

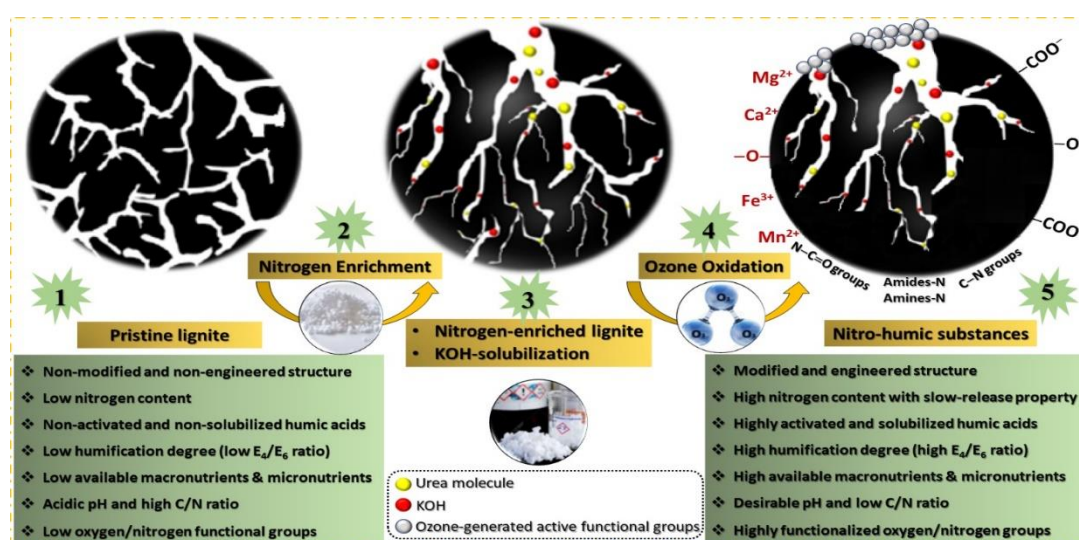
Activation of nitro-humic substances from lignite using solid-phase nitro-humification process assisted by nitrogen enrichment and ozone oxidation

Ehsan Sarlaki¹, Mohammad Hossein Kianmehr^{1*}, Ali Mashaallah Kermani¹, Marzieh Ghorbani¹, Mortaza Aghbashlo²

1. Department of Biosystems Engineering, Faculty of Agricultural Technology, University of Tehran, Tehran, Iran.

2. Department of Agricultural Machinery Engineering, Faculty of Agricultural Engineering Technology, College of Agriculture and Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran.

(Received: May 4, 2022- Revised: Sep. 22, 2022- Accepted: Dec. 21, 2022)



Abstract: In this work, solid-phase nitro-humification process was developed to activation of lignitic nitro-humic substances (NHSs) by using the two-step sequential treatment assisted by nitrogen enrichment (using KOH and urea as a humic acid activator and a nitrogen enrichment agent, respectively) and ozone oxidation in fixed-bed reactor. The changes in main elements, spectral index of humification (E_4/E_6), surface functionalization, and textural properties were determined by CHNOS analysis, ultraviolet-visible (UV-VIS), Fourier-transform infrared (FT-IR) spectroscopy, and specific surface area (SSA) analysis based on BET, BJH and t-plot models, respectively. The results revealed the increasing 2.25 and 2.94-folds on the yield of alkali and water-soluble NHSs, respectively, compared to the conventional alkaline extraction method. A 14.5% reduction in the carbon content owing to ozone oxidation and 8.15% nitrogen enrichment resulting from urea pretreatment led to an ideal humification ratio (C/N ratio=5.6) and a higher degree of oxidation (O/C ratio=0.94). Also, E_4/E_6 ratio up to 6.8 and salt index of 46.2% for NHSs were at an acceptable level. The decomposition of double bonds of aromatic carbons and the effective transformation of nitrogen into amide and organic nitrogen forms due to ozone oxidation were well proven by elemental analysis of CHNOS and FT-IR spectroscopy. As a result of ozone oxidation, the main pores in lignite were mainly turned into mesopores. Collectively, the results demonstrated that ozone oxidation, in addition to enhancing the yield and quality of NHSs, provide an end product with a competitive value and a lower price than other commercial nitrogenous humic fertilizers.

Keywords: Lignite, Nitro-humic substances, Ozone oxidation, Solid-phase activation, Urea.

*Corresponding Author: kianmehr@ut.ac.ir

فعال سازی ترکیبات نیترو-هیومیکی از لیگنایت با استفاده از فرآیند نیترو-هیومیفیکاسیون در فاز جامد به کمک غنی سازی نیتروژن و اکسیداسیون ازن

احسان سرلکی^۱، محمد حسین کیانمهر*^۱، علی ماشاءالله کرمانی^۱، مرضیه قربانی^۱، مرتضی آغباشلو^۲

۱. گروه مهندسی بیوسیستم، دانشکده فناوری کشاورزی، دانشگاه تهران، تهران، ایران.

۲. گروه مهندسی مکانیک ماشین‌های کشاورزی، دانشکده مهندسی و فناوری کشاورزی،

دانشگاه تهران، کرج، ایران.

(تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۲/۱۴ - تاریخ بازنگری: ۱۴۰۱/۶/۳۱ - تاریخ تصویب: ۱۴۰۱/۹/۳۰)

چکیده: در این پژوهش، فرآیند نیترو-هیومیفیکاسیون در فاز جامد جهت فعال سازی ترکیبات نیترو-هیومیکی لیگنایت با فرآوری متوالی دو مرحله‌ای به کمک غنی سازی نیتروژن (استفاده از معرف‌های پتاسیم هیدروکسید و اوره به ترتیب به عنوان عامل فعال ساز هیومیک اسید و غنی ساز نیتروژن) و اکسیداسیون ازن در یک راکتور بستر ثابت توسعه داده شد. تغییرات در عناصر اصلی، شاخص طیفی هیومیفیکاسیون (E_4/E_6)، عامل سازی سطح و ویژگی‌های بافتی ساختار به ترتیب با آنالیز CHNOS، طیف‌سنجی فرابنفش-نور مرئی (UV-VIS)، تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR) و آنالیز سطح ویژه مبتنی بر مدل‌های BET، BJH و t-plot بررسی شد. نتایج نشان از افزایش در بازده ترکیبات هیومیکی محلول در قلیا و آب به ترتیب ۲/۲۵ و ۲/۹۴ برابر نسبت به روش مرسوم استخراج قلیایی داشت. یک کاهش ۱۴/۵ درصدی در محتوای کربن ناشی از اکسیداسیون ازن همراه با ۸/۱۵ درصد غنی سازی نیتروژن حاصل از پیش‌فرآوری اوره منجر به نسبت ایده‌آل هیومیفیکاسیون (C/N) تا مقدار ۵/۶ درصد و افزایش درجه اکسیداسیون (O/C) تا مقدار ۰/۹۴ شد. همچنین نسبت E_4/E_6 تا مقدار ۶/۸ و شاخص شوری ۴۶/۲۱ درصد برای ترکیبات نیترو-هیومیکی در سطح مطلوبی قرار داشت. تجزیه پیوندهای دوگانه کربن‌های آروماتیک و تبدیل مؤثر نیتروژن به فرم‌های نیتروژن آمید و آلی پیوندی در اثر اکسیداسیون ازن به خوبی توسط آنالیز عنصری CHNOS و طیف‌سنجی FT-IR به اثبات رسید. در اثر اکسیداسیون ازن، منافذ اصلی در لیگنایت عمدتاً به مزوحفره تبدیل شد. به طور کلی، نتایج نشان داد که اکسیداسیون ازن علاوه بر افزایش تولید و کیفیت ترکیبات نیترو-هیومیکی، محصول نهایی را از یک ارزش رقابتی و قیمت کمتری نسبت به سایر کودهای هیومیکی نیتروژنی تجاری برخوردار می‌سازد.

کلیدواژه‌ها: اکسیداسیون ازن، اوره، ترکیبات نیترو-هیومیکی، فعال سازی فاز جامد، لیگنایت.

مقدمه

امروزه، چالش‌هایی نظیر تغییرات آب‌وهوا، انتشار گازهای گلخانه‌ای، گرمایش زمین و کربن آلی خاک‌ها عوامل تأثیرگذار بر آینده پایدار هستند (Nizami *et al.*, 2017). در حالیکه مقدار مطلوب کربن آلی خاک‌ها برای دستیابی به تولید پایدار باید بیش از ۳ درصد باشد، با این حال، در بیش از ۷۰ درصد از اراضی کشاورزی ایران میزان کربن آلی کمتر از یک درصد است (Mesgaran *et al.*, 2017). در راستای کشاورزی پایدار و به‌منظور توسعه خاک و گیاه، استفاده از مواد آلی جهت کمک به بهبود محتوای کربن آلی خاک‌ها ضرورت دارد. با این حال، جبران کربن آلی در خاک‌ها از طریق تشکیل مواد هیومیکی با درجه پایداری و کیفیت بالا بسیار دشوار است. در این زمینه، تحقیقات نشان داده است که انباشت مواد هیومیکی طبیعی در خاک با سرعت بسیار کند ۰/۰۲۳-۰/۰۱۷ 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. توسعه خاک‌ها در یک بازه زمانی کوتاه مدت فقط از طریق افزودن مواد هیومیکی پایدار به خاک امکان‌پذیر است (Ngiba, 2022). بر این اساس، امروزه محققان جهت رفع مشکلات کمبود کربن آلی خاک‌ها، تولید ترکیبات هیومیکی را به‌عنوان یک جایگزین آلی برای کودهای شیمیایی پیشنهاد داده‌اند (Sarlaki *et al.*, 2019).

لیگنایت‌ها یکی از منابع در دسترس و فراوان برای تولید ترکیبات هیومیکی هستند. در ساختار لیگنایت‌ها، بخش زیادی از ترکیبات هیومیکی با هیومین‌ها (جز نامحلول ترکیبات هیومیکی)، کاتیون‌های چند ظرفیتی کلسیم و منیزیم و عناصر سنگین کمپلکس شده‌اند. این شرایط باعث عدم حلالیت هیومیک اسید موجود در لیگنایت‌ها و در نتیجه عدم دسترسی آنها برای استفاده موثر گیاه برای مصارف کشاورزی است (Tang *et al.*, 2019). از طرف دیگر، جهت کاربردهای کشاورزی، اندازه

مولکولی و مقدار گروه‌های عاملی فنولی یا کربوکسیلی در مولکول‌های هیومیک اسید بسیار مهم هستند؛ به‌طوری‌که 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. برای حل این مشکلات، استفاده از فرآیندهای فعال‌سازی جهت افزایش بازده هیومیکی‌شدن و تبدیل این مواد هیومیکی نامحلول به اشکال محلول در آب، با وزن مولکولی کمتر و فعالیت بیولوژیکی بیشتر و همچنین غنی‌سازی نیتروژن در ساختار پیشنهاد شده است (Doskočil *et al.*, 2018). فرآیندهای فعال‌سازی معمولاً بر پایه اکسیداسیون لیگنایت‌ها در دو فاز مایع و جامد انجام می‌شوند. در فرآیندهای اکسیداسیون فاز مایع، از اکسیدکننده‌هایی مانند هیدروژن پراکسید و نیتریک اسید بسیار استفاده شده است (David *et al.*, 2014). با این حال، تخریب بالای کربن هیومیک اسید (اتلاف ۴۰-۳۰ درصد کربن به‌صورت کربن مونو اکسید و کربن دی اکسید) در اکسیداسیون با هیدروژن پراکسید و ایجاد برخی از واکنش‌های جانبی (واکنش نیتراسیون) در اکسیداسیون با نیتریک اسید و در نتیجه انتشار آلاینده‌های اکسیدهای نیتروژن از مشکلات این فرآیندها بوده‌اند (Thorn & Cox, 2016). فرآیند آمونیوم‌کافت (عمل همزمان آمونیاک به‌عنوان منبع نیتروژن و اکسیژن به‌عنوان اکسیدکننده) به‌عنوان یکی دیگر از روش‌های اکسیداسیون فاز مایع است که برای تولید ترکیبات هیومیکی نیتروژنی از لیگنایت‌ها استفاده شده است. از معایب این روش می‌توان به دمای بالا، زمان واکنش نسبتاً طولانی، غلظت بالای اکسیدکننده تا ۴۰ درصد و تجهیزات بازیابی و فرآوری آمونیاک در فرآیند اشاره کرد. علاوه بر این، در فرآیند آمونیوم‌کافت، عدم تثبیت گروه‌های عاملی اکسیژنی در محصول و همچنین تولید ترکیبات هتروسیکل نیتروژن مانند پیریدین در ساختار

روش‌های اکسیداسیون بیولوژیکی، نیاز به زمان فرآیند طولانی و پایین بودن حلالیت هیومیک اسید در آب است (Ghani *et al.*, 2021; Sabar *et al.*, 2020). در استفاده از دیگر روش‌ها (Tang *et al.*, 2019)، از اکسیداسیون با ۰٫۱ درصد نانوکاتالیست‌ها تحت شرایط مکانیکی آسیاب گلوله‌ای به مدت ۶۰ دقیقه و سرعت دورانی ۲۰۰ دور بر دقیقه استفاده کردند و مقدار ۶۴ و ۵۴ درصد به ترتیب برای ترکیبات هیومیک محلول در قلیا و آب گزارش دادند. در دیگر مطالعه، مقدار ۲۲٫۵۳ درصد ترکیبات هیومیک محلول در قلیا و مقدار ۱٫۱۷ درصد محتوای نیتروژن برای روش اکسیداسیون با نانوکاتالیست‌ها گزارش شد (An *et al.*, 2022). اگرچه روش‌های اکسیداسیون بر پایه نانوکاتالیست‌ها برای افزایش بازده و حلالیت در آب ترکیبات هیومیک از لیگنایت مناسب هستند، اما کاربردهای صنعتی آنها به دلیل سمیت بالا، کمیاب بودن و دوام ضعیف نانوکاتالیست‌ها محدود است (Tang *et al.*, 2020). در گزارش دیگری، از روش اکسیداسیون مکانیکی شیمیایی با آسیاب گلوله‌ای آزمایشگاهی تحت شتاب ۲۰۰ متر بر مجذور ثانیه، مدت زمان ۲ دقیقه و محتوای رطوبت ۱۰ درصد با اکسید کننده سدیم پرکربنات ۵ درصد استفاده شد و محققان مقدار ۷۰ و ۱۵ درصد را به ترتیب برای ترکیبات هیومیک محلول در قلیا و آب گزارش دادند. روش‌های اکسیداسیون مکانیکی شیمیایی به علت استفاده از آسیاب‌های گلوله‌ای، ارتعاشی و گریز از مرکز، پرهزینه و انرژی بر هستند و بازده ترکیبات هیومیک محلول در آب و مقدار گروه‌های عاملی حاوی نیتروژن در محصول نهایی پایین است (Skripkina *et al.*, 2018).

باتوجه به مرور مقالات و بررسی مشکلات فرآیندهای اکسیداسیون فاز مایع و برخی از روش‌های اکسیداسیون فاز جامد که در بالا ذکر شدند، توسعه یک فرآیند از دیدگاه‌های عملکرد فرآیند و بهبود فعال سازی

محصول نهایی ناشی از واکنش‌های میلارد در دمای بالا گزارش شده است. ترکیبات سمی واکنش‌های میلارد برای رشد گیاه اثر بازدارنده دارند (Klinger *et al.*, 2013). از دیدگاه دیگر، تثبیت نیتروژن در ساختار ترکیبات هیومیک با روش‌های اکسیداسیون 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 (Ngiba, 2022). بر این اساس، امروزه از دیدگاه‌های اقتصادی و همچنین الزامات زیست‌محیطی، توسعه فناوری‌های نوین اکسیداسیون جهت هیومیفیکاسیون لیگنایت‌ها در فاز جامد، وارد مرحله جدیدی شده است. این فناوری‌ها شامل اکسیداسیون بیولوژیکی از طریق هضم میکروبی بی‌هوازی (Dong *et al.*, 2006; Dong & Yuan., 2009; Ghani *et al.*, 2021; Li *et al.*, 2022; Sabar *et al.*, 2020)، اکسیداسیون مکانیکی شیمیایی با نانوکاتالیست‌ها (An *et al.*, 2022; Song *et al.*, 2022;) و اکسیداسیون مکانیکی شیمیایی با اکسیدکننده‌ها (Skripkina *et al.*, 2018) هستند.

با بررسی دقیق‌تر در پژوهش‌های انجام شده در زمینه فرایندهای فعال‌سازی لیگنایت‌ها در فاز جامد، محققان در مطالعه‌ای از اکسیداسیون بیولوژیکی با قارچ‌ها در شرایط انکوباسیون ۲۸ درجه سلسیوس به مدت یک هفته استفاده کردند و بازده ترکیبات هیومیک محلول در قلیا و آب از لیگنایت را به ترتیب در محدوده ۳۸٫۶-۵۵٫۱ درصد و ۴-۲۸٫۲ درصد و محتوای نیتروژن را ۲٫۲ درصد گزارش دادند (Dong *et al.*, 2006). در مطالعه‌ای دیگر، در شرایط اکسیداسیون بیولوژیکی لیگنایت با ۴٫۷ نرمال نیتریک اسید، لیگنایت ۴٫۹ درصد، دمای ۷۷٫۳ درجه سلسیوس و مدت زمان هضم بی‌هوازی ۸٫۵ ساعت، مقدار ترکیبات هیومیک محلول در قلیا و محتوای نیتروژن را به ترتیب ۶۳٫۹ و ۵٫۴۲ درصد بدست آوردند (Li *et al.*, 2022). از معایب

لیگنایت‌ها و مهندسی کردن ساختار ترکیبات هیومیکتی با استفاده از یک روش اکسیداسیون جدید در فاز جامد ضرورت دارد؛ به طوری که با تجزیه فیزیکی شیمیایی ساختار آروماتیک لیگنایت بتوان بازده حلالیت ترکیبات هیومیکتی در قلیا و آب را بهبود، محتوای گروه‌های عاملی اکسیژنی-نیتروژنی را در آنها افزایش و ساختار ترکیب نهایی را مهندسی کرد. با توجه به بررسی متون علمی، تأثیر غنی‌سازی نیتروژن و اکسیداسیون ازن بر فعال‌سازی لیگنایت‌ها و کیفیت ترکیبات نیترو-هیومیکتی، تاکنون مورد مطالعه قرار نگرفته است. هدف از این پژوهش، توسعه فرآیند نیترو-هیومیفیکاسیون در فاز جامد به منظور فعال‌سازی ترکیبات نیترو-هیومیکتی لیگنایت‌ها با استفاده از فرآوری متوالی دو مرحله‌ای غنی‌سازی نیتروژن و اکسیداسیون ازن جهت بررسی عملکرد فرآیند نیترو-هیومیفیکاسیون در فاز جامد بر بازده انحلال‌پذیری ترکیبات هیومیکتی در قلیا و آب، آنالیز محتوای کربن، نیتروژن، اکسیژن، نسبت‌های اتمی و شاخص طیفی هیومیفیکاسیون (E_4/E_6)، عامل‌سازی گروه‌های عاملی اکسیژنی (فنولی و کربوکسیلیک اسید) و نیتروژنی (آمید، نیترو و نیتروزو)، ساختار منافذ و ارزیابی آنها با استفاده از آنالیز سطح ویژه و مدل‌های آن و همچنین تخمین هزینه کل فرآیند پیشنهادی است.

مواد و روش‌ها

مواد آزمایش

نمونه لیگنایت از معادن زرنند کرمان ($56^{\circ}20' - 56^{\circ}63'$ E, $40^{\circ}30' - 40^{\circ}31'$ N) انتخاب شد. لیگنایت اولیه ابتدا با استفاده از آسیاب چکشی-سایشی خرد و سپس با استفاده از دانه‌بندی مکانیکی با دستگاه الک لرزان (Ro- Tap Sieve Shaker) با مش ۱۶ به ذراتی با توزیع اندازه ذرات کمتر از یک میلی‌متر برای آزمایش‌های نیترو-هیومیفیکاسیون استفاده شد (Skripkina et al., 2018). تمامی آزمایش‌های این پژوهش در گروه مهندسی بیوسیستم (دانشکده فناوری کشاورزی-

توسعه فرآیند نیترو-هیومیفیکاسیون در این پژوهش، از اصول گازهای فعال اکسیژن و سامانه تخلیه کرونا برای تولید گاز ازن استفاده شد. سامانه نیترو-هیومیفیکاسیون (شکل ۱) به منظور فعال‌سازی لیگنایت در فاز جامد شامل تغلیظ‌کننده اکسیژن (تولید اکسیژن با درجه خلوص 93 ± 3 درصد) به عنوان خوراک ورودی برای تولید گاز ازن، ژنراتور تولیدکننده گاز ازن (ARION, ODS-1300p, 220v, Iran)، فشارسنج، شیرهای کنترل جریان، جریان‌سنج قبل و بعد از ژنراتور گاز ازن، راکتور استوانه‌ای بستر ثابت ازن از جنس شیشه پلکسی با قطر داخلی ۱۱ و ارتفاع ۲۲ سانتی‌متر با درب مهر و موم شده، حسگر سنجش گاز ازن قبل و بعد از راکتور ازن (High Range Sensor 00-1099, ATI) (Sensor)، برد آردوینو، لپ‌تاپ، ورودی گاز ازن از پایین و خروجی گاز ازن از بالای راکتور، اتصالات و لوله انعطاف‌پذیر سیلیکونی مقاوم برای انتقال گاز ازن و سامانه هود آزمایشگاهی جهت هدایت گاز خروجی ازن به محیط بیرون بودند.

آماده‌سازی نمونه‌ها و غنی‌سازی نیتروژن

محتوای رطوبت مواد اولیه لیگنایت بر مبنای تر (رابطه ۱)، با قراردادن 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)

فرآیند هضم، تقطیر و تیتراسیون بر حسب درصد اندازه گیری شد. مقدار pH ترکیبات هیومیک از طریق pH سنج (pH Meter 780, Swiss made) و هدایت الکتریکی آنها توسط دستگاه دیجیتال (Metrohm 712, Swiss made) با نسبت ۱ به ۱۰ (w/v) اندازه گیری شد. شاخص شوری از حاصل تقسیم هدایت الکتریکی کود مورد نظر بر هدایت الکتریکی نترات سدیم (۳/۵۷ دسی زیمنس بر متر) ضرب در ۱۰۰ محاسبه شد (Ngiba, 2022). مقدار بازده حلالیت ترکیبات هیومیک در آب، 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 وزن سنجی بر حسب درصد وزنی بر اساس استاندارد GOST 9517-94 اندازه گیری شد (ISO 5073:2013).

آنالیز طیف سنجی فرابنفش-نور مرئی^۱ (UV-Vis) طیف سنجی UV-Vis با استفاده از دستگاه Shimadzu سری UV-2600 در محدوده ۸۰۰-۲۰۰ نانومتر انجام شد. نمونه ها ابتدا در ۵۰ میلی لیتر محلول سدیم بی کربنات ۰/۰۵ مولار (50 mL NaHCO₃ 0.05 mol) به مدت ۲۴ ساعت تحت شرایط همزنی حل و سپس جذب در طول موج های ۴۶۵ و ۶۶۵ نانومتر برای اندازه گیری نسبت طیفی E₄/E₆ (Ab₄₆₅/Ab₆₆₅) به عنوان شاخص طیفی هیومیفیکاسیون صورت گرفت (Fuentes et al., 2018).

آنالیز نهایی^۲

با استفاده از آنالیز عناصر اصلی، مقدار کربن، هیدروژن، نیتروژن و اکسیژن قابل اندازه گیری است. از نسبت عناصر (نسبت های اتمی) و معیارهای نمودار فان کرولن

تعیین بازده ترکیبات هیومیک محلول در قلیا فرایند استخراج ترکیبات هیومیک تحت دمای واکنش ۷۰ درجه سلسیوس، زمان فرآیند ۶۰ دقیقه و سرعت همزنی مکانیکی ۸۵۰ دور بر دقیقه در یک راکتور شیشه ای دو جداره سه گردنه با حجم ۵۰۰ میلی لیتر مجهز به همزن مکانیکی و سامانه گرمایش انجام شد (Sarlaki et al., 2019). پس از پایان هر آزمایش ترکیبات نیترو-هیومیک استخراج شده از خروجی راکتور شیشه ای تخلیه شدند. سپس مواد جامد نامحلول (هیومین) با یک دستگاه سانتریفیوژ (۳۵۰۰ دور بر دقیقه و ۱۵ دقیقه) جداسازی شدند. نیترو-هیومیک اسید با روش اسیدیفیکاسیون (۲-۱ pH و HCl ۶ مولار) از ترکیبات محلول پس از ته نشینی با سانتریفیوژ استخراج شد. فرآیند پالایش و حذف ناخالصی های نیترو-هیومیک اسید مانند یون کلر، با آبشویی در آب مقطر انجام و نیترو-هیومیک اسید در آن با دمای ۵۰ درجه سلسیوس خشک شد (Sarlaki et al., 2019). درصد بازده استخراج ترکیبات نیترو-هیومیک محلول در قلیا (Yield_{AS-HSS}) مطابق رابطه (۳) محاسبه شد (Cheng et al., 2019).

رابطه^۳

$$Yield_{AS-HSS} (\%) = \frac{M_{rm} \times (1 - MC_{rm}) - M_r}{M_{rm} \times (1 - MC_{rm})} \times 100$$

که در رابطه (۳)، M_{rm} جرم ماده اولیه (گرم)، MC_{rm} رطوبت ماده اولیه بر مبنای تر (درصد) و M_r جرم مواد باقیمانده پس از فرآیند استخراج (گرم) است.

آنالیزهای شیمیایی

نیتروژن کل نمونه ها (N_{tot}) به روش هضم کجدال و با استفاده از دستگاه تعیین نیتروژن کجدال (BEHER)

^۱ Ultimate Analysis

^۲ Ultraviolet-visible spectrophotometry

مدل BET برای به دست آوردن حجم تک لایه^۴ (V_m)، مساحت سطح ویژه (S_{BET} , $m^2 g^{-1}$)، حجم کل حفره ($cm^3 (STP) g^{-1}$) و میانگین قطر حفره (nm) انجام شد. سطح ویژه ریزحفره (S_{mic}) و حجم ویژه ریزحفره (V_{mic}) با استفاده از مدل t-plot و حجم حفرات، سطح ویژه مزوحفره (S_{mes}) و حجم ویژه مزوحفره (V_{mes}) با استفاده از مدل BJH (Barret-) (Joyner-Halenda) محاسبه شد (El-Nemr *et al.*, 2020).

طرح آزمایش و تجزیه و تحلیل آماری

در این پژوهش از آزمایش فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی، با سه فاکتور هر کدام در دو سطح شامل مقدار ازن (۳ و ۱۰ درصد وزنی)، اوره (صفر و ۲۰ درصد وزنی) و پتاسیم هیدروکسید (صفر و ۱۰ درصد وزنی) استفاده شد. جهت مقایسه، تیمارهای کنترل شامل بدون استخراج، استخراج قلیایی با ۰/۵ مولار پتاسیم هیدروکسید، استخراج با ۲۰ درصد وزنی اوره و استخراج با ۰/۵ مولار پتاسیم هیدروکسید و ۲۰ درصد وزنی اوره مورد مقایسه قرار گرفتند. پاسخ مورد بررسی شامل مقدار ترکیبات هیومیکی محلول در قلیا و آب بودند. تجزیه و تحلیل داده‌های به دست آمده، با استفاده از آنالیز تجزیه واریانس و آزمون مقایسه میانگین چند دامنه‌ای دانکن با نرم افزار سس نسخه ۹ (SAS-Ver. 9) و در سطح احتمال ۵ درصد ($P < 0.05$) انجام شد. نمودارها به کمک نرم افزار اکسل نسخه ۲۰۱۹ (Excel) (2019) رسم شدند.

نتایج و بحث

آنالیز آماری

نتایج حاصل از تجزیه واریانس در جدول ۱، نمایش داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، پاسخ‌های مورد بررسی (ترکیبات هیومیکی محلول در قلیا و ترکیبات

جهت ارزیابی درجه اکسیداسیون (نسبت O/C)، درجه آروماتیسیته (نسبت H/C) و درجه هیومیفیکاسیون (نسبت C/N) استفاده شد. آنالیز CHNOS توسط دستگاه آنالیز عنصری مدل (EA1112, Italy) انجام و نسبت‌های اتمی آنها با استفاده از روابط (%C / 12.011) / (%H / 1.00794) و (%N / 14.0067) / (%O / 16.0118) محاسبه شد (Sharif *et al.*, 2018).

آنالیز طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز^۱ (FT-IR)

از آنالیز FT-IR برای تعیین تغییرات گروه‌های عاملی و شناسایی ترکیبات هیومیکی و عامل‌سازی نیتروژن در ساختار آنها 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 ۴۰۰۰-۶۰۰ cm^{-1} با ۳۴ اسکن و وضوح ۴ cm^{-1} به دست آمد.

آنالیز سطح ویژه (SSA^۲) و ویژگی‌های بافتی ساختار

سطح ویژه نمونه‌ها و تغییرات تخلخل بافت^۲ از طریق مدل BET (Brunauer, Emmett and Teller) اندازه‌گیری شد. ابتدا ۰/۰۲ گرم از لیگنایت اولیه و ترکیبات نیترو-هیومیکی خشک‌شده، به مدت ۴ ساعت در دمای ۱۰۵ درجه سلسیوس گاززدایی شد. گاز نیتروژن با خلوص بالا به عنوان جاذب استفاده و جذب و اجذب آن در دمای ۷۷ درجه کلون در ایزوترم هم‌دمای متخلخل در دستگاه تخلخل‌سنجی جذب نیتروژن (Belsorp-miniII, Japan) اندازه‌گیری شد. هم‌چنین فشار نسبی P/P_0 در بازه ۰/۱-۱/۰ محدود شد.

³ Porosity of texture
⁴ Monolayer volume

¹ Fourier Transform-Infrared Spectroscopic
² Specific Surface Area

اختلاف معنی داری در سطح ۵ درصد ($P < 0.05$) و یک درصد ($P < 0.01$) نشان دادند.

هیومیک محلول در آب) در سطوح مختلف اثرات تکی، برهمکنش دوتایی و برهمکنش سه تایی برای سه فاکتور مقدار ازن دهی، مقدار اوره و مقدار پتاسیم هیدروکسید،

جدول ۱. تجزیه واریانس فرایند نیترو-هیومیفیکاسیون برای فعال سازی لیگنایت تحت سطوح تیماری مقدار ازن، مقدار اوره و پتاسیم هیدروکسید در مقایسه با تیمارهای شاهد

Table 1. Analysis of variance (ANOVA) of nitro-humification process for activation of lignite under treatment levels of ozone, urea, KOH as compared with control treatments

میانگین مربعات		درجه آزادی		منبع تغییرات
ترکیبات هیومیک محلول در آب	ترکیبات هیومیک محلول در قلیا			
۶۹,۲۷**	۸۴,۲۸**	۲		مقدار ازن
۲۷۶۸,۰۹**	۸۲۵,۴۰**	۱		مقدار اوره
۸۵۱,۸۷**	۶۳۵۶,۰۹**	۲		مقدار پتاسیم هیدروکسید
۱,۷۸**	۱,۶۹**	۲		مقدار ازن × مقدار اوره
۷,۳۹**	۲,۵۰**	۱		مقدار ازن × مقدار پتاسیم هیدروکسید
۱۳۴,۸۱**	۴,۳۱**	۲		مقدار اوره × مقدار پتاسیم هیدروکسید
۱,۶۶**	۱۸,۴۶**	۱		مقدار ازن × مقدار اوره × مقدار پتاسیم هیدروکسید
۰,۱۷	۰,۲۷	۲۴		خطا
-	-	۳۵		کل
۲,۱۴	۱,۷۷			ضریب تغییرات

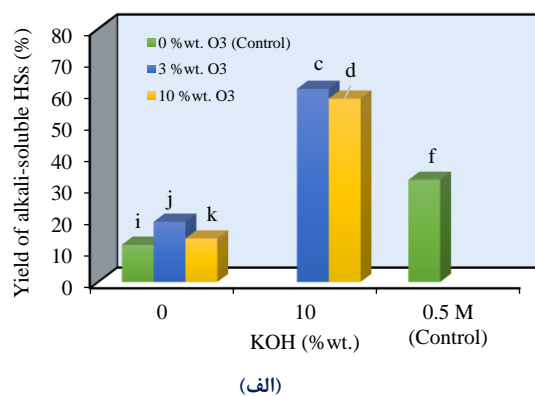
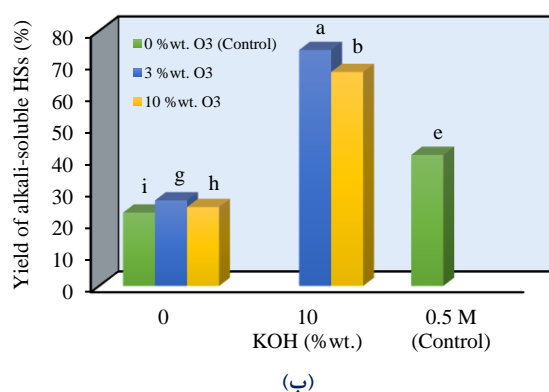
** : معنی داری در سطح احتمال ۱ درصد

در شرایط سه درصد وزنی ازن-اوره ۲۰ درصد وزنی-پتاسیم هیدروکسید ۱۰ درصد وزنی معادل ۷۴,۰۳ درصد به دست آمد، که اختلاف معنی داری ($P < 0.01$) با تیمار کنترل داشت. تحت این شرایط ۶,۲۵، ۲,۲۵، ۳,۲۲ و ۱,۸۰ برابر افزایش بازده ترکیبات هیومیک محلول در قلیا به ترتیب نسبت به نمونه های بدون ازن دهی-اوره-پتاسیم هیدروکسید (کنترل ۱)، استخراج شده با ۰,۵ مولار پتاسیم هیدروکسید (کنترل ۲)، استخراج شده با ۲۰ درصد وزنی اوره (کنترل ۳) و استخراج شده با ۰,۵ مولار پتاسیم هیدروکسید-۲۰ درصد وزنی اوره (کنترل ۴) به دست آمد. بر اساس گزارش محققان (Lomovskiy & Uchirin, 2010)، مقدار قلیای مورد نیاز برای انحلال سازی ترکیبات هیومیک در قلیا و سپس خنثی سازی هیومیک اسید بین ۵ تا ۲۵ درصد وزنی گزارش شده است. در واقع، مقدار قلیای کمتر از ۵ درصد برای افزایش حلالیت هیومیک اسیدها کافی نیست. از طرف دیگر، مقدار

ارزیابی بازده ترکیبات هیومیک محلول در قلیا در بررسی اثرات برهم کنش سه تایی مقدار ازن، مقدار اوره و مقدار پتاسیم هیدروکسید بر میزان بازده ترکیبات هیومیک محلول در قلیا، در هر دو مقدار اوره صفر و ۲۰ درصد وزنی روند مشابهی مشاهده شد (شکل ۲). نتایج نشان داد که به ترتیب مقدار پتاسیم هیدروکسید، مقدار اوره و مقدار ازن (بر اساس بیشترین مقدار F-value) بیشترین تأثیرگذاری را بر محتوای ترکیبات هیومیک محلول در قلیا داشتند. با افزایش مقدار پتاسیم هیدروکسید و اوره در تیمارهای آزمایشی، مقدار ترکیبات هیومیک محلول در قلیا به طور معنی داری ($P < 0.01$) افزایش یافت. همچنین ازناسیون نقش مؤثری در افزایش بازده ترکیبات هیومیک محلول در قلیا داشت، به طوری که با افزایش مقدار ازن از صفر تا سه درصد وزنی، میزان ترکیبات هیومیک محلول در قلیا به طور معنی داری ($P < 0.01$) افزایش و پس از آن کاهش یافت. بیشترین مقدار ترکیبات هیومیک محلول در قلیا

در واکنش‌های استخراج قلیایی، به‌عنوان یک گیرنده قوی پیوندهای هیدروژنی از زنجیره پلیمری لیگنیت، بهبود دهنده قدرت حلالیت در محلول‌های قلیایی و همچنین تجزیه‌کننده اجزای محلول در اسید عمل می‌کند و می‌تواند باعث شکست پیوندهای هیدروژنی و در نتیجه باعث افزایش استخراج ترکیبات هیومیکی شود (Aoyama, 2015). در واقع اثر اوره بر حلالیت بیشتر ترکیبات هیومیکی عمدتاً از طریق مکانسیم تبادلات هیدروژنی، اکسیداسیون بیشتر گروه‌های فنولی و تخریب ساختارهای آگریز است (Song *et al.*, 2011). همچنین برهمکنش‌های چندظرفیتی بین گروه‌های هیدروکسیل و آمین در ترکیب پتاسیم هیدروکسید با اوره بسیار قوی گزارش شده است (Bi *et al.*, 2018).

غلظت قلیای بیشتر از ۲۵ درصد باعث افزایش حلالیت لیگنیت می‌شود، اما هزینه فرآیند را به میزان قابل توجهی بالا برده، pH محلول‌های حاصله را تا بیش از ۱۰ افزایش و در نتیجه کاربرد آنها را برای مصارف کشاورزی کاهش می‌دهد. آنها گزارش دادند که با افزایش مقدار قلیا از ۱ تا ۲۵ درصد وزنی، مقدار ترکیبات هیومیکی محلول در قلیا از ۴/۲ تا ۳۸ درصد افزایش پیدا می‌کند (Lomovski & Uchirin, 2010). همچنین نتایج به‌دست آمده در این پژوهش با نتایج تانگ و همکاران (۲۰۱۷) و (۲۰۲۰) برای روش اکسیداسیون لیگنیت با نانوکاتالیست‌ها قابل مقایسه است؛ به‌طوری‌که آنها به‌ترتیب مقدار ترکیبات هیومیکی محلول در قلیا را ۳۹/۴۹ و ۶۲ درصد گزارش دادند. در مورد اثرات مثبت اوره می‌توان گفت که گروه‌های کربونیل موجود در اوره



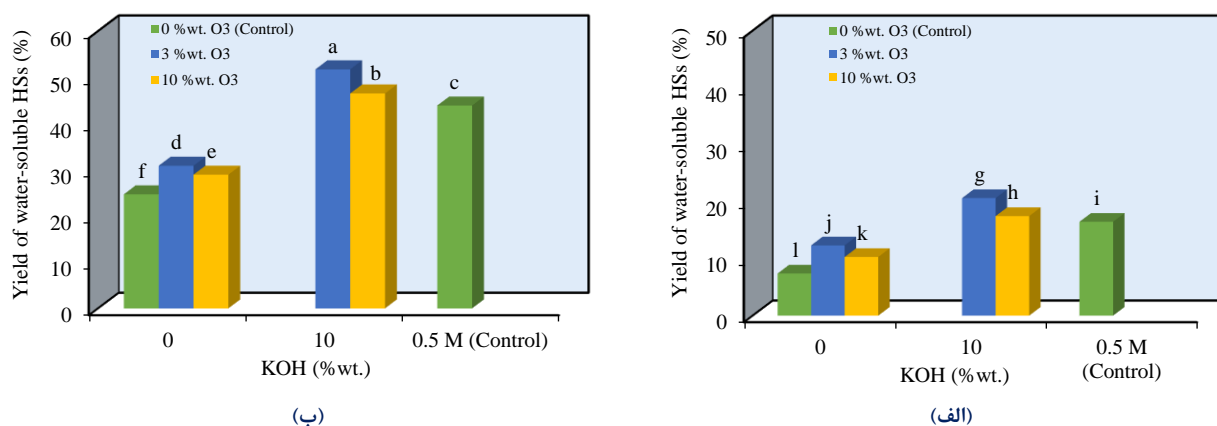
شکل ۲. برهم‌کنش اثرات مقدار ازن-پتاسیم هیدروکسید بر مقدار بازده ترکیبات هیومیکی محلول در قلیا تحت دو شرایط اوره ۰ درصد وزنی (الف) و اوره ۲۰ درصد وزنی (ب). (mean \pm SE, n=3) (میانگین‌هایی با حداقل یک حرف مشترک دارای عدم اختلاف معنی‌دار در سطح پنج درصد بر اساس آزمون دانکن) Figure 2. Interaction effects of ozone-KOH on alkali-soluble HSs yield under two conditions of Urea 0%wt. (a) and Urea 20%wt. (b). (mean \pm SE, n=3) (Means with at least one common letter have no significant difference at the 5% level based on Duncan's multiple range test).SE, n=3

هیومیکی محلول در آب داشتند. با افزایش مقدار اوره و پتاسیم هیدروکسید در تیمارهای آزمایشی، میزان ترکیبات هیومیکی محلول در آب به‌طور معنی‌داری (P < ۰/۰۱) افزایش یافت (شکل ۳). همچنین با افزایش مقدار ازن از صفر تا سه درصد وزنی، میزان ترکیبات هیومیکی محلول در آب به‌طور معنی‌داری (P < ۰/۰۱) در هر دو مقدار اوره صفر و ۲۰ درصد وزنی افزایش و پس از آن کاهش یافت؛ به‌طوری‌که بیشترین مقدار

ارزیابی بازده ترکیبات هیومیکی محلول در آب در بررسی اثرات برهم‌کنش سه‌تایی مقدار ازن-مقدار اوره-مقدار پتاسیم هیدروکسید بر میزان ترکیبات هیومیکی محلول در آب، روند مشابهی با میزان ترکیبات هیومیکی محلول در قلیا مشاهده شد (شکل ۳). نتایج نشان دادند که به‌ترتیب مقدار اوره، مقدار پتاسیم هیدروکسید و مقدار ازن‌دهی (بر اساس بیشترین مقدار F-value) بیشترین تأثیرگذاری را بر میزان ترکیبات

ترکیبات هیومیکی محلول در آب در شرایط ازن سه درصد وزنی- مقدار اوره ۲۰ درصد وزنی-پتاسیم هیدروکسید ۱۰ درصد وزنی (۵۱٫۷۷ درصد) بدست آمد، که اختلاف معنی داری ($P < 0.01$) با ۴ تیمار کنترل داشت. تحت این شرایط ۴٫۷۴، ۲٫۹۴، ۲٫۰۸ و ۱٫۱۷ برابر افزایش در بازده ترکیبات هیومیکی محلول در آب به ترتیب نسبت به نمونه بدون ازن-اوره-پتاسیم هیدروکسید (کنترل ۱)، استخراج شده با ۰٫۵ مولار پتاسیم هیدروکسید (کنترل ۲)، استخراج شده با ۲۰ درصد وزنی اوره (کنترل ۳) و استخراج شده با ۰٫۵ مولار پتاسیم هیدروکسید-۲۰ درصد وزنی اوره (کنترل ۴) به دست آمد. نتایج نشان دهنده اثربخشی بالای اکسیداسیون ازن در ترکیب با قلیا و اوره بر افزایش میزان ترکیبات هیومیکی محلول در آب است. برای توضیح بیشتر در مورد این پدیده می توان گفت که گاز ازن در درجه اول با ماکرومولکول های هدف در لیگنایت که دارای الکترون های بیشتر مانند پیوندهای دوگانه و آروماتیک کربن-کربن، گروه های فنولی آروماتیک و ساختارهای اشباع هستند، واکنش داده و آنها را مورد حمله قرار می دهد. واکنش با رادیکال های OH به طور قابل توجهی ساختار پلیمری لیگنایت را تغییر می دهد و باعث گسست پلیمری و در نهایت افزایش گروه های فنولی و اسیدی می شود (Lomovskiy & Uchirin, 2010). لیگنایت اکسید شده دارای درجه آروماتیک کمتر به معنای آبدوستی بیشتری نسبت به ساختارهای آبرگریز اولیه اسیدهای حاوی پیوندهای دوگانه کربن شده و در نتیجه ترکیبات آن بیشتر محلول در آب می شوند. این عمل در حضور قلیا، باعث تسریع اکسیداسیون و فعال سازی هیومیک اسیدها می شود (Tang et al., 2020). علاوه بر این، در هنگام عدم استفاده از اوره به دلیل عدم ایجاد اثربخشی شرایط قلیایی در فرآیند،

مقدار ترکیبات هیومیکی محلول در قلیا و آب پایین است. اضافه کردن اوره به سامانه واکنش، موجب افزایش قدرت قلیایی سامانه واکنش و شکست بیشتر پیوندهای هیدروژنی بین هیومین و هیومیک اسیدها شده، که در نتیجه باعث افزایش حلالیت ترکیبات هیومیکی در آب می شود (Song et al., 2011). از طرف دیگر، با افزایش مقدار ازن دهی تا ۱۰ درصد وزنی، بازده ترکیبات هیومیکی محلول در آب کاهش پیدا می کند. دلیل این پدیده را می توان اینگونه توضیح داد که با افزایش مقدار ازن دهی در فرآیند، هیومیک اسیدها دچار اکسیداسیون بیشتری شده و این امر منجر به تشکیل ترکیبات مقاوم در برابر اکسیداسیون مانند کربوکسیلیک اسیدها و دی کربوکسیلیک های با وزن کم مولکولی می شود و بدین ترتیب مقدار حلالیت هیومیک اسیدها کاهش می یابد (Lomovskiy & Uchirin, 2010). دلیل دیگر این موضوع را می توان به افزایش محتوای گروه های عاملی حاوی اکسیژن (به ویژه گروه های کربونیل ($-COH$) و کربوکسیل ($-COOH$)) نسبت داد که در اثر آزادسازی آنها، روی سطح لیگنایت قرار می گیرند و یا درون حفرات رفته و آنها را مسدود می کنند. این اتفاق می تواند با افزایش شدت اکسیداسیون در حلالیت ترکیبات هیومیکی تأثیر منفی داشته باشد (Kharel et al., 2019). این موضوع در بخش آنالیز سطح ویژه و ویژگی های بافتی بیشتر بررسی شده است. نتایج این مطالعه با نتایج (Lomovskiy & Uchirin, 2010) مطابقت دارد. آنها با استفاده از آسیاب گلوله ای ارتعاشی گریز از مرکز با شتاب ۱۲۰ متر بر مجذور ثانیه، محتوای رطوبتی ۱۵، مقدار ازن دهی ۰٫۸ درصد وزنی در مدت زمان فرآیند ۲ دقیقه، با افزایش سدیم هیدروکسید از ۵ تا ۱۵ درصد وزنی، افزایش حلالیت ترکیبات هیومیکی در آب را از ۲۷٫۳ تا ۴۳٫۶ درصد تأیید کردند.



شکل ۳. برهم‌کنش اثرات مقدار ازن-پتاسیم هیدروکسید بر مقدار ترکیبات هیومیکی محلول در آب تحت دو شرایط اوره صفر درصد وزنی (الف) و اوره ۲۰ درصد وزنی (ب). (mean \pm SE, n=3) (میانگین‌هایی با حداقل یک حرف مشترک دارای عدم اختلاف معنی‌دار در سطح پنج درصد بر اساس آزمون دانکن) **Figure 3. Interaction effects of ozone-KOH on water-soluble HSs yield under two conditions of Urea 0%wt. (a) and Urea 20%wt. (b).** (mean \pm SE, n=3) (Means with at least one common letter have no significant difference at the 5% level based on Duncan's multiple range test).

(نسبت اکسیژن به کربن) برای لیگنیت فعال‌سازی شده با ازن نیز از مقدار ۰/۵۹ تا ۰/۹۴ افزایش یافته است که نشان‌دهنده عملکرد مثبت اکسیداسیون ازن است. مقدار اکسیژن و درجه اکسیداسیون بیشتر (نسبت اکسیژن به کربن بیشتر) ناشی از اکسیداسیون ازن در این تحقیق می‌تواند مزیت بهبود رشد ریشه را برای گیاهان فراهم کند. علاوه بر این، مقدار بازده ترکیبات هیومیکی محلول در قلیا در فرآیند اکسیداسیون با افزایش محتوای اکسیژن بهبود می‌یابد، که یکی از معیارهای ارزیابی و کنترل فرآیند است. بر اساس معیارهای فان کروئل^۱ (رابطه بین نسبت O/C و H/C)، افزایش نسبت اکسیژن به کربن با افزایش کربوکسیلی شدن ترکیبات ازن‌دهی شده در ارتباط است. در مقابل، نسبت هیدروژن به کربن، نشان‌دهنده میزان درجه آروماتیک به آلیفاتیک است و با درجه تراکم و در نتیجه درجه هیومیفیکاسیون در ارتباط است (Sarlaki *et al.*, 2019). در حقیقت، هر چقدر این مقدار کمتر باشد، آروماتیک شدن ساختار کمتر و آلیفاتیک شدن و درجه هیومیفیکاسیون بیشتر است. با توجه به نسبت هیدروژن به کربن پژوهش حاضر (جدول ۲)، نتایج نشان داد که در طی فرآیند اکسیداسیون ازن، بخش‌های آلیفاتیک در ساختار لیگنیت اکسید شده‌اند و ترکیبات آلیفاتیک بیشتری در ترکیبات هیومیکی به‌وجود آمده‌اند.

آنالیز عناصر اصلی و نسبت‌های اتمی

نتایج عناصر اصلی، نسبت‌های اتمی و ویژگی‌های شیمیایی لیگنیت اولیه و لیگنیت فعال‌سازی شده با ازن و ترکیبات نیترو-هیومیکی حاصل از آن در جدول ۲، آورده شده است. با توجه به داده‌های جدول (۳)، بخش زیادی از عناصر اصلی تشکیل‌دهنده لیگنیت‌های اولیه شامل کربن و اکسیژن به مقدار ۵۳ و ۳۷ درصد هستند. مطابق جدول (۲)، مقدار نیتروژن در لیگنیت‌های اولیه ۰/۳۸ درصد است، که این مقدار باعث بالا بودن نسبت هیومیفیکاسیون (نسبت کربن به نیتروژن) در لیگنیت می‌شود (۱۶۲/۲۴). همین عامل باعث نامناسب بودن لیگنیت‌ها برای مصارف کشاورزی و نیاز به اصلاح و فعال‌سازی آنها قبل از مصرف است. اکسیداسیون ازن باعث شکست ساختار کربن‌های آروماتیک و آلیفاتیک در لیگنیت شده است و کربن از مقدار ۴۶/۸۱ درصد برای لیگنیت اولیه به مقدار ۳۹/۱۵ درصد (معادل ۱۴/۵ درصد کاهش) برای لیگنیت فعال‌سازی شده با ازن کاهش پیدا کرده است. در عین حال، با غنی‌سازی نیتروژن از طریق پیش‌فرآوری اوره تا مقدار ۸/۱۵ درصد، نسبت هیومیفیکاسیون تا مقدار ۵/۶ درصد کاهش پیدا کرده است، که یک مقدار ایده آل برای کودهای هیومیکی است (An *et al.*, 2022). درجه اکسیداسیون

¹ Van krevelen

محققان نشان دادند که ترکیبات هیومیکتی با نسبت هیدروژن به کربن کمتر دارای درجه پایداری و تراکم بیشتری هستند و می‌توانند درجه هیومیفیکاسیون و پویایی مواد آلی را در خاک‌ها بهبود دهند.

جدول ۲. آنالیز عناصر اصلی و نسبت‌های اتمی برای ترکیبات مختلف
Table 2. Elemental analysis and atomic ratios for different compounds

نسبت‌های اتمی			درصد اکسیژن	درصد گوگرد	درصد نیتروژن	درصد هیدروژن	درصد کربن	نمونه
O/C	H/C	C/N						
۰٫۵۹	۱٫۲۲	۱۴۳٫۶۵	۳۶٫۸۵	۱٫۶۵	۰٫۳۸	۴٫۸۲	۴۶٫۸۱	لیگنایت اولیه
۰٫۹۴	۰٫۸۱	۵٫۶	۴۹٫۰۵	۰٫۴۵	۸٫۱۵	۲٫۶۸	۳۹٫۱۵	لیگنایت فعال سازی شده با اکسیداسیون ازن
۰٫۸۳	۰٫۵۹	۵٫۹۴	۴۶٫۹۶	۰٫۲۲	۸٫۲۷	۲٫۱۱	۴۲٫۱۵	ترکیبات نیترو-هیومیکتی

دسترسی به آب برای گیاه و ایجاد رقابت یونی با مواد مغذی ضروری گیاه به تاخیر بیندازد. اکثر گیاهان، مانند سبزیجات، دارای آستانه شوری بین ۱ تا ۲٫۵ دسی زیمنس بر متر در عصاره‌های اشباع خاک هستند. مقدار pH لیگنایت فعال سازی شده با اکسیداسیون ازن در این مطالعه ۸٫۰۵ بود، در حالیکه pH مناسب خاک برای میکروارگانیسم‌ها و گیاهان بین ۵ تا ۷ است. pH بالای ترکیبات نیترو-هیومیکتی تولید شده در مطالعه حاضر می‌تواند ناشی از غلظت بالای فلزات قلیایی خاکی و ترکیبات معدنی آزاد شده و همچنین غلظت بالای گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن و میل ترکیبی آنها با ترکیبات معدنی در طول فرآیند استخراج باشد (Sarlaki et al., 2022). با این حال، استفاده از این ترکیبات در خاک‌های اسیدی می‌تواند pH خاک، ظرفیت خنثی سازی اسید، اثرات آهکی خاک و ظرفیت تبادل کاتیونی را بهبود بخشد. علاوه بر این، محلول استخراج شده این ترکیبات می‌تواند برای کاربرد در طیف وسیعی از خاک‌ها با رقیق کردن آنها در آب استفاده شود. با توجه به هدایت الکتریکی لیگنایت فعال سازی شده با اکسیداسیون ازن، شاخص شوری آن ۴۶٫۲۱ درصد بدست آمد (جدول ۳). شاخص شوری ترکیبات نیترو-هیومیکتی در این تحقیق کمتر از کودهای تجاری مانند سولفات آمونیوم (۶۹ درصد) و اوره (۷۵ درصد) بود. بنابراین، شاخص شوری محصولات مطالعه حاضر در محدوده مجاز قرار داشت.

مقدار شاخص طیفی هیومیفیکاسیون E4/E6 در جدول ۳، نشان داده شده است. نسبت E4/E6 برای لیگنایت اولیه دارای مقدار ۱٫۴۵ است که نشان دهنده مقدار کم هیومیفیکاسیون در آن است. مقدار E4/E6 کمتر از ۵ به طور مستقیم به درصد آروماتیسیت، متوسط وزن و اندازه مولکولی بیشتر، درصد اکسیداسیون، مقدار اکسیژن، درصد هیومیفیکاسیون و فعالیت بیوشیمیایی کمتر نسبت داده شده است (An et al., 2022). با اکسیداسیون ازن مقدار E4/E6 برای ترکیبات نیترو-هیومیکتی تا ۶٫۸ افزایش نشان داد، که ارزیابی این شاخص، هیومیفیکاسیون موثر لیگنایت‌ها را با اکسیداسیون ازن نیز ثابت کرد. مطالعات قبلی نشان دادند که با کاهش درجه آروماتیک، نسبت E4/E6 افزایش می‌یابد. نسبت E4/E6 برای فرآیندهای اکسیداسیون یک روند افزایشی را نشان داده است و ثابت می‌کند که ترکیبات هیومیکتی دارای متوسط وزن مولکولی کمتری هستند (Li et al., 2022; Song et al., 2019; Tang et al., 2022).

هدایت الکتریکی ۱٫۸۶ دسی زیمنس بر متر برای لیگنایت فعال سازی شده با اکسیداسیون ازن در این مطالعه در محدوده مناسبی قرار داشت و می‌توان از آن به صورت پودری و در صورت نیاز از محلول استخراجی رقیق آن استفاده کرد (جدول ۳). غلظت بالای نمک‌های محلول در خاک می‌تواند رشد محصولات حساس به شوری را از طریق افزایش فشار اسمزی خاک، کاهش

جدول ۳. ویژگی‌های طیفی و شیمیایی برای ترکیبات مختلف
Table 3. Spectral and chemical properties for different compounds

نمونه	pH	هدایت الکتریکی (ds/m)	شاخص طیفی هیومیفیکاسیون (E ₄ /E ₆)	شاخص شوری (درصد)
لیگنایت اولیه	۴٫۲	۰٫۱۵	۱٫۴۵	۴٫۸۵
لیگنایت فعال‌سازی شده با اکسیداسیون ازن	۸٫۰۵	۱٫۸۶	۶٫۶۵	۴۶٫۲۱
ترکیبات نیترو-هیومیکی	۸٫۹	۳٫۷۵	۶٫۸۰	۵۳٫۴۵

آنالیز ویژگی‌های بافتی ساختار

منحنی‌های جذب-واجذب نیتروژن برای لیگنایت اولیه، لیگنایت فعال‌سازی شده با اکسیداسیون ازن و ترکیبات نیترو-هیومیکی حاصل از آن در شکل ۴، آورده شده است. بر اساس ایزوترم‌های جذب-واجذب نیتروژن، می‌توان گفت که ایزوترم‌های به‌دست آمده، متعلق به ترکیباتی ریزمتخلخل با تعداد ریزحفره زیاد هستند. مزوحفره‌ها وظیفه انتقال یون‌ها را به داخل ریزحفره‌ها بر عهده دارند. حجم کلی حفره‌ها در اثر ازن‌دهی به‌شدت کاهش یافته است (جدول ۴). مساحت سطح ویژه حفره‌ها برای لیگنایت فعال‌سازی شده با ازن از $14185 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ برای لیگنایت اولیه تا مقدار $1745 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ معادل $10/2$ برابر کاهش نشان داد. نتایج برای *Lota et al.* (2016)، نشان داد که در اثر ازن‌دهی کربن فعال به مدت یک ساعت مساحت سطح ویژه حفره‌ها از $2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ تا $796 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ کاهش پیدا می‌کند. آنها اعتقاد داشتند که دیواره حفره‌های کربن پس از ازن‌دهی تخریب می‌شوند و در نتیجه ساختار آسیب‌دیده باعث دفن ریزحفره و مزوحفره می‌شود. علاوه بر این، ایجاد عامل‌سازهای اکسیژنی سطحی ناشی از ازن‌دهی مانع از دسترسی نیتروژن به ریزحفره و مزوحفره می‌شوند (*Lota et al.*, 2016). با این حال، نتایج متناقضی در اثر ازن‌دهی هیدرروچار در مطالعه (*An et al.*, 2022) گزارش شد که بر اساس آن سطح ویژه حفره در هیدرروچارها در اثر ازن‌دهی از مقدار $28 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ تا $39/25$ افزایش نشان داد. از شکل ۴، می‌توان مشاهده

کرد که شکل منحنی‌های جذب-واجذب لیگنایت قبل و بعد از اکسیداسیون ازن متعلق به ایزوترم جذب-واجذب نوع IV است. این نوع ایزوترم به این معنی است که وقتی فشار نسبی P/P_0 کمتر از $0/2$ باشد، مقدار جذب نیتروژن با افزایش P/P_0 ، افزایش می‌یابد که این موضوع نشان‌دهنده وجود ریزحفره‌ها در نمونه لیگنایت می‌باشد. هنگامیکه فشار نسبی P/P_0 بیشتر از $0/4$ می‌شود، مقدار جذب نیتروژن در لیگنایت به‌سرعت افزایش می‌یابد که نشان می‌دهد لیگنایت اولیه حاوی ریزحفره و مزوحفره‌های فراوان است. علاوه بر این، پدیده تراکم مویرگی^۱ نیتروژن در مزوحفره‌ها منجر به ایجاد حلقه‌های پسماند^۲ در منحنی جذب-واجذب لیگنایت می‌شود. در واقع، شکل حلقه پسماند، شکل حفرات را در نمونه‌های لیگنایت نشان می‌دهد. همانطور که از شکل ۴، مشاهده می‌شود، شکل حلقه پسماند نمونه لیگنایت با حلقه جذب نوع H1 مطابقت دارد (*Huang et al.*, 2019). از شکل حلقه پسماند می‌توان دریافت کرد که شکل حفرات در لیگنایت عمدتاً باریک و بلند هستند. بعد از اکسیداسیون ازن، حلقه پسماند به تدریج باریک‌تر شد که نشان‌دهنده کاهش تعداد حفرات بود. این پدیده نشان می‌دهد که ساختار حفرات لیگنایت اولیه در طی اکسیداسیون ازن فرو می‌ریزد و هر چه شدت و زمان ازن‌دهی بیشتر باشد، فروپاشی حفرات می‌تواند شدیدتر باشد. در واقع، می‌توان بیان کرد که در اثر اکسیداسیون ازن حفرات اصلی در نمونه‌های لیگنایت عمدتاً به مزوحفره تبدیل شده‌اند. این نتایج با نتایج

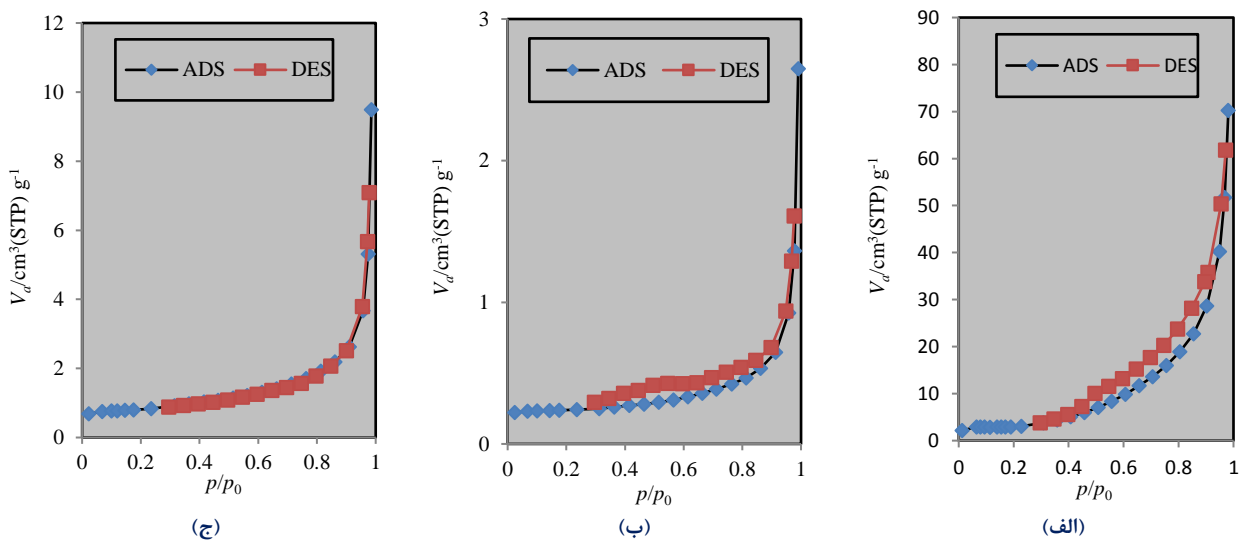
² Hysteresis loops¹ Capillary condensation

مولکول‌های نیتروژن هستند، با این حال حفره‌های بیوچار در اثر اکسیداسیون با ازن و آمونیوم هیدروکسید با گروه‌های آمین و هیدروکسیل مسدود می‌شوند (El-Nemr *et al.*, 2020). در مطالعه‌ای، اصلاح بیوچار با اوره حجم منافذ، قطر منافذ و سطح ویژه را کاهش داد. آنها نشان دادند که مولکول‌های اوره قادرند در ریزمنافذ محبوس و به هم متصل شوند (Dobrzyńska *et al.*, 2022). با توجه به اینکه اکسیداسیون با ازن باعث افزایش مزوحفره‌ها شده است و از طرفی مزوحفره‌ها در انتقال یون‌ها و مواد مغذی (در اینجا مولکول‌های اوره) به درون ریزمنافذ نقش مهمی ایفا می‌کنند، لذا می‌توان گفت که مولکول‌های اوره مسیرهای بیشتری را برای هدایت به ریزحفرات در اثر اکسیداسیون با ازن پیدا کرده‌اند. با ادامه ازن‌اسیون و ایجاد گروه‌های عاملی جدید روی سطح (گروه‌های هیدروکسیل و آمین)، نیتروژن در داخل ریزحفرات محبوس شده است و از این دیدگاه، استدلال کند رهش شدن نیتروژن در ساختار قابل توجهی می‌باشد. چنین نتایجی در دیگر پژوهش (Li *et al.*, 2022) به اثبات رسید. آنها با استفاده از اکسیداسیون هیدروژن پراکسید و غنی‌سازی نیتروژن، ساختار لیگنایت را به‌عنوان یک حامل کربن برای کند رهش کردن نیتروژن تایید کردند. قابل ذکر است که نوع و زمان آزادسازی نیتروژن در ساختار حامل‌های کربنی برای کاربردهای کشاورزی و محیط زیستی بسیار ارزشمند باشد.

Huang *et al.*, (2019) همخوانی دارد. آنها با استفاده از اکسیداسیون شیمیایی با نیتریک اسید لیگنایت را اکسید کرده بودند. نتایج دیگر تحقیقات نشان داده است که با استفاده از ازن‌اسیون در ترکیب با آمونیوم هیدروکسید، سطح ویژه بیوچار از ۲۱۶۳ تا مقدار $2163 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ کاهش می‌یابد. آنها این روند را برای سطح ویژه مزوحفره بیوچار نیز تایید کردند (El-Nemr *et al.*, 2020). آنها همچنین حجم کلی را برای بیوچار، بیوچار اصلاح شده با ازن و بیوچار اصلاح شده با ازن و آمونیوم هیدروکسید به ترتیب 0.25 ، 0.26 و $0.24 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ و حجم تک‌لایه را به ترتیب 4.97 ، 2.96 و $2.53 \text{ cm}^3 \text{ (STP)/g}$ با یک روند کاهشی گزارش دادند. آنها افزایش میانگین قطر حفرات برای بیوچار، بیوچار اصلاح شده با ازن و بیوچار اصلاح شده با ازن و آمونیوم هیدروکسید به ترتیب 4.56 ، 8.17 و 8.67 nm گزارش دادند. همچنین سطح ویژه مزوحفره برای بیوچار، بیوچار اصلاح شده با ازن و بیوچار اصلاح شده با ازن و آمونیوم هیدروکسید به ترتیب 2.047 ، 15.43 و $13.05 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ بود. آنها چنین روندی را نیز برای حجم مزوحفره‌ها تایید کردند. محققان بیان داشتند که سطح ویژه و حجم کلی حفرات برای بیوچار اصلاح شده با ازن و آمونیوم هیدروکسید به علت گرفتگی و مسدود شدن حفرات ناشی از به‌وجود آمدن گروه‌های عاملی جدید در اثر ازن‌اسیون کاهش می‌یابد. در عین حال، آنها اعتقاد داشتند که بیوچار اولیه دارای حفرات زیادی برای جذب

جدول ۴. ویژگی‌های بافتی ساختار ترکیبات لیگنایت اولیه، لیگنایت فعال‌سازی شده با اکسیداسیون ازن و ترکیبات نیترو-هیومیکی
Table 4. Textural structure properties of native lignite, ozone oxidation-activated lignite and nitro-humic substances

ویژگی بافتی	واحد	مدل	لیگنایت اولیه	لیگنایت فعال‌سازی شده با اکسیداسیون ازن	ترکیبات نیترو-هیومیکی
حجم تک‌لایه	$\text{cm}^3(\text{STP}) \text{ g}^{-1}$	BET	۴٫۸۵	۱٫۳۵	۱٫۷۸
سطح ویژه حفره	$\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	BET	۱۴٫۸۵	۱٫۴۵	۳٫۵۰
حجم کل حفره	$\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	BET	۰٫۱۰	۰٫۰۰۵	۰٫۰۱۷
میانگین قطر حفره	nm	BET	۴۹٫۱۵	۱۶٫۱۶	۲۳٫۵۸
سطح ویژه ریزحفره	$\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	t-plot	۱۵٫۳۸	۱٫۲۶	۳٫۸۶
سطح ویژه مزوحفره	$\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	BJH	۲۹٫۱۵	۰٫۵۸	۳٫۸۹
حجم ویژه مزوحفره	$\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	BJH	۰٫۱۴	۰٫۰۰۴	۰٫۰۱۶
قطر مزوحفره	nm	BJH	۳٫۱۵	۳٫۴۵	۳٫۴۵



شکل ۴. منحنی‌های جذب-واجذب نیتروژن برای لیگنایت اولیه (الف)، لیگنایت فعال‌سازی شده با اکسیداسیون ازن (ب) و ترکیبات نیترو-هیومیکی (ج)
Figure 4. Nitrogen adsorption-desorption curves for native lignite (a), ozone oxidation-activated lignite (b) and nitro-humic substances (c)

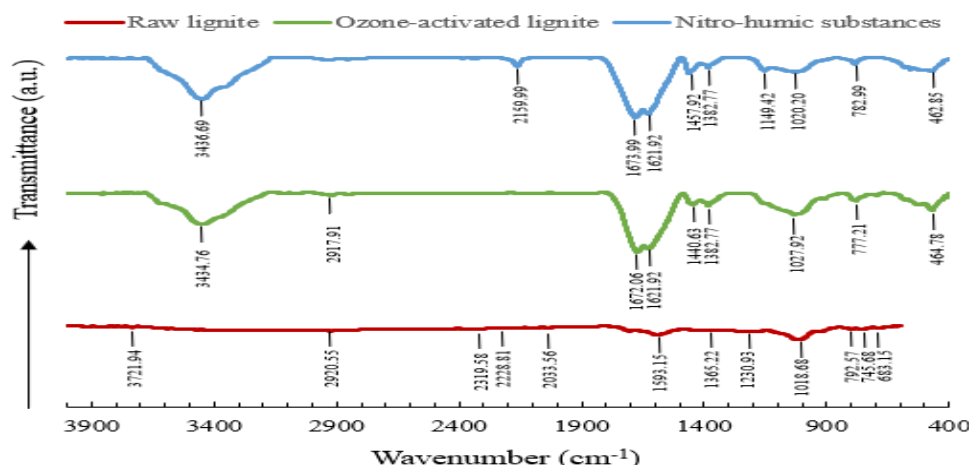
آروماتیک در آنها در اثر اکسیداسیون ازن شکسته شده و ساختارهای آلیفاتیک جایگزین آن شده‌اند. باند ظاهر شده با شدت قوی در لیگنایت اولیه در ناحیه ۱۰۱۸ و cm^{-1} مربوط به کششی اکسیدهای سیلیس و اترهای آروماتیک (C-O-C) و کششی C-O است. همچنین باند قوی ظاهر شده در لیگنایت اولیه در ناحیه 1593 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوندهای دوگانه کربن و اکسیژن در ساختارهای شبه کئینون است (Huculak-*et al.*, 2018; Sharif Paghaleh *et al.*, 2018). باندهای ضعیف شناسایی شده در نواحی ۲۳۱۹- 2228 cm^{-1} برای لیگنایت اولیه ناشی از پیوندهای فنولی OH- است و به کمتر بودن اکسیژن سطحی و غلظت کم نیتروژن در ساختار آن اشاره دارند. علاوه بر این، پیک 792 cm^{-1} که در لیگنایت اولیه مربوط به C-H حلقه‌های کربن آروماتیک است، با اکسیداسیون ازن در ترکیبات ازن‌دهی شده کمی کاهش یافته است و شواهد بیشتری از واکنش ازن با پیوندهای دوگانه کربن را نشان می‌دهد. در ساختار لیگنایت فعال‌سازی شده با اکسیداسیون ازن و ترکیبات نیترو-هیومیکی حاصل از آن، پیک قوی در ناحیه 1672 cm^{-1} نشان‌دهنده تثبیت مؤثر گروه‌های کربوکسیلیک اسید و افزایش غلظت آنها در اثر ازن‌دهی است. باند جذبی در

آنالیز طیف‌سنجی گروه‌های عاملی

نتایج آنالیز طیف‌سنجی FT-IR نمونه‌های لیگنایت اولیه، لیگنایت فعال‌سازی شده با اکسیداسیون ازن و ترکیبات نیترو-هیومیکی در شکل ۵، نمایش داده شده‌اند. باندهای جذب‌شده مربوط به خمش خارج از صفحه آروماتیک C-H، مواد معدنی سیلیکات، کششی پیوندهای دوگانه کربن‌های آروماتیک و گروه‌های O-H مربوط به ماینرال‌های رسی، کائولینات و ایلات برای لیگنایت اولیه به ترتیب در محدوده ۹۰۰-۱۱۰۰، ۹۰۰-۱۶۵۰ و $3400-3800 \text{ cm}^{-1}$ ظاهر شده‌اند. برای لیگنایت مورد مطالعه در این پژوهش، این جذب‌ها به ترتیب در 3721 و 1593 ، 1018 ، 745 و $400-750 \text{ cm}^{-1}$ رخ دادند. باندهای ظاهر شده در بازه $400-750 \text{ cm}^{-1}$ نشان‌دهنده ارتعاشات Si-O، Al-O، مواد معدنی، خاک رس و سیلیکات است. این باندها نشانگر ناخالصی سیلیکات‌ها در لیگنایت اولیه هستند (Sarlaki *et al.*, 2019). باند ظاهر شده برای لیگنایت اولیه در 2920 cm^{-1} مربوط به پیوندهای کربن-هیدروژن است و نشان از ساختار آروماتیک قوی در لیگنایت دارد. در لیگنایت فعال‌سازی شده با اکسیداسیون ازن این پیک با شدت کمتری ظاهر شده است، که نشان می‌دهد ساختار

اینجا، اثر اکسیداسیون ازن بر ظاهر شدن این گروه‌ها است؛ به‌طوریکه با ازن‌دهی، شدت پیک‌های مربوط به ترکیبات نیترو و نیتروزو افزایش یافت. این بدان معنی است که ازن‌دهی در فرآیند فعال‌سازی باعث تثبیت مؤثر نیتروژن به‌صورت گونه‌های آلی قابل جذب برای ترکیبات نیترو-هیومیکی می‌شود. همچنین پیک قوی در 1440 cm^{-1} برای لیگنایت فعال‌سازی شده با ازن و ترکیبات نیترو-هیومیکی شواهد بیشتری از تثبیت نیتروژن به‌صورت نیتروژن پیوندی نوع آمید را نشان می‌دهد، که به‌خوبی فعال‌سازی و اکسیداسیون مؤثر لیگنایت‌ها را با ازن‌دهی تأیید می‌کند. به‌طور کلی می‌توان گفت که تبدیل مؤثر نیتروژن در اثر اکسیداسیون ازن در فرآیند به‌خوبی توسط آنالیز FT-IR برای ترکیبات نیترو-هیومیکی به اثبات رسید. با توجه به طیف‌های FT-IR و همچنین آنالیز عنصری CHNOS و شاخص طیفی هیومیفیکاسیون (E_4/E_6)، ارتباط مناسبی بین نتایج آنها حاصل شد و ترکیبات حاصل از اکسیداسیون ازن، به‌خوبی تجزیه پیوندهای دوگانه کربن و تبدیل مؤثر نیتروژن را در ساختار ترکیبات هیومیکی به اثبات رساندند. نتایج به‌دست‌آمده از آنالیز FT-IR با برخی از گزارش‌های موجود در مقالات دیگر مطابقت دارد (An et al., 2022; Ghani et al., 2021; Li et al., 2022; Sabar et al., 2020; Skripkina et al., 2018; Song et al., 2022; Tang et al., 2019).

1027 cm^{-1} مربوط به کشش اکسیدهای سیلیس و اثرهای آروماتیک (C-O-C) و کشش C-O است، که شدت باند آن نسبت به لیگنایت اولیه در اثر اکسیداسیون ازن کاهش یافته است. همچنین شدت باند ظاهر شده در 2159 cm^{-1} به‌صورت ارتعاش کششی کربن-نیتروژن ($\text{C}\equiv\text{N}$)، غلظت بیشتر اکسیژن سطحی و نیتروژن تثبیت‌شده اوره در ساختار ترکیبات نیترو-هیومیکی را نسبت به لیگنایت اولیه اثبات می‌کند (Jing et al., 2020; Shen et al., 2020). در نواحی $750-400 \text{ cm}^{-1}$ نیز شدت پیک‌ها برای لیگنایت فعال‌سازی شده با اکسیداسیون ازن و ترکیبات نیترو-هیومیکی بسیار کاهش یافته است، که می‌تواند اثر اکسیداسیون ازن بر کاهش غلظت ارتعاشات Si-O، Al-O، معدنی، خاک رس و ناخالصی‌های سیلیکات باشد (Song et al., 2022). علاوه بر این، پیک‌های شناسایی شده در ناحیه $3400-3000 \text{ cm}^{-1}$ 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. دو مشخصه اصلی ترکیبات نیترو-هیومیکی را می‌توان از طریق شناسایی گروه‌های نیترو (NO_2^-) (شامل گروه‌های کششی C=N و دگردیس شده N-H) و نیتروزو (NO^-) تعیین کرد (Ghani et al., 2021). گروه‌های نیترو در ناحیه $1627-1382 \text{ cm}^{-1}$ و گروه‌های نیتروزو در $1383-1027 \text{ cm}^{-1}$ ظاهر می‌شوند. نکته مهم در



شکل ۵. طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز نمونه‌های لیگنایت اولیه، لیگنایت فعال‌سازی شده با اکسیداسیون ازن و ترکیبات نیترو-هیومیکی
Figure 5. Fourier Transform Infrared spectra of native lignite, ozone-activated lignite and nitro-humic substances.

ملاحظات اقتصادی فرآیند نیترو-هیومیفیکاسیون

در فرآیند نیترو-هیومیفیکاسیون از یک تغلیظ کننده اکسیژن و ژنراتور تولید ازن استفاده شد و از دیدگاه مصرف انرژی قابل ملاحظه هستند. مقدار ازن مورد نیاز برای اکسیداسیون ۱ تن لیگنایت می‌تواند به صورت مصرف ویژه ازن محاسبه شود. همچنین مقدار برق مصرفی برای تولید گاز ازن (کیلووات ساعت برق به ازای هر تن لیگنایت) نیز قابل محاسبه است. بر اساس گزارش‌ها، از نظر تئوری، مصرف انرژی ویژه برای تولید ازن در حدود $0.82 \text{ kWh kg}^{-1} \text{ O}_3$ می‌باشد. با این حال، در مقیاس واقعی، برای تولید یک کیلوگرم ازن (جهت تولید اکسیژن، حمل و نقل و تخریب ازن) مقدار ۱۲ الی ۱۵ کیلووات ساعت انرژی مورد نیاز است. از سوی دیگر، هزینه مواد اولیه به صورت قیمت پتاسیم هیدروکسید ۸۰۰ دلار بر تن (<https://www.alibaba.com>)، قیمت اوره ۱۵۰ دلار بر تن (<https://www.itpnews.com>) و قیمت لیگنایت ۲۳/۳ دلار در تن (<https://www.itpnews.com>) بر اساس مقدار مواد اولیه مصرفی در شرایط بهینه (۳ درصد وزنی ازن، ۱۰ درصد وزنی پتاسیم هیدروکسید و ۲۰ درصد وزنی اوره)، هزینه کل مواد اولیه ۱۳۳/۳ دلار بر تن برآورد شد. این هزینه به علاوه هزینه کل ازناسیون لیگنایت برابر با هزینه کل فرآیند نیترو-هیومیفیکاسیون خواهد بود. هزینه کل برای تولید کودهای نیترو-هیومیکی بر پایه لیگنایت توسط فرآیند اکسیداسیون ازن می‌تواند دارای ارزش رقابتی و قیمت کمتری نسبت به سایر کودهای نیتروژنی هیومیکی تجاری مانند اوره-هیومات تجاری با قیمت ۸۸۹ دلار در تن (www.huminrich.en.alibaba.com) و یا کود کند رهش اوره-هیومیک اسید با ارزش بیش از ۱۰۰۰ دلار در تن (<http://humatechina.en.alibaba.com>) باشد. از مزایای روش اکسیداسیون با ازن می‌توان به اجرای فرآیند در فاز جامد، اکسیداسیون در دما و فشار محیط،

زمان فرآیند کوتاه، نداشتن پسماند و گازهای سمی در فرآیند و تاثیرات مثبت بر خواص شیمیایی و بیولوژیکی کود نیترو-هیومیکی اشاره کرد. با افزایش بازده استخراج ترکیبات نیترو-هیومیکی تا ۷۰ درصد، بازده انرژی فرآیند نیز می‌تواند افزایش یابد. در مطالعات آینده می‌توان با طراحی سامانه‌های ازناسیون از حالت بستر ثابت به راکتور دورانی در ترکیب با اثرات مکانیکی، میزان مصرف ویژه ازن، زمان فرآیند و مقدار کاتالیست و در نتیجه هزینه فرآیند نیترو-هیومیفیکاسیون را به‌طور موثرتری کاهش داد.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش برای اولین بار، فعال‌سازی لیگنایت با استفاده از فرآیند نیترو-هیومیفیکاسیون بررسی و اثر آن بر بازده ترکیبات هیومیکی محلول در قلیا و آب و همچنین شاخص‌های هیومیفیکاسیون ارزیابی شد. نتایج نشان داد که روش اکسیداسیون ازن با موفقیت توانست شاخص‌های هیومیفیکاسیون لیگنایت را بهبود و آنها را به ترکیبات نیترو-هیومیکی با بازده انحلال‌پذیری بالا در قلیا و آب تبدیل کند. نتایج نشان داد که مقدار بازده ترکیبات هیومیکی محلول در قلیا و آب معادل ۲/۲۵ و ۲/۹۴ برابر نسبت به روش استخراج قلیایی افزایش یافت. تجزیه پیوندهای دوگانه کربن‌های آروماتیک و تبدیل مؤثر نیتروژن به فرم‌های نیتروژن آمید و آلی پیوندی در اثر اکسیداسیون ازن در فرآیند به‌خوبی توسط آنالیز عنصری CHNOS و طیف‌سنجی FT-IR به اثبات رسید. ساختار و بافت مهندسی‌شده لیگنایت فعال‌سازی شده با ازن و ترکیبات نیترو-هیومیکی با آنالیز سطح ویژه و مدل‌های آن به‌خوبی تایید شد و نتایج نشان داد که نیتروژن جذب‌شده در واکنش غنی‌سازی نیتروژن می‌تواند در واکنش اکسیداسیون ازن در ساختار لیگنایت از طریق مزوحفره‌ها جذب و سپس در ریزحفره‌ها محبوس شود

در کشاورزی و محیط زیست باشد. در آینده می توان کاربرد ترکیبات نیترو-هیومیکی جهت بررسی فعالیت بیولوژیکی و اثرات آنها بر عملکرد و صفات رشد گیاهان زراعی، بررسی و ارزیابی الگوی آزادسازی نیتروژن، سنتیک و مدل های آن در کاربردهای کشاورزی و ویژگی های جذبی برای تصفیه پساب آلوده در کاربردهای محیط زیستی را مورد مطالعه قرار داد. "هیچ گونه تعارض منافع توسط نویسندگان وجود ندارد".

و این موضوع می تواند نوع و زمان آزادسازی آنها تغییر دهد. به طور کلی می توان بیان داشت که نیترو-هیومیفیکاسیون به کمک غنی سازی نیتروژن و اکسیداسیون ازن به عنوان یک روش نوین، محیط زیست پسند و اقتصادی می تواند یک فرآیند مؤثر در تولید ترکیبات نیترو-هیومیکی برای کاربردهای تغذیه گیاه، اصلاح کننده خاک، ماده جاذب و کمپلکس کننده

REFERENCES

- An, Q., Chen, D., Chen, H., Yue, X., & Wang, L. (2022). Modification of hydro-chars by non-thermal plasma to enhance co-anaerobic digestion and degradation of sewage sludge pyrolysis oil. *Journal of Environmental Management*, 307, 114531.
- An, T., Qin, Y., Cheng, H., Wu, J., Su, W., Meng, G., Wei, H., Sun, C., Liu, Z., & Guo, X. (2022). TiO₂-WO₃ activated weathered lignite coating phosphate fertilizer to improve longitudinal migration efficiency. *Journal of Cleaner Production*, 351, 131549.
- 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.
- 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.
- 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.
- David, J., Šmejkalová, D., Hudecová, 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.
- Dobrzyńska, J., Wysokińska, A., & Olchowski, R. (2022). Raspberry stalks-derived biochar, magnetic biochar and urea modified magnetic biochar - Synthesis, characterization and application for As(V) and Cr(VI) removal from river water. *Journal of Environmental Management*, 316, 115260.
- Dong, L., & Yuan, H. (2009). Nitrogen incorporation into lignite humic acids during microbial degradation. *Geomicrobiology Journal*, 26, 484–490.
- Dong, L., Yuan, Q. & Yuan, H. (2006). Changes of chemical properties of humic acids from crude and fungal transformed lignite. *Fuel*, 85, 2402–2407.
- Doskočil, L., Burdíkova-Szewieczkova, J., Enev, V., Kalina, L., & Wasserbauer, J. (2018). Spectral characterization and comparison of humic acids isolated from some European lignites. *Fuel*, 213, 123–132.
- El-Nemr, M. A., Abdelmonem, N. M., Ismail, I. M. A., Ragab, S., & El Nemr, A. (2020). Ozone and Ammonium Hydroxide Modification of Biochar Prepared from Pisum sativum Peels Improves the Adsorption of Copper (II) from an Aqueous Medium. *Environmental Processes*, 7, 973–1007.
- 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.
- 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.

- Huang, B., Liu, G., Wang, P., Zhao, X., & Xu, H. (2019). Effect of Nitric Acid Modification on Characteristics and Adsorption Properties of Lignite. *Process*, 7(3), 167.
- 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.
- 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).
- Jing, J., Zhang, S., Yuan, L., Li, Y., Zhang, Y., Wen, Y., & Zhao, B. (2022). Humic acid complex formation with urea alters its structure and enhances biomass production in hydroponic maize. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 102, 3636-3643.
- Kharel, G., Sacko, O., Feng, X., Morris, J. R., Phillips, C. L., Trippe, K., Kumar, S., & Lee, J. W. (2019). Biochar surface oxygenation by ozonization for super high cation exchange capacity. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7, 16410–16418.
- 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.
- 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.
- Li, X., She, D., Zhao, P., Jin, H., Jia, T., Zhou, H., & Zheng, J. (2022). Facile synthesis a potential nitrogen-enriched weathered coal fertilizer: excellent slow-release performance and improving plant quality. *Waste and Biomass Valorization*. <https://doi.org/10.1007/s12649-022-01778-x>
- Lomovskiy, O. L., & 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>
- Lota, G., Krawczyk, P., Lota, K., Sierczyńska, A., Kolanowski, Ł., Baraniak, M., & Buchwald, T. (2016). The application of activated carbon modified by ozone treatment for energy storage. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 20, 2857–2864.
- Mesgaran, M.B., Madani, K., Hashemi, H., & Azadi, P. (2017). Iran's Land Suitability for Agriculture. *Scientific Reports*, 7, 7670.
- Ngiba, T. M. (2022). *Modification of lignin to produce soil conditioning materials* (M. Sc. Thesis, University of Stellenbosch, Stellenbosch).
- Nizami, A. S., Rehan, M., Waqas, M., Naqvi, M., Ouda, O. K., Shahzad, K., Miandad, R., Khan, M. Z., Syamsiro, M., Ismail, I. M. I., & Pant, D. (2017). Waste biorefineries: Enabling circular economies in developing countries. *Bioresource Technology*, 241, 1101–1117.
- 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.
- 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. (InPersian)
- Sarlaki, E., Sokhandan Toomaj, M., Sharif Paghaleh, A., Kianmehr, M. H., & Nikousefat, O. (2019). 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(5), 1111–1125. (InPersian)
- 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. (InPersian)
- Shen, Y., Lin, H., Gao, W. & Li, M. (2020). The effects of humic acid urea and polyaspartic acid urea

- on reducing nitrogen loss compared with urea. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 100(12), 4425–4432.
- 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.
- 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.
- Song, M., Wang, G., Suo, Y., Wu, Z., Zhan, H., & Liu, W. (2022). Conversion of weathered coal into high value-added humic acid by magnetically recoverable $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{LaNiO}_3$ nanocatalysts under solid-phase grinding conditions. *Catalysts*, 12(4), 392.
- 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.
- 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.
- Thorn, K. A., & Cox, L. G. (2016). Nitrosation and nitration of fulvic acid, peat and coal with nitric acid. *PLoS One*, 11(5), e0154981.