجی ازن به محیط بیرون هستند.



شکل ۱. سامانه اکسیداسیون ازن جهت هیومیفیکاسیون فاز جامد لیگنایت

اندازه‌گیری و تنظیم رطوبت

محتوای رطوبت مواد اولیه بر مبنای تر (رابطه ۱)، با قرار دادن وزن مشخصی از نمونه (۱۰۰ گرم) در آون با دمای ۱۰۴ درجه سلسیوس به مدت ۴۸ ساعت مطابق استاندارد (ASTM, Moisture D3173) اندازه‌گیری شد.

$$M_{w.b.} \% = \frac{W_w}{W_t} \times 100 = \frac{W_w}{W_w + W_d} \times 100 \quad \text{(رابطه ۱)}$$

که در رابطه (۱)، $M_{w.b.}$ رطوبت نمونه بر پایه تر (درصد)، W_w جرم آب موجود در نمونه (گرم)، W_t جرم کل نمونه (گرم) و W_d جرم ماده خشک در نمونه (گرم) است. از رابطه (۲)، برای آماده‌سازی نمونه با محتوای رطوبتی مورد نظر بر مبنای تر که از طریق آزمایش‌های اولیه برای هیومیفیکاسیون ازن به‌دست آمد، استفاده شد. به این ترتیب که آب مقطر با روش اسپری کردن به نمونه بر اساس استاندارد ASTM E-11-70, Part 41 اضافه شد.

$$m_w = \frac{m_i(M_{wf} - M_{wi})}{1 - M_{wf}} \quad \text{رابطه ۲}$$

که در رابطه (۲)، m_w جرم آب اضافه شده (گرم)، m_i جرم اولیه مواد (گرم)، M_{wi} رطوبت اولیه مواد بر مبنای تر (درصد)، M_{wf} رطوبت نهایی مواد بر مبنای تر (درصد) است. پس از افزودن رطوبت، نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت در کیسه‌های پلاستیکی درب بسته در دمای ۴ درجه سلسیوس به منظور توزیع یکنواخت رطوبت نگهداری شدند و سپس تحت فرآیند ازن‌دهی قرار گرفتند. در سامانه اکسیداسیون ازن، مواد اولیه به اندازه ذرات کمتر از یک میلی‌متر خرد و با محتوای رطوبت ثابت ۱۶ درصد وزنی بر مبنای تر بر اساس آزمایش‌های اولیه، به راکتور ازن‌دهی بارگیری شدند. مواد اولیه بدون ازن‌دهی به عنوان نمونه کنترل در نظر گرفته شد. پس از فرآیند ازن‌دهی، نمونه‌ها در آون به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه سلسیوس خشک (Sarlaki et al., 2019b) و در کیسه‌های پلاستیکی درب‌دار در مکان خشک و خنک برای انجام آزمون استخراج قلیایی و همچنین اندازه‌گیری تغییرات فیزیکی شیمیایی و طیفی نگهداری شدند.

طرح آزمایش، مدل‌سازی و بهینه‌سازی فرآیند

برای مدل‌سازی و بهینه‌سازی آزمایش‌ها از نرم افزار دیزاین اکسپرت نسخه ۱۱ (Stat Ease Inc., Minneapolis, USA) در قالب روش سطح پاسخ و طرح مرکب مرکزی^۱ (CCD) استفاده شد. بر این اساس، ۴ متغیر مستقل با ۳ سطح به نرم‌افزار معرفی (جدول ۱) و پس از انتخاب و اجرای طرح CCD-RSM، ۲۷ واحد آزمایشی به سه نقطه مرکزی توسط نرم افزار پیشنهاد شد. به منظور ارزیابی اثرات انحنایی در فضای طراحی، طرح CCD بر اساس فضای مرکز-وجه^۲ (مقدار آلفا برابر با یک) شامل نقاط عاملی، محوری و مرکزی برای ارائه اطلاعات در مورد فضای داخلی فضای آزمایشی انجام شد (Sarlaki et al., 2021b, c, e). از رگرسیون چندگانه برای یافتن مدلی مناسب برای برازش ضریب مدل چند جمله‌ای درجه دوم پاسخ و همچنین شناسایی رابطه بین متغیرهای پاسخ و مستقل استفاده شد. اثر متغیرهای مستقل مطابق جدول ۱، بر بازده تولید ترکیبات NHSs (هیومیک اسید کل (THA)) و درصد حلالیت هیومیک اسید در آب (WHA) به عنوان پاسخ بررسی شد. کیفیت مدل برازش شده نیز با استفاده از آنالیز واریانس^۳ (ANOVA) ارزیابی شد. رابطه (۳) مدل برازش پاسخ درجه دوم را نشان می‌دهد.

$$Y_k = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{i < j} \beta_{ij} X_i X_j \quad \text{رابطه ۳}$$

که در رابطه (۳)، Y_k متغیر پاسخ، k تعداد متغیرها، $\beta_0, \beta_i, \beta_j, \beta_{ii}, \beta_{ij}$ به ترتیب، ضریب رگرسیون برای عامل ثابت (عرض از مبدأ)، ضرایب اثرات خطی، ضرایب اثرات درجه‌ی دوم، ضریب اثرات برهمکنش و X_i و X_j متغیرهای مستقل هستند (Sarlaki et al., 2017b; Sharif Paghaleh et al., 2018).

جدول ۱. متغیرهای مستقل و مقادیر واقعی و کد شده آنها برای اکسیداسیون ازن

| سطوح متغیر | | | نماد | متغیرهای مستقل |
|------------|----|----|------|------------------------------------|
| + | ۰ | - | | |
| ۸ | ۵ | ۲ | A | مقدار ازن‌دهی (درصد وزنی) |
| ۴۵ | ۳۰ | ۱۵ | B | زمان اکسیداسیون (دقیقه) |
| ۱۵ | ۱۰ | ۵ | C | مقدار پتاسیم هیدروکسید (درصد وزنی) |
| ۳۰ | ۲۰ | ۱۰ | D | مقدار اوره (درصد وزنی) |

استخراج ترکیبات NHSs

فرآیند استخراج ترکیبات NHSs تحت دمای واکنش ۷۰ درجه سلسیوس، زمان فرآیند ۶۰ دقیقه و سرعت همزنی مکانیکی ۸۵۰ دور بر دقیقه انجام شد (Sarlaki et al., 2021e). پس از پایان هر آزمایش ترکیبات NHSs استخراج شده از خروجی راکتور شیشه‌ای تخلیه شدند. سپس مواد جامد نامحلول (هیومین) از جز محلول (ترکیبات NHSs) با یک دستگاه سانتریفیوژ (۳۵۰۰ دور بر دقیقه و ۱۵ دقیقه)

^۱ Central Composite Design

^۲ Central Face-Centered

^۳ Analysis of Variance

جداسازی شدند. نیترو-هیومیک اسید با روش اسیدیفیکاسیون (۲-۱ pH و ۶ HCl مولار) از ترکیبات محلول پس از ته‌نشینی با سانتریفیوژ استخراج شد (Sarlaki et al., 2019a). فرآیند پالایش و حذف ناخالصی‌های نیترو-هیومیک اسید مانند یون کلر، با آبشویی در آب مقطر انجام و نیترو-هیومیک اسید در آون با دمای ۵۰ درجه سلسیوس خشک شد (Sarlaki et al., 2021e). درصد بازده استخراج ترکیبات NHSs مطابق رابطه (۴) محاسبه شد (Cheng et al., 2019).

$$\text{Total humic acids} = \frac{\text{Mass of raw material, g} (1 - \text{moisture content in raw material, \%}) - \text{Mass of residuals, g}}{\text{Mass of raw material, g} (1 - \text{moisture content in raw material, \%})} \times 100 \quad (\text{رابطه ۴})$$

آنالیز نهایی^۱

با استفاده از آنالیز نهایی (آنالیز عنصری)^۲، مقدار کربن، هیدروژن، نیتروژن و اکسیژن قابل اندازه‌گیری است. برای آشکار کردن اختلافات بین نمونه‌ها به صورت جزئی، از نسبت عناصر (نسبت‌های اتمی) استفاده می‌شود. آنالیز CHNOS عناصر اصلی لیگنایت و نسبت‌های اتمی آنها شامل C/N، H/C و O/C توسط دستگاه آنالیز عنصری مدل (EA1112, Italy) انجام شد.

آنالیز تیتراسیون گروه‌های عاملی اسیدی

اسیدیته کل بر اساس روش رایت و اشنایتزر (مقدار جذب شده Ba^{2+} توسط گروه‌های عاملی اسیدی) (Wright and Schnitzer, 1959) و مقدار گروه‌های عاملی کربوکسیلی ($-\text{COOH}$) بر اساس روش اشنایتزر و گوپتا توسط تیتراسیون پتانسیومتری استیک اسید (CH_3COOH) آزاد شده از طریق واکنش با کلسیم استات بدست آمد (Schnitzer and Gupta, 1965). گروه‌های فنولی OH نیز از اختلاف بین اسیدیته کل و اسیدیته گروه‌های کربوکسیلی تعیین شد (Fuentes et al., 2018).

تعیین حلالیت هیومیک اسید در آب (WHA)

مقدار حلالیت هیومیک اسید در آب (WHA) نیز بر اساس افزودن آب مقطر با نسبت ۱ به ۴ و همزنی در ۲۳۰ دور بر دقیقه در یک شیکر انکوباتور برای یک ساعت و سپس سانتریفیوژ در ۳۵۰۰ دور بر دقیقه برای ۱۵ دقیقه از طریق وزن‌سنجی بر حسب درصد وزنی بر اساس استاندارد GOST 9517-94 اندازه‌گیری شد (ISO 5073:2013).

اندازه‌گیری نیتروژن کل و انواع تثبیت شده آن

نیتروژن کل نمونه‌ها (N_{tot}) به روش هضم کجدال و با استفاده از دستگاه تعیین نیتروژن کجدال تحت سه فرآیند هضم، تقطیر و تیتراسیون بر حسب گرم بر لیتر ماده خشک اندازه‌گیری شد (TMECC, 2002). بر اساس پروتکل نیتروژن‌های پیوندی (روابط ۵-۷)، عملکرد اکسیداسیون ازن بر تثبیت نیتروژن در ترکیبات با اندازه‌گیری انواع نیتروژن‌های پیوندی مانند نیتروژن آمونیومی ($\text{NH}_4^+ - N$)، نیتروژن آمیدی ($\text{NH}_2 - N$) و نیتروژن آلی پیوندی (Highly bonded organic-N) ارزیابی شدند (Tyhoda, 2008). در رابطه (۵ و ۶)، عدد $1/40067$ ضریب تصحیح برای غلظت $M/10$ قلیای استفاده شده و $Mass$ جرم نمونه (گرم) است.

$$\text{NH}_4^+ - N = \frac{(V_{acid} (ml) - V_{base} (ml)) \times 1.40067}{\text{Mass} (g)} \times 100 \quad (\text{رابطه ۵})$$

$$\text{NH}_2 - N = \frac{(V_{acid} (ml) - V_{base} (ml)) \times 1.40067}{\text{Mass} (g)} - [\text{NH}_4^+ - N] \quad (\text{رابطه ۶})$$

$$\text{Highly bonded organic} - N = N_{tot} - [(\text{NH}_4^+ - N) + (\text{NH}_2 - N)] \quad (\text{رابطه ۷})$$

آنالیز طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز^۳ (FT-IR)

از FT-IR برای تعیین تغییرات گروه‌های عاملی و شناسایی ترکیبات نیتروژنی لیگنایت قبل و بعد از اکسیداسیون ازن استفاده شد. طیف‌های FT-IR با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر (Bruker, Tensor 27, Germany)، از ترکیب ۰/۵ میلی‌گرم ماده خشک نمونه با ۱۰۰ میلی‌گرم پتاسیم برماید (KBr) در محدوده مادون قرمز ۴۰۰-۶۰۰ (سانتی‌متر^{-۱}) با ۳۴ اسکن و وضوح ۴ (سانتی‌متر^{-۱}) به‌دست آمد (Ghorbani et al., 2021a).

^۱ Ultimate Analysis

^۲ Elemental Analysis

^۳ Fourier Transform-Infrared Spectroscopic

نتایج و بحث

بررسی آماری

نتایج آماره‌های بهترین مدل برازش یافته پیشنهادی با روش CCD-RSM برای پاسخ‌های بررسی شده در جدول ۲، خلاصه شده‌اند. برای دو پاسخ مقدار THA و WHA، به ترتیب مدل‌های خطی و برهمکنش دو عاملی با بیشترین ضریب همبستگی و کمترین انحراف معیار و ضریب تغییرات توسط نرم‌افزار پیشنهاد شد (جدول ۲). مقدار ضریب همبستگی (بالای ۰/۹۷)، انحراف معیار (کمتر از ۲/۳۶) و ضریب تغییرات (کمتر از ۴/۸۲)، بیانگر اعتبار بالای مدل‌های پیشنهادی برای هر دو پاسخ مورد بررسی توسط روش سطح پاسخ است. از طرف دیگر برای هر دو پاسخ، بین ضریب همبستگی اصلاح شده و پیش‌بینی شده تطابق مناسبی (اختلاف کمتر از ۰/۲) مشاهده شد. دقت موثر^۱، بیانگر اختلاف مقدار پاسخ پیش‌بینی شده مدل با مقدار متوسط خطای پیش‌بینی و مقادیر بیش از ۴ بیانگر کفایت مدل است. در واقع این معیار، شاخصی از نسبت سیگنال به اغتشاش^۲ است و مقدار بزرگتر از ۴ نشان می‌دهد که مدل‌های پیش‌بینی کننده از طرح CCD تبعیت می‌کند. در این مطالعه برای هر دو پاسخ این مقدار بیش از ۴ بدست آمد. در نتیجه می‌توان بیان داشت که مدل‌های پیشنهادی می‌توانند برای هدایت فضای طراحی (طرح CCD-RSM) مورد استفاده قرار گیرند. مدل‌های رگرسیونی پیشنهاد شده برای پیش‌بینی تأثیر متغیرهای مستقل بر پاسخ‌های مورد بررسی با حذف عوامل غیرمعنی‌دار توسط فرم کاهش یافته مدل^۳ با استفاده از دستور گام به گام^۴، در جدول (۳) نمایش داده شده است؛ که در آن ضرایب به صورت کدگذاری شده‌اند. لازم به ذکر است که با کاهش مدل از طریق دستور گام به گام، پیش‌بینی دقیق‌تر و قابل اعتمادتری از داده‌ها با حذف ترم‌های غیرمعنی‌دار حاصل می‌شود. در معادلات حاصله علائم مثبت و منفی به ترتیب به اثرات افزایشی^۵ و کاهش^۶ پاسخ‌های مورد بررسی نسبت داده می‌شوند. از این دیدگاه، مقدار عامل فعال‌ساز KOH و مقدار اوره اثر افزایشی بر مقدار هیومیک اسید کل (THA) داشتند. سه متغیر مستقل مقدار ازن‌دهی، مقدار KOH و مقدار اوره اثرات افزایشی و زمان اکسیداسیون اثر کاهش بر مقدار هیومیک اسید محلول در آب (WHA) نشان دادند. همچنین اثر متقابل زمان اکسیداسیون-مقدار اوره (BD)، اثر افزایشی و اثر متقابل نرخ ازن‌دهی-مقدار اوره (AD)، اثر کاهش بر مقدار هیومیک اسید محلول در آب (WHA) داشتند. بر اساس مؤثر بودن اثرات اصلی مبتنی بر ضرایب‌های مدل رگرسیون، مقدار KOH مؤثرترین متغیر مستقل بر مقدار پاسخ‌ها بود (جدول ۴).

جدول ۲. نتایج آماره‌های بهترین مدل برازش یافته پیشنهادی با روش CCD-RSM برای پاسخ‌های بررسی شده

| پاسخ | نوع مدل | انحراف معیار | میانگین | ضریب تغییرات (%) | ضریب همبستگی (R ²) | ضریب همبستگی اصلاح شده | ضریب همبستگی پیش-دقت موثر | مجموع مربعات باقیمانده |
|---|--------------|--------------|---------|------------------|--------------------------------|------------------------|---------------------------|------------------------|
| هیومیک اسید کل (THA) | خطی (Linear) | ۲/۳۶ | ۴۸/۸۳ | ۴/۸۲ | ۰/۹۷۳۵ | ۰/۹۶۸۷ | ۰/۹۶۱۳ | ۱۷۸/۴۵ |
| حلالیت هیومیک اسید برهمکنش دو عاملی در آب (WHA) | (2FI) | ۱/۷۵ | ۳۹/۶۷ | ۴/۴۱ | ۰/۹۸۰۲ | ۰/۹۶۷۸ | ۰/۸۸۹۱ | ۲۷۴/۵۲ |

جدول ۳. مدل رگرسیون پیش‌بینی اثرات متغیرهای مستقل بر پاسخ‌های مورد بررسی در هیومیفیکاسیون لیگنایت در فاز جامد به روش اکسیداسیون ازن

| پارامتر | مدل رگرسیونی |
|-------------------------------|--|
| هیومیک اسید کل (THA) | Total humic acid (THA) = +48.83 + 15.08C + 4.67D |
| هیومیک اسید محلول در آب (WHA) | Water-soluble humic acid (WHA) = +39.67 + 0.1111A - 1.39B + 10.97C + 3.17D - 0.9750AD + 0.8000BD |

۱ Adeq Precision
 ۲ Signal to Noise ratio
 ۳ Reduced model
 ۴ Stepwise
 ۵ Synergic effect
 ۶ Antagonistic effect

نتایج حاصل از تجزیه واریانس برای مدل خطی مقدار هیومیک اسید کل (THA) در جدول (۴) ارائه شده است. مقدار بالای ضریب همبستگی ($R^2 = 0.97$) نشان دهنده این است که معادله برازش شده به خوبی رفتار سیستم را پیش‌بینی کرده است. همچنین از نتایج تجزیه واریانس می‌توان اثرات اصلی و اثرات متقابل متغیرهای مستقل را بر پاسخ انتخابی تعیین کرد. با توجه به نتایج به دست آمده از تجزیه واریانس، مدل پیشنهادی در سطح اطمینان ۹۵ درصد به دلیل F -value بالا (۲۰۲/۳۳) و P -value پایین (< 0.0001) معنی‌دار شد. P -value پایین (< 0.0001) نشان می‌دهد که احتمال حاصل شدن F -value بیشتر به دلیل اغتشاش فقط ۰/۰۱ درصد است. در واقع، قابلیت اطمینان و معنی‌داری یک مدل به ترتیب با F -value بیشتر و P -value کمتر به دست می‌آید. بر این اساس، برای مطالعه حاضر، تنها اثرات اصلی مقدار KOH (B) و مقدار اوره (D) از نظر آماری بر مقدار هیومیک اسید کل (THA) معنی‌دار شدند. مقدار KOH به دلیل داشتن F -value بیشتر (۷۳۷/۳۵) و P -value کمتر (< 0.0001) بیشترین تأثیر را بر مقدار هیومیک اسید کل (THA) داشت. مقدار F -value برای عدم برازش^۱ ۴/۰۷ نسبت به خطای خالص غیرمعنی‌دار شد و دلالت بر این موضوع دارد که دقت بالایی در تکرارپذیری نقاط میانی طرح وجود داشته است و تنها یک احتمال بسیار کم وجود دارد که مدل پیشنهاد شده با این مقدار عدم برازش ناشی از اغتشاش بوده باشد. همچنین نتایج جدول نشان می‌دهند که نرخ ازن‌دهی و زمان اکسیداسیون بر مقدار هیومیک اسید کل (THA) تأثیر معنی‌دار نداشتند. در این جدول همچنین مدل برهمکنش دو عاملی برای مقدار هیومیک اسید محلول در آب (WHA) با F -value برابر با ۷۹/۲۵ بر معنی‌داری مدل تأکید می‌کند. زیرا تنها فقط ۰/۰۱ درصد احتمال وجود دارد که مدلی با F -value بالا بتواند به دلیل اغتشاش ایجاد شده باشد. به طور کلی، برای بررسی معنی‌داری اثر هر پارامتر در جدول تجزیه واریانس می‌توان P -value آن را ارزیابی کرد؛ به طوریکه P -value کمتر از ۰/۰۵ نشان‌دهنده معنی‌دار بودن اثر پارامتر است. بر این اساس، با توجه به جدول (۴)، سه متغیر مستقل (B، C و D) دارای اثر معنی‌دار بر مقدار هیومیک اسید محلول در آب (WHA) هستند. همچنین اثر متقابل مقدار ازن‌دهی-مقدار اوره (AD) بر مقدار هیومیک اسید محلول در آب (WHA) معنی‌دار شد. مقدار F -value برای عدم برازش ۱۳/۶۷ غیرمعنی‌دار شد و دلالت بر این موضوع دارد که دقت بالایی در تکرارپذیری نقاط میانی طرح وجود داشته است.

جدول ۴. نتایج تجزیه واریانس برای متغیرهای پاسخ در هیومیفیکاسیون لیگنایت در فاز جامد به روش اکسیداسیون ازن

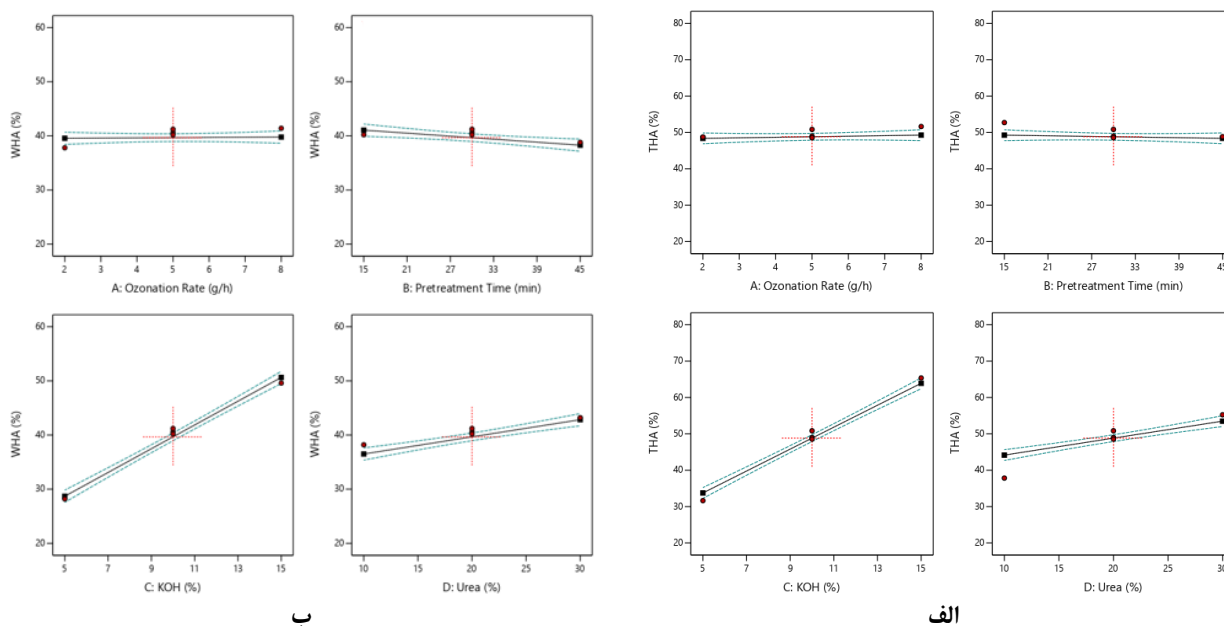
| هیومیک اسید کل (THA) | | | | | |
|-------------------------------|------------|----------------|---------|----------|-----------|
| منبع تغییرات | درجه آزادی | میانگین مربعات | F-value | P-value | معنی‌داری |
| مدل (خطی) | ۴ | ۱۱۱۲/۸۹ | ۲۰۲/۳۳ | < 0.0001 | ** |
| A- نرخ ازن‌دهی | ۱ | ۳/۶۳ | ۰/۶۵۳۵ | ۰/۴۲۷۵ | ns |
| B- زمان اکسیداسیون | ۱ | ۳/۴۵ | ۰/۶۲۱۶ | ۰/۴۳۸۹ | ns |
| C- مقدار پتاسیم | ۱ | ۴۰۹۲/۱۱ | ۷۳۷/۳۵ | < 0.0001 | ** |
| هیدروکسید | | | | | |
| D- مقدار اوره | ۱ | ۳۹۲/۳۷ | ۷۰/۷۰ | < 0.0001 | ** |
| باقیمانده | ۲۲ | ۵/۵۵ | | | |
| عدم برازش | ۲۰ | ۵/۹۶ | ۴/۰۷ | ۰/۲۱۵۴ | ns |
| خطای خالص | ۲ | ۱/۴۶ | | | |
| کل | ۲۶ | | | | |
| هیومیک اسید محلول در آب (WHA) | | | | | |
| منبع | درجه آزادی | میانگین مربعات | F-value | P-value | معنی‌داری |
| مدل (برهمکنش دو عاملی) | ۱۰ | ۲۴۲/۶۳ | ۷۹/۲۵ | < 0.0001 | ** |
| A- نرخ ازن‌دهی | ۱ | ۰/۲۲۲۲ | ۰/۰۷۲۶ | ۰/۷۹۱۱ | ns |
| B- زمان اکسیداسیون | ۱ | ۳۴/۷۲ | ۱۱/۳۴ | ۰/۰۰۳۹ | ** |
| C- مقدار پتاسیم | ۱ | ۲۱۶۴/۸۲ | ۷۰۷/۰۹ | < 0.0001 | ** |
| هیدروکسید | | | | | |
| D- مقدار اوره | ۱ | ۱۸۰/۵۰ | ۵۸/۹۶ | < 0.0001 | ** |
| AB | ۱ | ۴/۸۴ | ۱/۵۸ | ۰/۲۲۶۷ | ns |
| AC | ۱ | ۶/۲۵ | ۲/۰۴ | ۰/۱۷۲۳ | ns |
| AD | ۱ | ۱۵/۲۱ | ۴/۹۷ | ۰/۰۴۰۵ | * |

| | | | | | |
|----|--------|-------|--------|----|-----------|
| ns | ۰/۳۱۸۹ | ۱/۰۶ | ۳/۲۴ | ۱ | BC |
| ns | ۰/۰۸۶۱ | ۳/۳۴ | ۱۰/۲۴ | ۱ | BD |
| ns | ۰/۱۷۲۳ | ۲/۰۴ | ۶/۲۵ | ۱ | CD |
| | | | ۳/۰۶ | ۱۶ | باقیمانده |
| ns | ۰/۰۷۰۲ | ۱۳/۶۷ | ۳/۴۶ | ۱۴ | عدم برآزش |
| | | | ۰/۲۵۳۳ | ۲ | خطای خالص |
| | | | | ۲۶ | کل |

ns، * و ** به ترتیب نشان‌دهنده عدم معنی‌داری، معنی‌داری در سطح پنج درصد و معنی‌داری در سطح یک درصد است.

بررسی اثرات اصلی

نمودار اثر متغیرهای مستقل بر پاسخ‌های مورد مطالعه در شکل (۲)، آورده شده است. مطابق شکل (۲)، به‌وضوح مشاهده می‌شود که متغیرهای مقدار KOH (C) و مقدار اوره (D) دارای اثرات خطی افزایشی بر مقدار THA و WHA و زمان اکسیداسیون (B) دارای اثر کاهشی بر مقدار WHA هستند. علاوه بر این خطوط به نسبت صاف متغیرهای نرخ ازن‌دهی (A) و زمان اکسیداسیون (B) تأثیر غیر معنی‌دار بر مقدار THA و خط صاف نرخ ازن‌دهی (A) اثر غیر معنی‌دار بر مقدار WHA را به وضوح نشان می‌دهند. شیب تند افزایشی خط مقدار KOH (C) بیشترین تأثیر را بر مقادیر THA و WHA داشته است. با توجه به شکل (۲)، می‌توان بیان داشت که با افزایش مقدار عامل فعال‌ساز KOH از ۵ تا ۱۵ درصد وزنی در نقاط مرکزی دیگر متغیرها یعنی در شرایط مقدار اوره ۲۰ درصد وزنی، زمان اکسیداسیون ۳۰ دقیقه و نرخ ازن‌دهی ۵ گرم بر ساعت، مقدار THA از ۳۳/۷۵ به ۶۳/۹ درصد (معادل ۸۹/۳۳ درصد) افزایش نشان داد. همچنین با افزایش مقدار اوره از ۱۰ به ۳۰ درصد وزنی، مقدار THA از ۴۴/۱۵ به ۵۳/۴۹ درصد (معادل ۱۵/۶۴ درصد) افزایش پیدا کرد. نتایج بدست آمده با نتایج تانگ و همکاران (۲۰۱۷) و (۲۰۲۰) مطابقت دارد که به‌ترتیب مقدار THA را ۳۹/۴۹ و ۶۲ درصد گزارش کردند. آنها با روش اکسیداسیون فاز جامد توسط نانوکاتالیست‌ها، هیومیک اسید را از لیگنیت فعال‌سازی کردند (Tang et al., 2017, 2020). همچنین در مطالعه دیگر اسکریپکینا و همکاران (۲۰۲۰)، با استفاده از اکسیداسیون مکانیکی شیمیایی با یک آسیاب ارتعاشی گریز از مرکز، ظرفیت ۱/۸ کیلوگرم بر ساعت و دور ۱۴۰۰ دور بر دقیقه، مقدار THA و WHA را به‌ترتیب ۵۹ و ۷ درصد گزارش کردند (Skripkina et al., 2020). به‌طور کلی، هنگامیکه ترکیبات ازن‌دهی‌شده لیگنیت وارد راکتور استخراج می‌شوند، هیومیک اسیدهای فعال‌سازی شده تحت عمل هم‌زنی به‌طور مجدد تحت اکسیداسیون شدید قرار گرفته و سپس خنثی‌سازی هیومیک اسید اکسیده شده توسط قلیای استفاده شده انجام و در نهایت تشکیل هیومات‌ها شروع می‌شود (Lomovskiy and Uchirin, 2010). بر اساس گزارش محققان لومووسکی و اوچرین (۲۰۱۰)، مقدار قلیای مورد نیاز برای خنثی‌سازی هیومیک اسید و کاتالیز کردن وابسپارش قلیایی ترکیبات هیومیکی ۲۵-۵ درصد وزنی گزارش شده است (Lomovskiy and Uchirin, 2010). در واقع، مقدار قلیای کمتر از ۵ درصد برای افزایش حلالیت هیومیک اسیدها کافی نیست. از طرف دیگر، مقدار غلظت قلیای بیشتر از ۲۵ درصد باعث افزایش حلالیت لیگنیت می‌شود، اما هزینه فرآیند را به میزان قابل توجهی بالا می‌برد و pH محلول‌های حاصله را تا بیش از ۱۰ افزایش می‌دهد و در نتیجه کاربرد آنها را برای استفاده در کشاورزی کاهش می‌دهد.



شکل ۲. نمودار اثرات اصلی متغیرهای مستقل برای (الف): مقدار هیومیک اسید کل (THA) و (ب): هیومیک اسید محلول در آب (WHA).

در مورد نقش اوره در واکنش استخراج قلیایی می‌توان گفت که گروه‌های کربونیل موجود در اوره به‌عنوان یک گیرنده قوی پیوندهای هیدروژنی در زنجیره پلیمری لیگنایت، بهبود دهنده قدرت حلالیت^۱ در محلول‌های قلیایی و همچنین تجزیه کننده اجزای محلول در اسید^۲ عمل می‌کنند و می‌توانند باعث شکست پیوندهای هیدروژنی و در نتیجه باعث افزایش استخراج ترکیبات هیومیکی شوند (Aoyama, 2015). در واقع اثر اوره بر حلالیت بیشتر هیومیک اسیدها به مکانسیم تبادلات هیدروژنی^۳، اکسیداسیون بیشتر گروه‌های فنولی و تخریب ساختارهای آبگریز نسبت داده شده است (Song et al., 2011). علاوه بر این، برهمکنش‌های چند ظرفیتی بین گروه‌های هیدروکسیل و آمین در سیستم‌های KOH/Urea نسبت به NaOH/Urea قوی‌تر گزارش شده است (Bi et al., 2018). در بررسی اثر پارامترهای مستقل بر مقدار WHA می‌توان گفت که با افزایش مقدار KOH از ۵ به ۱۵ درصد وزنی در نقاط مرکزی دیگر متغیرها یعنی در شرایط مقدار اوره ۲۰ درصد وزنی، زمان اکسیداسیون ۳۰ دقیقه و نرخ ازن‌دهی ۵ گرم بر ساعت، مقدار WHA از مقدار ۲۸/۷ به ۵۰/۶۳ معادل ۷۶/۴۱ درصد افزایش پیدا کرد. افزایش ۱۷/۳۴ درصدی در اثر افزایش مقدار WHA از ۳۶/۵ به ۴۲/۸۳ درصد ناشی از افزایش مقدار اوره از ۱۰ به ۳۰ درصد وزنی است. در مقادیر اوره کمتر، به دلیل قدرت ضعیف در ایجاد شدن شرایط قلیایی در فرآیند، مقدار THA و WHA پایین است. افزایش مقدار اوره در سیستم، موجب افزایش قدرت قلیایی مورد استفاده و شکست بیشتر پیوندهای هیدروژنی بین هیومین و هیومیک اسیدها شده که در نتیجه باعث افزایش حلالیت هیومیک اسیدها می‌شود (Song et al., 2011). از طرف دیگر، با بیشتر شدن زمان اکسیداسیون از ۱۵ به ۴۵ دقیقه، مقدار WHA از ۴۱/۰۵ به ۳۸/۲۷ درصد معادل ۶/۸۴ درصد کاهش پیدا کرد. دلیل این پدیده را می‌توان به این موضوع نسبت داد که با افزایش زمان اکسیداسیون در فرآیند، هیومیک اسیدها دچار اکسیداسیون بیشتری شده و این امر منجر به تشکیل ترکیبات مقاوم در برابر اکسیداسیون مانند کربوکسیلیک اسیدها و دی کربوکسیلیک‌های با وزن کم مولکولی می‌شود و بدین ترتیب مقدار حلالیت هیومیک اسیدها کاهش می‌یابد (Lomovskiy and Uchirin, 2010). دلیل دیگر این پدیده را می‌توان به افزایش محتوای گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن (به‌ویژه گروه‌های کربونیل (-COH) و کربوکسیل (-COOH)) نسبت داد که در اثر آزادسازی آنها، روی سطح لیگنایت قرار می‌گیرند و منافذ را می‌بندند که این موضوع می‌تواند با افزایش زمان اکسیداسیون در حلالیت هیومیک اسیدهای از قبل فعال‌سازی شده تأثیر منفی داشته باشد (Kharel et al., 2019).

بررسی اثرات متقابل

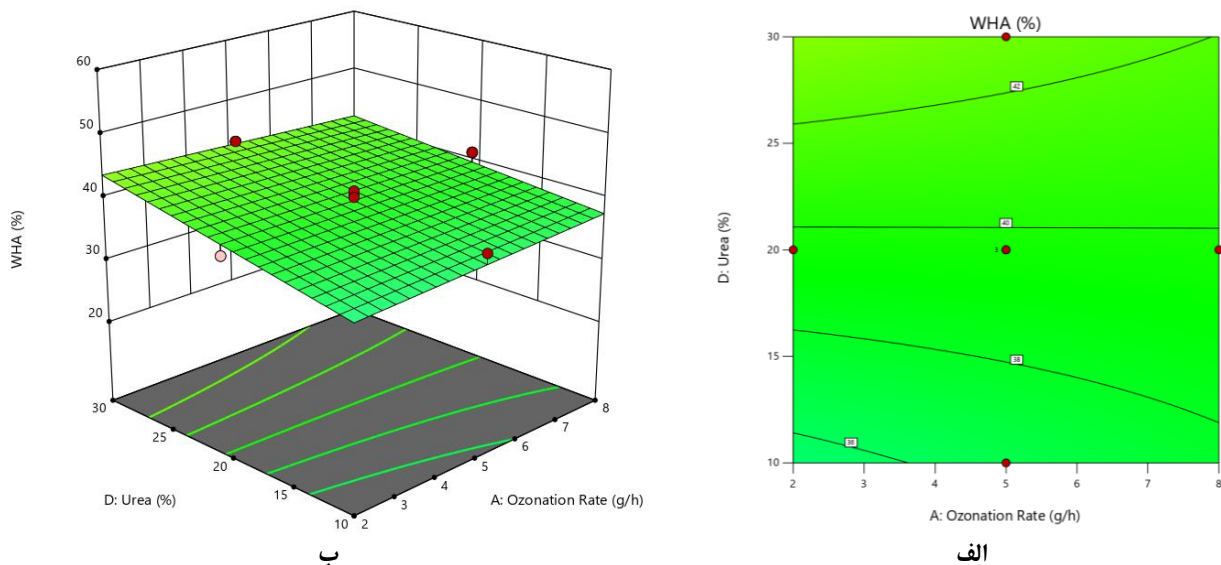
زمانیکه تأثیر یک متغیر به مقدار متغیر دیگر بستگی داشته باشد، از بررسی اثرات متقابل و همزمان دو یا چند متغیر مستقل بر حداقل یک

۱ Solvation capacity

۲ Dissociation of acid-soluble constituents

۳ Solubilisation of H⁺-exchanged humic acid

متغیر وابسته می‌توان ارزیابی بهتری از فرآیند داشت و به محقق می‌گوید که چگونه دو یا چند متغیر مستقل با هم کار می‌کنند تا بر متغیر وابسته تأثیر بگذارند (Sarlaki and Aboonajmi, 2019). بر این اساس، در بررسی اثر متقابل و معنی‌دار نرخ ازن‌دهی-مقدار اوره (AD) در نقطه مرکزی زمان اکسیداسیون ۳۰ دقیقه و مقدار KOH ۱۰ درصد وزنی در می‌یابیم که در حداقل سطوح این دو پارامتر، مقدار هیومیک اسید محلول در آب (WHA) ۳۶ درصد است و با افزایش همزمان هر دو پارامتر، مقدار هیومیک اسید محلول در آب (WHA) به ۴۲ درصد افزایش یافته است (شکل ۳). نتایج این تحقیق نشان می‌دهد که حلالیت هیومیک اسید در آب، از مقدار ۷/۴ درصد برای لیگنیت اولیه تا بیشترین مقدار ۵۶/۴ درصد (معادل ۶۶۲ درصد) افزایش یافت. این مقدار افزایش حلالیت هیومیک اسیدها در آب به روش اکسیداسیون ازن در این پژوهش، با مقادیر گزارش شده توسط محققان دیگر برای روش اکسیداسیون نانوکاتالیستی لیگنیت در فاز جامد تا مقدار ۵۶ و ۳۴/۷ درصد قابل مقایسه و حتی برتر است (Tang et al., 2020, 2017). به‌طور کلی، گاز ازن در درجه اول با ماکرومولکول‌های هدف که دارای الکترون‌های بیشتر مانند پیوندهای دوگانه و آروماتیک C-C، گروه‌های فنولی آروماتیک و ساختارهای اشباع هستند، واکنش داده و آنها را مورد حمله قرار می‌دهد. واکنش با رادیکال OH به‌طور قابل توجهی ساختار پلیمری لیگنیت را تغییر می‌دهد و باعث گسست پلیمری و در نهایت افزایش گروه‌های فنولی و اسیدی می‌شود. ترکیب اکسیدشده دارای یک درجه آروماتیک کمتر به معنای آبدوستی بیشتر نسبت به ساختارهای آبریز اولیه از اسیدهای حاوی پیوندهای دوگانه کربن است که در نتیجه ترکیبات آن بیشتر در آب محلول می‌شوند. این عمل در حضور قلیایی که استفاده می‌شود باعث تسریع اکسیداسیون و فعال‌سازی هیومیک اسیدها می‌شود. نتایج این مطالعه با نتایج (Lomovskiy and Uchirin, 2010) مطابقت دارد. آنها با استفاده از آسیاب گلوله‌ای ارتعاشی گریز از مرکز با شتاب ۱۲۰ متر بر مجذور ثانیه، در محتوای رطوبتی ۱۵ و مقدار ازن‌دهی ۰/۸ درصد وزنی در مدت زمان فرآیند ۲ دقیقه، با افزایش عامل فعال‌ساز NaOH از ۵ تا ۱۵ درصد وزنی، افزایش حلالیت هیومیک اسید در آب (WHA) را از ۲۷/۳ تا ۴۳/۶ درصد گزارش کردند. همچنین آنها دریافتند که با افزایش مقدار NaOH از ۱ تا ۲۵ درصد وزنی، مقدار هیومیک اسید کل (THA) از ۴/۲ تا ۳۸ درصد افزایش پیدا کرد (Lomovskiy and Uchirin, 2010).



شکل ۳. کانتورهای اثر متقابل (الف) و پلات سه بعدی (ب) برای حلالیت هیومیک اسید در آب (WHA) براساس برهمکنش بین نرخ ازن‌دهی و مقدار اوره (AD).

بهینه‌سازی فرآیند

با استفاده از روش تابع مطلوبیت، شرایط بهینه با مقدار شاخص مطلوبیت ۰/۸۵ برای داده‌های آزمایشی حاصله ارائه شد (جدول ۵). راه‌حل پیشنهاد شده با استفاده از تابع مطلوبیت نشان داد که بهترین شرایط هیومیفیکاسیون فاز جامد لیگنیت از طریق اکسیداسیون ازن در نرخ ازن‌دهی ۸ گرم بر ساعت، زمان اکسیداسیون ۱۵ دقیقه، مقدار عامل فعال‌ساز پتاسیم هیدروکسید ۱۴/۸۵ درصد وزنی و مقدار اوره ۳۰ درصد وزنی بدست آمد. نرم‌افزار شرایط بهینه را بر اساس اهداف مورد نظر (حداقل‌سازی یا حداکثر‌سازی) پاسخ‌های مورد مطالعه تعیین کرد و در

این پژوهش، شرایط بهینه با در نظر گرفتن حداکثر مقادیر هیومیک اسید کل (THA) و هیومیک اسید محلول در آب (WHA) تعیین شد. همچنین متغیرهای مستقل (مقدار نرخ ازن‌دهی، زمان اکسیداسیون، مقدار عامل فعال‌ساز پتاسیم هیدروکسید و مقدار اوره) در محدوده خودشان^۱ قرار گرفتند. تحت این شرایط حداکثر مقادیر هیومیک اسید کل (THA) و هیومیک اسید محلول در آب (WHA) به ترتیب ۶۹/۰۲ و ۵۳/۳۲ با تابع مطلوبیت ۰/۸۵ پیشنهاد شد. نتایج این تحقیق نشان داد که با استفاده از روش هیومیفیکاسیون فاز جامد لیگنایت به کمک اکسیداسیون ازن، مقادیر هیومیک اسید کل (THA) و هیومیک اسید محلول در آب (WHA) دارای عملکرد بهتری نسبت به روش‌های بکار گرفته شده در مطالعات دیگر است.

جدول ۵. نقاط بهینه حاصل از روش CCD-RSM در هیومیفیکاسیون لیگنایت در فاز جامد جهت تولید ترکیبات نیترو-هیومیکی

| نرخ ازن‌دهی (g/h) | زمان اکسیداسیون (min) | مقدار KOH (%wt.) | مقدار اوره (%wt.) | هیومیک اسید کل (THA) | هیومیک اسید محلول در آب (WHA) | مطلوبیت |
|-------------------|-----------------------|------------------|-------------------|----------------------|-------------------------------|---------|
| ۸ | ۱۵ | ۱۴/۸۵ | ۳۰ | ۶۹/۰۲ | ۵۳/۳۲ | ۰/۸۵ |

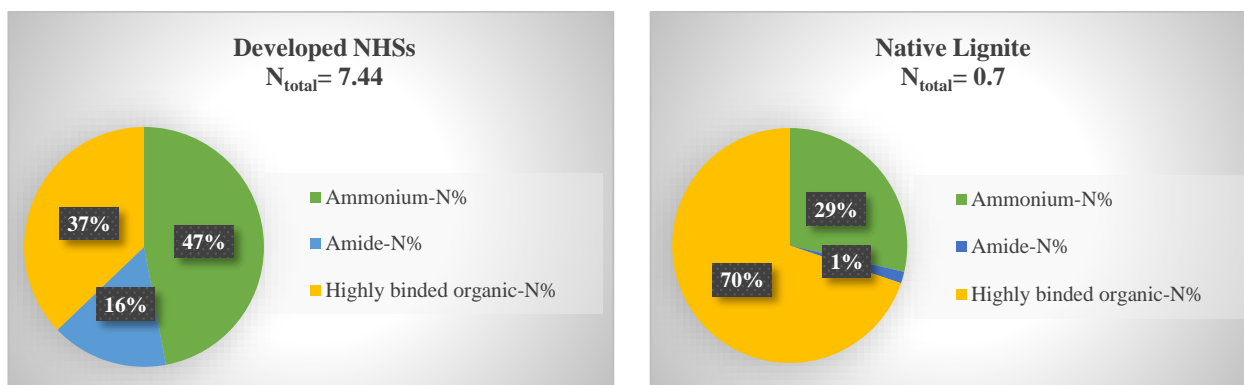
آنالیز نیتروژن کل و انواع آن

نتایج آنالیز نیتروژن و توزیع انواع فرم‌های اتصال یافته نیتروژن در ساختار ترکیبات NHSs در شکل (۴)، آورده شده است. به طور کلی، اطلاعات بسیار کمی در مورد نوع اتصال نیتروژن در کودهای نیترو-هیومیکی حاصل از لیگنایت‌ها وجود دارد. از این رو، در این مطالعه سعی شده است تا ماهیت اتصال نیتروژن در این ترکیبات بیشتر مورد بررسی قرار بگیرد. بر اساس شکل (۴)، نتایج نشان داد که مقدار نیتروژن کل از ۰/۷ درصد در لیگنایت اولیه تا مقدار ۷/۴۴ درصد در محصول NHSs افزایش یافت. لیگنایت اولیه دارای نیتروژن کل ۰/۷ است که از این مقدار ۲۸/۶ درصد مربوط به نیتروژن آمونیومی، ۱/۶ درصد نیتروژن آمیدی و ۶۹/۸ درصد نیتروژن آلی پیوندی است. علت درصد بالای نیتروژن آلی پیوندی در لیگنایت اولیه می‌تواند ناشی از تبدیل نیتروژن در فرآیند کربونیزاسیون لیگنایت در دما و فشار بالا باشد (Tyhoda, 2008). توزیع انواع فرم‌های اتصال یافته نیتروژن در ترکیبات NHSs نشان داد که ۴۷ درصد از مقدار نیتروژن کل در NHSs به فرم نیتروژن آمونیومی، ۱۶ درصد به فرم نیتروژن آمید و ۳۷ درصد به فرم نیتروژن آلی پیوندی با اتصالات بسیار قوی است (شکل ۴). این نتایج گواه این موضوع است که توزیع به نسبت یکنواختی در اشکال نیتروژن اتصال یافته در ترکیبات NHSs نسبت به لیگنایت‌های اولیه در اثر اکسیداسیون ازن به دست آمده است که این موضوع می‌تواند چرخه مصرف نیتروژن برای گیاه را در مدت طولانی‌تری تثبیت کند. این نتایج با نتایج محصول NHSs شرکت تولیدی (NovihumTM) آلمان قابل رقابت است. نیتروژن کل ۵/۱۷ درصد در محصول NHSs تولید شده از لیگنایت به روش اکسیداسیون آمونولیز^۲ که توسط مؤسسه شیمی گیاه و چوب (IPC) واقع در دانشگاه فناوری درسدن (TUD) در آلمان توسعه یافته بود، دارای توزیع ۳۵/۵ درصد نیتروژن آمونیومی، ۱۱/۳۰ درصد نیتروژن آمیدی و ۵۶/۲۰ درصد نیتروژن آلی پیوندی با اتصالات بسیار قوی است. قابل ذکر است که نیتروژن آمونیومی، فرم قابل محلول نیتروژن است و از این رو در کوتاه مدت و بلافاصله در اختیار گیاه قرار می‌گیرد. همچنین نیتروژن آمیدی دارای نیتروژن محلول است که در میان مدت در اختیار گیاه قرار می‌گیرد و نیتروژن آلی پیوندی با اتصالات بسیار قوی دارای نیتروژن قابل دسترس برای گیاه در بلند مدت هستند. کودهای نیترو-هیومیکی نیتروژن خود را به روشی کاملاً متفاوت نسبت به کودهای نیتروژنی معدنی آزاد می‌کنند. آزادسازی نیتروژن را در این محصولات به صورت نیتروژن آمونیومی $(\text{NH}_4^+\text{-N})$ نیتروژن آمید $(\text{NH}_2\text{-N})$ نیتروژن آلی پیوندی با اتصالات بسیار قوی (Sob-N) است. در مقالات، گزارش شده است که ترکیبات نیتروژنی موجود در NHSs به صورت گروه‌های عاملی حاوی نیتروژن آمید، نیتریل و آمین می‌باشند. مطالعات قبلی نشان داده است که استفاده از اکسیداسیون هیدروژن پراکسید قبل از آمونولیز منجر به بهبود محتوای نیتروژن در محصول نهایی می‌شود (Tyhoda, 2008). علاوه بر این، نتایج حاکی از آن است که نمک‌های آمونیاک، آمیدها و نیتروژن نوع پیرول مهم‌ترین گونه‌های نیتروژن در لیگنایت‌های اصلاح شده با نیتروژن هستند. نیتروژن آمید بالاترین سهم نیتروژن آلی پیوندی را دارا است (Fischer and Schiene, 2002). علاوه بر این، مکانسیم تبدیل نیتروژن در طی اکسیداسیون لیگنایت با ازن و منبع نیتروژن را بدین صورت می‌توان بیان کرد که در اثر اکسیداسیون با ازن ابتدا ساختار لیگنایت به اجزای کوچکتر و محلول در آب تجزیه می‌شوند. در ادامه، اکسیداسیون ازن منجر به

^۱ In-range

^۲ Ammonolysis oxidation

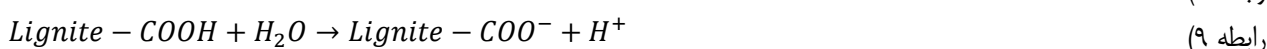
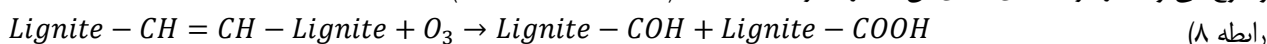
تشکیل گروه‌های کربوکسیلی می‌شود. همچنین محتوای گروه‌های هیدروکسیل فنولی از طریق تجزیه گروه‌های آلکیل-آریل اتر موجود در لیگنایت در طول واکنش اکسیداسیون افزایش می‌یابد و احتمالات آن از طریق واکنش با نیتروژن بیشتر است. در نتیجه تشکیل نمک آمونیاک و ساختارهای کینوئیدی بسیار واکنش‌پذیر رخ می‌دهد. در ادامه فنول‌هایی که در اثر تجزیه متیل اتر ایجاد می‌شوند، در هنگام اکسیداسیون با آمونیاک واکنش داده و نیتروژن با اشکال مختلف ایجاد می‌شوند.

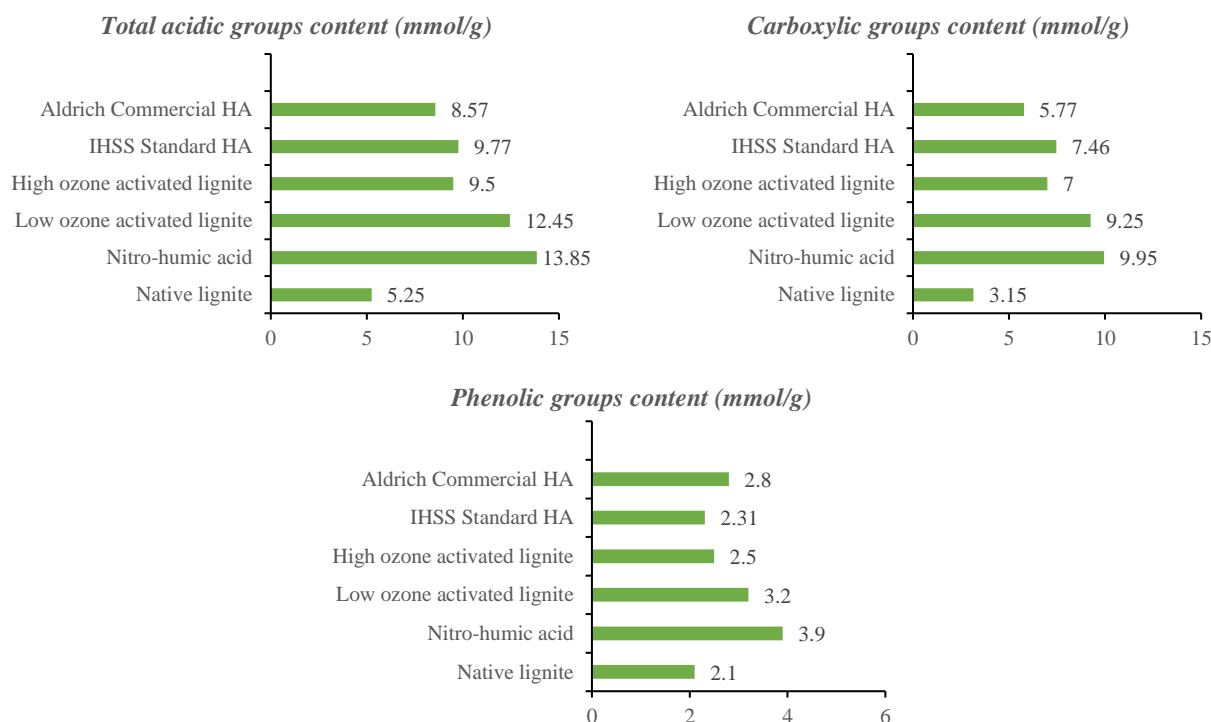


شکل ۴. مقدار نیتروژن و اشکال مختلف آن در ترکیبات NHSs در این پژوهش و مقایسه آن با ترکیبات نیتروژن در لیگنایت اولیه

آنالیز اسیدیته و گروه‌های عاملی کربوکسیلی و فنولی

نتایج محتوای گروه‌های اسیدی کل و محتوای گروه‌های کربوکسیلی و فنولی در شکل (۵)، آورده شده‌اند. مقدار گروه‌های اسیدی کل، محتوای گروه‌های کربوکسیلی و فنولی در لیگنایت اولیه به ترتیب ۵/۲۵، ۳/۱۵، ۲/۱ میلی‌مول بر گرم است. مقدار گروه‌های اسیدی کل در ترکیبات NHSs با افزایش ۱۶۳/۸ درصدی به مقدار ۱۳/۸۵ میلی‌مول بر گرم رسید. همچنین محتوای گروه‌های کربوکسیلی و گروه‌های فنولی در ترکیبات NHSs به ترتیب با افزایش ۲۱۵/۸۷ و ۸۵/۷۱ درصدی نسبت به لیگنایت اولیه به ترتیب به مقدار ۹/۹۵ و ۳/۹ میلی‌مول بر گرم افزایش یافت. مقدار گروه‌های اسیدی کل، محتوای گروه‌های کربوکسیلی و فنولی در ترکیبات NHSs نسبت به نمونه‌های تجاری آلدریچ و استاندارد IHSS، دارای مقادیر قابل مقایسه و حتی برتر بود که نشان‌دهنده عملکرد مناسب هیومیفیکاسیون از طریق اکسیداسیون ازن می‌باشد. محتوای بالاتر اسیدیته کل و گروه‌های کربوکسیلی -COOH در این پژوهش با اکسیداسیون ازن، نشان از عملکرد مناسب فرآیند هیومیفیکاسیون دارد. مقدار بالای اسیدیته کل و گروه‌های کربوکسیلی به نسبت O/C و گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن بیشتر و مقادیر کمتر آنها به درجه بیشتر تراکم و وزن مولکولی بیشتر نسبت داده شده است (Sarlaki et al., 2021e). مکانیسم افزایش گروه‌های عاملی اسیدی و کربوکسیلی در اثر اکسیداسیون ازن را می‌توان بدین صورت بیان کرد که مهمترین واکنش‌های ازن با لیگنایت بر اساس شکست و تجزیه پیوندهای دوگانه C=C در لیگنایت، منجر به تشکیل گروه‌های کربونیل (-COH) و کربوکسیل (-COOH) روی سطوح آن مطابق با پیوندهای دوگانه C=C در لیگنایت، منجر به تشکیل گروه‌های کربونیل (-COH) و کربوکسیل (-COOH) روی سطوح آن مطابق رابطه (۸) شود. از این دیدگاه، لیگنایت‌های ازن‌دهی شده انتظار می‌رود: (۱) آبدوست‌تر شوند زیرا هر دو گروه کربونیل و کربوکسیل می‌توانند مولکول‌های آب را جذب کنند (افزایش قابلیت تورم‌پذیری) و (۲) ظرفیت تبادل کاتیون بالاتری داشته باشد؛ زیرا گروه‌های کربوکسیل به آسانی می‌توانند در آب پروتون از دست دهند و بار منفی بیشتری (-COO⁻) را روی سطوح ازن‌دهی شده مطابق رابطه (۹) تثبیت کنند. در نتیجه، انتظار می‌رود که اکسیداسیون ازن از طریق تشکیل گروه‌های کربوکسیلی اسیدی در سطوح لیگنایت، مقدار pH مواد ازن‌دهی شده را کاهش دهد. بسته به محتوای خاکستر لیگنایت، لیگنایت ازن‌دهی شده می‌تواند دارای pHهای مختلفی باشد که این موضوع می‌تواند در فرآیندهای بعدی آن بسیار حائز اهمیت باشد (Smith et al., 2015).





شکل ۵. آنالیز و مقایسه نتایج بدست آمده در این پژوهش برای گروه‌های عاملی اسیدی، کربوکسیلی و فنولی در هیومیفیکاسیون فاز جامد لیگنایت به کمک اکسیداسیون ازن.

از دیدگاه مقایسه، نتایج اسکرپیکینا و همکاران (۲۰۱۸)، نشان داد که افزایش گروه‌های عاملی در زغال‌سنگ‌های قهوه‌ای هیومیکی شده با اکسیداسیون مکانیکی شیمیایی نسبت به زغال‌سنگ قهوه‌ای اولیه به صورت افزایش ۵۵ درصد در مقدار گروه‌های فنولی و افزایش ۱۰۳ درصد در مقدار گروه‌های کربوکسیلی است (Skripkina *et al.*, 2018). آنها بیان داشتند که افزایش محتوای گروه‌های عاملی، باعث بهبود ظرفیت جذب هیومیک اسیدها شده و کاربرد آنها را به عنوان مواد جاذب برای فلزات سنگین فراهم می‌کند. علاوه بر این، گروه‌های کربوکسیلی بیشتر، مزیت جذب نیتروژن (یون آمونیوم) بیشتری دارند که می‌تواند کاربرد ترکیبات NHSs را به عنوان جاذب کودهای نیتروژنی افزایش دهد (Yan *et al.*, 2021; Wang *et al.*, 2006). همچنین، مقدار بالای گروه‌های فنولی می‌تواند امکان پروتون‌زدایی^۱ بیشتر و در نتیجه بهبود رشد گیاه و جذب عناصر مغذی را در پی داشته باشد (Yan *et al.*, 2021). به طور کلی، می‌توان بیان داشت که اکسیداسیون ازن می‌تواند یک روش مؤثر در تولید جاذب‌های نیترو-هیومیکی برای کاربردهای جذب و کمپلکس در کشاورزی باشد. این موضوعات نیاز به مطالعه بیشتری دارند.

آنالیز عناصر اصلی

با توجه به داده‌های جدول (۶)، نتایج نشان دادند که بخش زیادی از ترکیبات لیگنایت را کربن و اکسیژن تشکیل می‌دهند. مطابق جدول (۶)، مقدار نیتروژن در لیگنایت ۰/۴۳ درصد بود که این موضوع باعث شد که نسبت هیومیفیکاسیون (C/N) در لیگنایت بسیار بالا باشد (۱۳۳/۶۵). اکسیداسیون با ازن باعث شکست ساختار کربن در لیگنایت شده است و از مقدار ۴۹/۲۷ درصد به مقدار ۴۲/۱۱ درصد (معادل ۱۴/۵ درصد) کاهش پیدا کرده است. در عین حال، با تثبیت نیتروژن در ساختار ترکیبات NHSs تا مقدار ۷/۱۶ درصد، نسبت هیومیفیکاسیون تا مقدار ۶/۸۵ درصد کاهش پیدا کرده است که یک مقدار ایده آل برای کودهای آلی است. درجه اکسیداسیون (نسبت O/C) برای ترکیبات NHSs نیز از مقدار ۰/۸۳ تا ۱/۲ افزایش یافته است که نشان‌دهنده عملکرد مثبت اکسیداسیون ازن است. مقدار اکسیژن و درجه اکسیداسیون بیشتر (O/C بیشتر) ناشی از اکسیداسیون ازن در این تحقیق می‌تواند مزیت بهبود رشد ریشه را برای گیاهان فراهم کند. علاوه بر این، مقدار استخراج بازده تولید ترکیبات NHSs در فرآیند اکسیداسیون با افزایش محتوای اکسیژن بهبود می‌یابد که یکی از معیارهای ارزیابی

^۱ Deprotonation

و کنترل فرآیند است. در مقالات و بر اساس نمودار فان کروئل^۱، افزایش نسبت O/C با افزایش کربوکسیلی شدن^۲ ترکیبات در ارتباط است. نسبت H/C، نشان دهنده میزان درجه آروماتیک به آلیفاتیک^۳ است و با درجه تراکم و در نتیجه درجه هیومیک شدن مواد هیومیک در ارتباط است (Sarlaki et al., 2019a). در حقیقت، هر چقدر این مقدار بیشتر باشد، آروماتیک شدن ساختار بیشتر و آلیفاتیک شدن و درجه هیومیک شدن کمتر است (Giovanela et al., 2010). با توجه به نسبت H/C، نتایج نشان می‌دهند که در طی فرآیند اکسیداسیون ازن، بخش‌های آلیفاتیک در ساختار لیگنات اکسید شده‌اند و ترکیبات آلیفاتیک بیشتری در ترکیبات NHSs وجود دارد. محققان همچنین نشان داده‌اند که ترکیبات هیومیک با نسبت H/C و نسبت C/N پایین، درجه پایداری و تراکم بالاتری از خود نشان می‌دهند و می‌توانند درجه هیومیک شدن و پویایی مواد آلی را در خاک‌ها بهبود دهند.

جدول ۶. آنالیز عناصر اصلی محصولات تولید شده در هیومیفیکاسیون فاز جامد لیگنات به کمک اکسیداسیون ازن

| نمونه | درصد کربن | درصد هیدروژن | درصد نیتروژن | درصد گوگرد | درصد اکسیژن | C/N | H/C | O/C |
|--------------|-----------|--------------|--------------|------------|-------------|--------|------|------|
| لیگنات اولیه | ۴۹/۲۷ | ۲/۹۲ | ۰/۴۳ | ۰/۴۱ | ۵۴/۴۹ | ۱۳۳/۶۵ | ۰/۷۰ | ۰/۸۳ |
| ترکیبات NHSs | ۴۲/۱۱ | ۲/۴۵ | ۷/۱۶ | ۰/۲۲ | ۶۷/۷۲ | ۶/۸۵ | ۰/۶۹ | ۱/۲ |

$$C/N = [(\%C / 12.011) / (\%N / 14.0067)]$$

$$O/C = [(\%O / 16.0118) / (\%C / 12.011)]$$

$$H/C = [(\%H / 1.00794) / (\%C / 12.011)]$$

$$\%O = [(100 - (C \% + H \% + N \% + S \%))]$$

آنالیز طیف‌سنجی گروه‌های عاملی

نتایج آنالیز طیف‌سنجی FT-IR در شکل (۶)، نمایش داده شده است. باندهای جذب شده برای لیگنات اولیه در محدوده ۹۰۰-۶۵۰ (سانتی‌متر^{-۱}) ۳۴۰۰-۳۸۰۰ و ۱۵۵۰-۱۶۵۰ (سانتی‌متر^{-۱}) به ترتیب به خمش خارج از صفحه آروماتیک C-H، مواد معدنی سیلیکات، کشش آروماتیک پیوندهای دوگانه کربن و گروه‌های O-H مربوط به ماینرال‌های رسی، کائولینات و ایلات (Clay minerals, kaolinite and illite) نسبت داده می‌شوند. برای لیگنات مورد مطالعه در این پژوهش، این جذب‌ها به ترتیب در ۷۵۱، ۱۰۱۱، ۱۵۹۰ و ۳۷۳۳ (سانتی‌متر^{-۱}) رخ دادند. باندهای ظاهر شده در بازه ۴۰۰-۷۵۰ (سانتی‌متر^{-۱}) نشان‌دهنده ارتعاشات Si-O، Al-O، مواد معدنی، خاک رس و سیلیکات است. این باندها نشانگر ناخالصی سیلیکات هستند (Sarlaki et al., 2021e).

باند ظاهر شده برای لیگنات اولیه در ۲۹۲۲ cm^{-۱} مربوط به حالت‌های کششی پیوندهای کربن-هیدروژن (C-H) و نشان از درجه آلیفاتیک کم آن دارد. در ترکیبات هیومیک شده با اکسیداسیون ازن (NHSs) به‌طور کلی این پیک ظاهر نشده است که نشان می‌دهد که ساختار آروماتیک در آنها در اثر اکسیداسیون ازن شکسته شده و ساختارهای آلیفاتیک جایگزین آن شده‌اند. باند ظاهر شده با شدت قوی در لیگنات اولیه در ناحیه ۱۰۱۱ (سانتی‌متر^{-۱}) مربوط به کششی اکسیدهای سیلیس و اترهای آروماتیک (C-O-C) و کششی C-O است. همچنین باند قوی ظاهر شده در لیگنات در ناحیه ۱۵۹۰ (سانتی‌متر^{-۱}) مربوط به ارتعاش کششی پیوندهای دوگانه کربن و اکسیژن (C=O) در ساختارهای شبه کتون است (Huculak-Mączka et al., 2018; Sharif Paghaleh et al., 2018). باندهای ضعیف شناسایی شده در نواحی ۲۰۴۰-۲۳۴۰ (سانتی‌متر^{-۱}) برای لیگنات ناشی از پیوندهای فنولی -OH است که به سطح کمتر اکسیژن سطحی و غلظت کم نیتروژن در ساختار آن اشاره دارند. علاوه بر این، پیک ۸۷۵ (سانتی‌متر^{-۱}) که در لیگنات اولیه مربوط به حلقه‌های کربن آروماتیک است نیز با اکسیداسیون ازن کمی کاهش یافته است و شواهد بیشتری از واکنش ازن با پیوندهای دوگانه C=C را در اختیار ما می‌دهد.

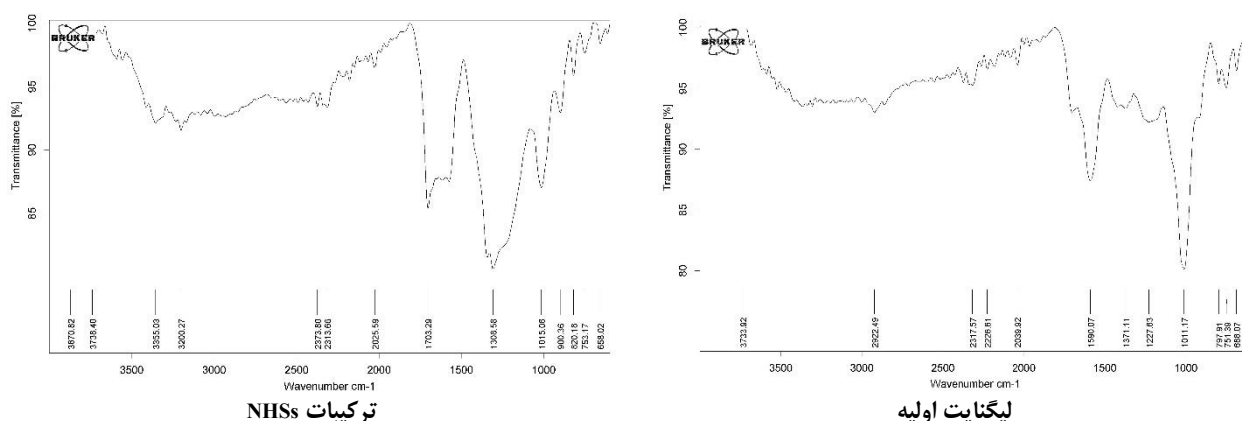
در ساختار ترکیبات NHSs دو پیک قوی در نواحی ۱۳۰۸ و ۱۷۰۳ (سانتی‌متر^{-۱}) به ترتیب نشان‌دهنده گونه‌های تثبیت شده نیتروژن در پیوندهای کربن-نیتروژن (C-N) و گروه‌های کربوکسیلیک اسید (-COOH) هستند. همچنین در ۱۰۱۵ (سانتی‌متر^{-۱}) کششی اکسیدهای سیلیس و اترهای آروماتیک (C-O-C) و کششی C-O رخ داده است که شدت باند آن نسبت به لیگنات اولیه در اثر اکسیداسیون ازن کمی کاهش یافته است. همچنین شدت بیشتر باندهای ظاهر شده در نواحی ۲۳۱۳ و ۲۳۷۶ (سانتی‌متر^{-۱}) نسبت به لیگنات اولیه، غلظت بیشتر اکسیژن سطحی و نیتروژن بیشتر در ساختار ترکیبات NHSs را اثبات می‌کنند. در نواحی ۴۰۰-۷۵۰ (سانتی‌متر^{-۱}) نیز شدت پیک‌ها برای ترکیبات NHSs کاهش یافته است که می‌تواند اثر اکسیداسیون ازن بر کاهش غلظت ارتعاشات Si-O، Al-O، مواد معدنی، خاک

^۱ Van krevelen diagram

^۲ Carboxylation

^۳ Aromaticity/Aliphaticity Degree

رس و ناخالصی‌های سیلیکات باشد. علاوه بر این، پیک‌های شناسایی شده در نواحی بین ۳۴۰۰-۳۱۰۰ (سانتی‌متر^{-۱}) به‌وضوح تأییدی بر افزایش گروه‌های OH- مربوط به گروه‌های فنولی یا الکلی و همچنین وجود کششی N-H مربوط به گروه‌های عاملی آمین یا آمیدها است. این پیک‌ها در لیگنایت اولیه ظاهر نشدند. به‌طور کلی تبدیل مؤثر نیتروژن در اثر هیومیفیکاسیون ازن در فرآیند به‌خوبی توسط آنالیز FT-IR برای ترکیبات NHSs به اثبات رسید. با توجه به طیف‌های FT-IR و همچنین آنالیز عنصری CHNOS، ترکیبات حاصل از هیومیفیکاسیون ازن، به‌خوبی تجزیه پیوندهای دوگانه کربن و تبدیل مؤثر نیتروژن را در ساختار ترکیبات NHSs به اثبات رساندند. نتایج نشان دادند که ارتباط مناسبی بین نتایج FT-IR با داده‌های حاصل از آنالیز عناصر و نسبت‌های اتمی وجود داشت. نتایج به‌دست‌آمده از آنالیز FT-IR با برخی از گزارش‌های موجود در مقالات دیگر مطابقت دارد (Li et al., 2022; Sabar et al., 2020; Skripkina et al., 2018; Ghani et al., 2021; Tang et al., 2017, 2019).



شکل ۶. تغییرات گروه‌های عاملی و تبدیل نیتروژن در طیف‌های FT-IR در هیومیفیکاسیون فاز جامد لیگنایت به کمک اکسیداسیون ازن

نتیجه‌گیری

در این پژوهش برای اولین بار، هیومیفیکاسیون فاز جامد لیگنایت به کمک اکسیداسیون ازن بررسی و اثر آن بر بازده هیومیکی شدن لیگنایت، هیومیک اسید محلول در قلیا-آب و شاخص‌های هیومیفیکاسیون ارزیابی شد. نتایج نشان داد که روش اکسیداسیون ازن با موفقیت توانسته است شاخص‌های هیومیفیکاسیون لیگنایت را بهبود و تبدیل آنها به ترکیبات NHSs را در سطح مناسبی قرار دهد. نتایج نشان داد که مقدار هیومیک اسید کل و حلالیت هیومیک اسید در آب به‌ترتیب از مقدار ۳۰ و ۷/۴ درصد برای لیگنایت اولیه تا مقدار ۶۹ و ۵۶/۴ درصد معادل ۱۳۰ و ۶۶۲ درصد افزایش یافت. تجزیه پیوندهای دوگانه کربن و تبدیل مؤثر نیتروژن به فرم‌های نیتروژن آمید و آلی پیوندی در اثر هیومیفیکاسیون ازن در فرآیند به‌خوبی توسط آنالیز عنصری CHNOS و طیف‌سنجی FT-IR به اثبات رسید. توزیع انواع فرم‌های تثبیت‌شده و اتصال یافته نیتروژن نشان داد که ۴۷ درصد از مقدار نیتروژن کل در NHSs به فرم نیتروژن آمونومی، ۱۶ درصد به فرم نیتروژن آمید و ۳۷ درصد به فرم نیتروژن آلی پیوندی با اتصالات بسیار قوی است. این نتایج گواه این موضوع است که توزیع نسبتاً یکنواختی در اشکال نیتروژن پیوندی در ترکیبات NHSs نسبت به لیگنایت‌های اولیه در اثر هیومیفیکاسیون ازن بدست آمده است که این موضوع می‌تواند چرخه مصرف نیتروژن برای گیاه را در مدت طولانی‌تری تثبیت کند. افزایش محتوای گروه‌های عاملی کربوکسیلی در این پژوهش می‌تواند باعث بهبود ظرفیت جذب هیومیک اسیدها شده و کاربرد آنها را به‌عنوان مواد جاذب برای فلزات سنگین و جاذب کودهای نیتروژنی فراهم کند. همچنین مقدار بالای گروه‌های فنولی در ترکیبات NHSs امکان بهبود رشد گیاه و جذب عناصر مغذی را برای کاربردهای کشاورزی دارد. به‌طور کلی می‌توان بیان داشت که اکسیداسیون ازن می‌تواند یک روش مؤثر در تولید ترکیبات نیترو-هیومیکی برای کاربردهای تغذیه گیاه، اصلاح‌کننده خاک، ماده جاذب و کمپلکس‌کننده در کشاورزی و محیط زیست باشد. در آینده می‌توان کاربردهای کشاورزی و محیط زیستی ترکیبات NHSs را بیشتر مورد مطالعه قرار داد.

"هیچ‌گونه تعارض منافع توسط نویسندگان وجود ندارد"

REFERENCES

- Aoyama, M. (2015). Separation of acid-soluble constituents of soil humic acids by dissolution in alkaline urea solution and precipitation with acid. *Chemical and Biological Technologies in Agriculture*. 2, 16.



<https://doi.org/10.1186/s40538-015-0041-5>

- ASAE Standard S358.2 FEB03, (2006). Moisture measurement-forages. In: ASABE Standards. *American Society of Agricultural and Biological Engineers*. St. Joseph, Michigan, USA, pp. 1-2.
- Bi, S., Hu, S., Zhou, Z., Kong, M., Liu, Y., Feng, C., Cheng, X., Chen, X. (2018). The green and stable dissolving system based on KOH/urea for homogeneous chemical modification of chitosan. *International Journal of Biological Macromolecules*. 120, 1103–1110. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.08.150>
- Cheng, G., Niu, Z., Zhang, C., Zhang, X., Li, X. (2019). Extraction of Humic Acid from Lignite by KOH-Hydrothermal Method. *Applied Sciences*. 9, 1356. <https://doi.org/10.3390/app9071356>
- Chojnacka, K., Moustakas, K., Witek-Krowiak, A. (2020). Bio-based fertilizers: A practical approach towards circular economy. *Bioresource Technology*. 295, 122223. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2019.122223>
- David, J., Šmejkalová, D., Hudcová, Š., Zmeškal, O., von Wandruszka, R., Gregor, T., Kučerík, J. (2014). The physico-chemical properties and biostimulative activities of humic substances regenerated from lignite. *Springerplus*, 3, 156. <https://doi.org/10.1186/2193-1801-3-156>
- Doskočil, L., Burdíková-Szewieczková, J., Enev, V., Kalina, L., Wasserbauer, J. (2018). Spectral characterization and comparison of humic acids isolated from some European lignites. *Fuel*. 213, 123–132. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2017.10.114>
- European Commission, (2018). A sustainable Bioeconomy for Europe: strengthening the connection between economy, society and the environment. Brussels, Belgium.
- Fischer, K. and Schiene, R. (2002) Nitrogenous Fertilizers from Lignins- A Review. In: Hu T.Q. (eds) *Chemical Modification, Properties, and Usage of Lignin*. Springer, Boston, MA. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-0643-0_10
- Fuentes, M., Baigorri, R., González-Gaitano, G., García-Mina, J.M. (2018). New methodology to assess the quantity and quality of humic substances in organic materials and commercial products for agriculture. *Journal of Soils and Sediments*. 18, 1389–1399. <https://doi.org/10.1007/s11368-016-1514-2>
- Ghani, M.J., Akhtar, K., Khaliq, S., Akhtar, N., Ghauri, M.A. (2021). Characterization of humic acids produced from fungal liquefaction of low-grade Thar coal. *Process Biochemistry*. 107, 1–12. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.procbio.2021.05.003>
- Ghorbani, M., Aboonajmi, M., Ghorbani Javid, M. and Arabhosseini, A. (2018). Optimization of ultrasound-assisted extraction of ascorbic acid from fennel (*Foeniculum vulgare*) seeds and evaluation its extracts in free radical scavenging. *AgricEngInt: CIGR Journal*. 19(4), 209-218.
- Ghorbani, M., Aboonajmi, M., Ghorbani Javid, M. and Arabhosseini, A., (2017a). Effect of ultrasound extraction conditions on yield and antioxidant properties of the fennel seed (*Foeniculum vulgare*) extract. *Iranian Journal of Food Science and Technology*. 14(67): 63-73. (In Farsi)
- Ghorbani, M., Aboonajmi, M., Ghorbani Javid, M. and Arabhosseini, A., (2017b). Effect of ultrasound waves on the amount of ascorbic acid extraction from fennel seeds and potential of its extraction for improvement of antioxidant properties. *Journal of Food Research*. 27(1): 59-71. (In Farsi)
- Ghorbani, M., Kianmehr, M. H., Arabhosseini, A., Asadi Alamouti, A., & Sadeghi, R. (2021a). Ozonolysis pretreatment of wheat straw for enhanced delignification: Applying RSM technique for modeling and optimizing process. *Iranian Journal of Biosystem Engineering*, 52 (1), 37-53. (In Farsi)
- Ghorbani, M., Kianmehr, M. H., Arabhosseini, A., Sarlaki, E., Aghashahi, A. R., & Asadi Alamouti, A. (2021b). Improving the nutritive value of wheat straw by applying the combined chemical - oxidation treatment in-vitro for use as ruminant feed. *animal production research*, In Press, In Press. (In Farsi)
- Ghorbani, M., Kianmehr, M.H., Sarlaki, E., Ahrari, R., Azadegan, B. (2021c). Improving sustainability and slow-release property of pelletized agro-biowaste compost fertilizer assisted by biodegradable coating. *Iranian Journal of Soil and Water Research*, 52 (6), 1645-1660. (In Farsi)
- Giovanela, M., Crespo, J.S., Antunes, M., Adamatti, D.S., Fernandes, A.N., Barison, A., da Silva, C.W.P., Guégan, R., Motelica-Heino, M., Sierra, M.M.D. (2010). Chemical and spectroscopic characterization of humic acids extracted from the bottom sediments of a Brazilian subtropical microbasin. *Journal of Molecular Structure*. 981, 111–119. <https://doi.org/10.1016/J.MOLSTRUC.2010.07.038>
- 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*. 18, 2868–2880. <https://doi.org/10.1007/s11368-017-1907-x>
- ISO 5073:2013 Brown coals and lignites-determination of humic acids (specifies volumetric methods for the determination of total humic acids and free humic acid of brown coals and lignites).

- Klinger, K.M., Liebner, F., Hosoya, T., Potthast, A., Rosenau, T. (2013). Ammoxidation of lignocellulosic materials: formation of nonheterocyclic nitrogenous compounds from monosaccharides. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 61, 9015–9026. <https://doi.org/10.1021/jf401960m>
- Li, S., Tan, J., Wang, Y., Li, P., Hu, D., Shi, Q., Yue, Y., Li, F., Han, Y. (2022). Extraction optimization and quality evaluation of humic acids from lignite using the cell-free filtrate of *Penicillium ortum* MJ51. *RSC Advances*. 12, 528–539. <https://doi.org/10.1039/D1RA08019A>
- Lomovskiy, O. L and Uchrin, J. (2010). *Improved process for the preparation of a water-soluble humate-containing composition and the use thereof*. U.S. Patent Application No: WO2010094985A1. <https://patents.google.com/patent/WO2010094985A1/en>
- Mesgaran, M.B., Madani, K., Hashemi, H., Azadi, P. (2017). Iran's Land Suitability for Agriculture. *Scientific Reports*. 7, 7670. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-08066-y>
- Moshiri, F., Balali, M.R., Rejali, F., Sedaghat, A. (2021). A Framework for Integrated Soil Fertility and Plant Nutrition Management in Iran. *Journal of Land Management*. In Press, In Press. (In Farsi)
- Sabar, M.A., Ali, M.I., Fatima, N., Malik, A.Y., Jamal, A., Liaquat, R., He, H., Liu, F.-J., Guo, H., Urynowicz, M., Huang, Z. (2020). Evaluation of humic acids produced from Pakistani subbituminous coal by chemical and fungal treatments. *Fuel*. 278, 118301. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118301>
- Sarlaki, E. and Sharif Paghaleh, A. (2017a). Effects of centrifuge pretreatment on membrane ultrafiltration of coal-derived humic alkaline extracts. *Iranian Journal of Biosystems Engineering*, 48 (2), 273–283. (In Farsi)
- Sarlaki, E. and Aboonajmi M. (2019). Authentication and identification of food adulterants based on fingerprinting techniques and chemometric tools. *Food Hygiene*, 9, 3(35), 13-36. (In Farsi)
- Sarlaki, E., Kermani, A.M., Kianmehr, M.H., Asefpour Vakilian, K., Hosseinzadeh-Bandbafha, H., Ma, N.L., Aghbashlo, M., Tabatabaei, M., Lam, S.S., (2021a). Improving sustainability and mitigating environmental impacts of agro-biowaste compost fertilizer by pelletizing-drying. *Environmental Pollution*. 285, 117412. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117412>
- Sarlaki, E., Kianmehr, M.H., Ghorbani, M. (2021b). Analytical methods for assessing the quality of sugarcane bagasse compost and improving the physicochemical properties toward densification. *Environmental Sciences*, 19 (4), 107-130. (In Farsi)
- Sarlaki, E., Kianmehr, M.H., Ghorbani, M., Azadegan, B. (2021c). Optimization of pelletizing process of sugarcane bagasse compost using response surface methodology and evaluation of release rate of nitrogen from pellet. *Iranian Journal of Soil and Water Research*, 52 (4), 1117-1133. (In Farsi)
- Sarlaki, E., Kianmehr, M.H., Kermani, A.M. (2021d). Recent Advances and Research Trends in the Eco-friendly Lignin-based Fertilizers: Production Technologies, Process Mechanisms and Performance Appraisal. *Iranian Journal of Soil and Water Research*, 52 (8), 2279–2301. (In Farsi)
- Sarlaki, E., Sharif Paghaleh, A., Kianmehr, M.H., Asefpour Vakilian, K. (2021e). Valorization of lignite wastes into humic acids: Process optimization, energy efficiency and structural features analysis. *Renewable Energy*, 163, 105–22. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.08.096>
- Sarlaki, E., Sharif Paghaleh, A., Kianmehr, M.H., Asefpour Vakilian, K. (2019a). Extraction and purification of humic acids from lignite wastes using alkaline treatment and membrane ultrafiltration. *Journal of Cleaner Production*, 235, 712-23. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.07.028>
- Sarlaki, E., Sharif Paghaleh, A., Kianmehr, M.H., Asefpour Vakilian, K. (2020). Chemical, Spectral and Morphological Characterization of Humic Acids Extracted and Membrane Purified from Lignite. *Chemical & Chemistry Technology*, 14:353–61. <https://doi.org/10.23939/chcht14.03.353>
- Sarlaki, E., Sharif Paghaleh, A., Kianmehr, M.H., Mirsaedghazi, H. (2017b). Effect of processing temperature on membrane ultrafiltration of lignite coals-derived humic alkaline extracts, membrane performance and humic acid purity. *Iranian Journal of Biosystems Engineering*, 48:475–89. <https://doi.org/10.22059/ijbse.2017.63813>. (In Farsi)
- Sarlaki, E., Sokhandan Toomaj, M., Sharif Paghaleh, A., Kianmehr, M.H., Nikousefat, O. (2019b). Extraction of humic acid from lignite coals using stirred tank reactors (STRs): Assessment of process parameters and final product characterization. *Iranian Journal of Soil and Water Research*, 50:1111–25. (In Farsi)
- Schnitzer, M. and Gupta, U.C. (1965). Determination of Acidity in Soil Organic Matter. *Soil Science Society of America Journal*. 29, 274–277. <https://doi.org/10.2136/sssaj1965.03615995002900030016x>
- Shahbazi, K. and Besharati, H. (2013). Overview of Agricultural Soil Fertility Status of Iran. *Journal of Land Management*. 1, 1–15. <https://doi.org/10.22092/lmj.2013.100072> (In Farsi)
- Sharif Paghaleh, A., Sarlaki, E., Kianmehr, M.H., Shakiba, N. (2018). 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. <https://doi.org/10.22059/ijswr.2018.228746.667639>.
- Skripkina, T., Belokozenko, M., Shatskaya, S., Tikhova, V., Lomovskiy, I. (2021). Concentrating rare earth elements in brown coal humic acids by mechanochemical treatment. *RSC Advances*. 11, 36016–36022. <https://doi.org/10.1039/D1RA07228E>
- Skripkina, T., Bychkov, A., Tikhova, V., Smolyakov, B., Lomovsky, O. (2018). Mechanochemically oxidized brown coal and the effect of its application in polluted water. *Environmental Technology & Innovation*. 11, 74–82. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.eti.2018.04.010>
- Skripkina, T., Ulihin, A., Bychkov, A., Mamylov, S., Podgorbunskikh, E., Lomovskiy, I., Lomovsky, O. (2020). Unbound water in mechanochemical reactions of brown coal. *RSC Advances*. 10, 21108–21114. <https://doi.org/10.1039/D0RA03131C>
- Smith, M., Ha, S., Amonette, J.E., Dallmeyer, I., Garcia-Perez, M. (2015). Enhancing cation exchange capacity of chars through ozonation. *Biomass and Bioenergy*. 81, 304–314. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2015.07.012>
- Song, G., Hayes, M.H.B., Novotny, E.H. Simpson, A. J. (2011). Isolation and fractionation of soil humin using alkaline urea and dimethylsulphoxide plus sulphuric acid. *Naturwissenschaften*. 98, 7–13. <https://doi.org/10.1007/s00114-010-0733-4>
- Tajinia, R., Kianmehr, M.H., Sarlaki, E., Sharif Paghaleh, A., Mirsaedghazi, H. (2020). Extracting humic acids from spend mushroom compost (SMC) by alkaline treatment and membrane ultrafiltration. *Iranian Journal of Biosystems Engineering*, 50, 847–61. (In Farsi)
- Tang, Y., Hou, S., Yang, Y., Cheng, D., Gao, B., Wan, Y., Li, Y.C., Yao, Y., Zhang, S., Xie, J. (2020). Activation of Humic Acid in Lignite Using Molybdate-Phosphorus Hierarchical Hollow Nanosphere Catalyst Oxidation: Molecular Characterization and Rice Seed Germination-Promoting Performances. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 68, 13620–13631. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.0c04729>
- Tang, Y., Yang, Y., Cheng, D., Gao, B., Wan, Y., Li, Y.C. (2017). Value-Added Humic Acid Derived from Lignite Using Novel Solid-Phase Activation Process with Pd/CeO₂ Nanocatalyst: A Physicochemical Study. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 5, 10099–10110. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b02094>
- Tang, Y., Yang, Y., Cheng, D., Gao, B., Wan, Y., Li, Y.C., Yao, Y., Xie, J., Liu, L. (2019). Multifunctional Slow-Release Fertilizer Prepared from Lignite Activated by a 3D-Molybdate-Sulfur Hierarchical Hollow Nanosphere Catalyst. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 7, 10533–10543. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b01092>
- Thorn, K.A., Cox, L.G. (2016). Nitrosation and Nitration of Fulvic Acid, Peat and Coal with Nitric Acid. *PLoS One*. 11, e0154981–e0154981. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0154981>
- TMECC, (2002). Test Methods for the Examination of Composts and Composting. US Compost. Council.
- Tyhoda, L. (2003). *Oxidative ammonolysis of technical lignins and lignites*. M. Sc. Thesis, University of Stellenbosch, Stellenbosch.
- Tyhoda, L. (2008). Synthesis, characterisation and evaluation of slow nitrogen release organic soil conditioners from South African technical lignins. Ph. D. dissertation, University of Stellenbosch, Stellenbosch.
- Urazova, T.S., Bychkov, A.L., Lomovskii, O.I. (2014). Mechanochemical modification of the structure of brown coal humic acids for preparing a sorbent for heavy metals. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 87, 651–655. <https://doi.org/10.1134/S1070427214050206>
- Wright, J.R., Schnitzer, M. (1959). Oxygen-Containing Functional Groups in the Organic Matter of a Podzol Soil. *Nature*. 184, 1462–1463. <https://doi.org/10.1038/1841462a0>