

**ПОЛУЧЕНИЕ АЗОТНО-ГУМУСОВЫХ УДОБРЕНИЙ НА ОСНОВЕ КАРБАМИДА,  
ОКИСЛЕННОГО БУРОГО УГЛЯ И ИХ ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ**

**Усанбаев Нажимуддин Халмурзаевич**

*старший научный сотрудник-соискатель, Институт общей и неорганической химии АН РУз  
100170, Узбекистан, Ташкент, ул. Мирзо Улугбека, 77-а  
E-mail: [igic@ramler.ru](mailto:igic@ramler.ru)*

**Намазов Шафоат Саттарович**

*заведующий лабораторией, профессор, Институт общей и неорганической химии АН РУз  
100170, Узбекистан, Ташкент, ул. Мирзо Улугбека, 77-а  
E-mail: [igic@ramler.ru](mailto:igic@ramler.ru)*

**Беглов Борис Михайлович**

*главный научный сотрудник, академик АН РУз, Институт общей и неорганической химии АН РУз  
100170, Узбекистан, Ташкент, ул. Мирзо Улугбека, 77-а  
E-mail: [begloff@mail.ru](mailto:begloff@mail.ru)*

**Рахматжанов Уткур Дилишод Угли**

*магистрант 2 курса, Ташкентский химико-технологический институт  
100150, Узбекистан, Ташкент, ул. Навои, 27  
E-mail: [igic@ramler.ru](mailto:igic@ramler.ru)*

**Эшимбетов Алишер Гулумбаевич**

*старший научный сотрудник, Институт химии растительных веществ АН РУз  
100170, Узбекистан, Ташкент, ул. Мирзо Улугбека, 78-а  
E-mail: [alisherg@mail.ru](mailto:alisherg@mail.ru)*

**OBTAINMENT OF NITROGEN-HUMIC FERTILIZERS BASED ON UREA, OXIDIZED BROWN  
COAL AND THEIR IR-SPECTROSCOPIC STUDY**

**Najimuddin Usanbaev**

*senior research Scientist – Applicant, Institute of general and inorganic chemistry,  
Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,  
100170, Uzbekistan, Tashkent, Mirzo Ulugbek St., 77-a*

**Shafoat Namazov**

*head of laboratory, professor, Institute of general and inorganic chemistry,  
Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,  
100170, Uzbekistan, Tashkent, Mirzo Ulugbek St., 77-a*

**Boris Beglov**

*chief research Scientist, Academician of Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,  
Institute of general and inorganic chemistry, Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,  
100170, Uzbekistan, Tashkent, Mirzo Ulugbek St., 77-a*

**Utkur Rahmanjanov**

*a 2 years master's degree student, Tashkent chemical-technological institute,  
100150, Uzbekistan, Tashkent, Navoi, 27*

**Alisher Eshimbetov**

*senior research Scientist, Institute of Plant Chemistry, Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,  
100170, Uzbekistan, Tashkent, Mirzo Ulugbek St., 78-a*

## АННОТАЦИЯ

В статье приведены результаты двухступенчатого окисления бурого угля Ангренского месторождения азотной кислотой, получения жидких и твердых азотно-гумусовых удобрений и ИК-спектроскопических исследований. Показано, что при двухступенчатом окислении бурого угля азотной кислотой основная часть органического вещества бурого угля превращается в гуминовые кислоты с выходом 91,96%. Выделенный после первой ступени окисления гумат аммония использован в качестве добавки к жидкому азотному удобрению карбамидно-аммиачной селитре (КАС). Продукты окисления после второй ступени служили в качестве исходного сырья для получения твердых азотно-гумусовых удобрений путем смешения их с карбамидом. Полученный жидкий гуматсодержащий КАС содержит азот от 15,15 до 29,42% и гумат аммония от 4,54 до 37,7%. Твердое азотно-гумусовое удобрение, полученное на основе карбамида и окисленного угля, содержит: азота – от 8,24 до 23,54%, органического вещества – от 40,32 до 67,57%, гуминовых кислот – от 20,89 до 35,01%. Сравнение ИК-спектров показывает изменения полосы исходных веществ 3448 см<sup>-1</sup>, 1678 см<sup>-1</sup>, 3348 см<sup>-1</sup>, 1464 см<sup>-1</sup> к полосам 3437 см<sup>-1</sup>, 1667 см<sup>-1</sup>, 3342 см<sup>-1</sup>, 1458 см<sup>-1</sup>, относящимся к готовому продукту. В результате ИК-спектроскопических исследований карбамида, окисленного угля и продуктов их взаимодействия выявлено, что в процессе получения азотно-гумусовых удобрений вышеуказанным способом C=O группа карбамида образует межмолекулярные Н-связи с ОН группами гуминовых кислот содержащихся в окисленном угле.

## ABSTRACT

Results of double-stage oxidation of brown coal from Angren deposit in nitric acid, obtainment of liquid and solid nitrogen-humic fertilizer IR-spectroscopic studies, have been given in this article. It has been shown that organic matter of brown coal is transferred in humic acid with yield of 91.96% based on double-stage oxidation of brown coal in nitric acid. Humate ammonium that isolated after the first oxidation process used into liquid nitrogen fertilizer called urea-ammonium nitrate (UAN) as additive. Oxidation products after the second stage oxidation applied as starting material in order to obtain solid nitrogen-humic fertilizer by mixing with urea. The liquid humate containing UAN obtained contents from 15.15 to 29.42% and ammonium humate from 4.54 to 37.7%. The solid nitrogen-humic fertilizer obtained based on urea and oxidized coal contents from 8.24 to 23.54% of nitrogen, organic matter 40,32 до 67,57% and humic acid from 20.89 to 35.01%. Match of IR-spectrum present change of 3448 cm<sup>-1</sup>, 1678 cm<sup>-1</sup>, 3348 cm<sup>-1</sup>, 1464 cm<sup>-1</sup> for 3437 cm<sup>-1</sup>, 1667 cm<sup>-1</sup>, 3342 cm<sup>-1</sup>, 1458 cm<sup>-1</sup> fringes, belonging to finished product.

The result IR-spectroscopic studies of urea, oxidized and products of their interaction there was revealed the process obtain of nitrogen-humic fertilizer above way, C=O group of urea forms intermolecular H-bonds with OH groups of humic acid which content in the oxidized coal.

**Ключевые слова:** бурый уголь, окисленный уголь, гуминовая кислота, плодородие почв, азотная кислота, карбамид, азотно-гумусовые удобрения, ИК-спектроскопическое исследование.

**Keywords:** brown coal, oxidized coal, humic acid, soil fertility, nitric acid, urea, nitrogen - humic fertilizers, IR – spectroscopic study.

Ведущая роль в повышении урожая сельскохозяйственных культур принадлежит азотным удобрениям. Это обусловлено исключительно важной ролью азота в жизни растений. Однако применяемые азотные минеральные удобрения обладают существенным недостатком: их коэффициент полезного действия не превышает 30-40%, остальная часть вымывается в подпочвенные горизонты. Низкий коэффициент полезного действия питательных веществ удобрений влечёт за собой неоправданное увеличение норм внесения удобрений. Высокие нормы внесения в почву способствует засолению почв, снижению органического вещества, гумуса, накоплению нитратов в почве и плодах, развитию эрозии, потере структуры и плодородия почв. Органоминеральные удобрения обладают более высокой агрохимической эффективностью. Особенно большой эффект от их применения наблюдается на бедных гумусом серозёмках и песчаных почвах. Гуминовые вещества, входящие в состав удобрений, способствуют лучшему усвоению растениями основных элементов питания. Они имеют в своем составе микроэлементы, физиологически- и ростактивные вещества, образуют рыхлую структуру в почве, стимулируют рост и

развитие растений. Гуминовые вещества также способны адсорбировать питательные элементы и влагу, при этом снижается возможность вымывания элементов питания в подпочвенные горизонты. Всё это позволяет значительно уменьшить норму внесения в почву питательных элементов, повысить урожайность, качество продукции и плодородие почв.

В работе [3] говорится о том, что наибольшая эффективность органических и минеральных удобрений достигается при их совместном использовании. В работах [1, 4 6] отмечается, что только органические удобрения при совместном использовании с минеральными способны обеспечить бездефицитный баланс или прирост гумуса в типичных для зон севооборотах. При высоком содержании гумуса в почве благодаря более благоприятным агрофизическим свойствам и улучшению условий развития растений отдача от минеральных удобрений возрастает в 1,5–2 раза. В полевых опытах Белорусского НИИ почвоведения и агрохимии изменение количества гумуса в дерново-подзолистой почве с 1,5 до 2,5–3% приводило к увеличению эффективности 1 кг NPK туков в 3 раза [10].

В работе [5] описан способ получения органоминеральных удобрений на основе бурого угля Алек-

сандрийского месторождения с содержанием гуминовых кислот 32% и карбамида. Получаемый продукт представляет собой сыпучий порошок, содержащий 23% азота. Скорость растворения азота в 8 раз медленнее, чем карбамида. Агрохимические испытания в полевых опытах с ячменем показывают, что органоминеральное удобрение обеспечивает не только дозированное питание растений азотом, но и оказывает стимулирующее действие на рост и развитие растений за счет сохраненной физиологической активности гуминовых кислот бурого угля. Полученное удобрение испытывалось также на овощных культурах. Использование этого удобрения привело не только к увеличению урожайности плодов томатов на 18,2 т/га, моркови на 10,0 т/га, но и к снижению в них нитратов.

Исходными материалами для получения гуминовых удобрений, стимуляторов роста растений и других продуктов, содержащих гуминовые вещества, являются навоз, торф, окисленный в природных условиях уголь и другие органические вещества гумусовой природы. В Узбекистане ресурсы навоза невелики. Торфа нет. В наших условиях сырьём для производства ОМУ могут служить бурые угли Ангреновского месторождения. Годовой объём добычи угля составляет на сегодняшний день более 3 млн тонн, а в 2017 г. планируется его довести до 11,5 млн тонн [2].

На уголь как на сырьевой источник получения органических и органоминеральных удобрений исследователи обратили внимание давно [7, 8]. Оказалось, что не каждый уголь подходит для этой цели, а только так называемый выветрелый уголь, то есть окисленный в природных условиях, с содержанием гуминовых кислот выше 45% [9]. А угли с содержанием гуминовых кислот до 20% необходимо окислять с целью получения концентрированных удобрений.

Ангреновский бурый уголь марки БОМСШ (бурый, орех, мелкий, семечка, штыб) содержит всего 4–5% гуминовых кислот на органическую массу. Отсюда вытекает задача нахождения подходящего окислителя угля и оптимальных условий окисления для того, чтобы получить уголь с высоким содержанием гуминовых кислот. Для исследования выбрали самый доступный и эффективный окислитель – азотную кислоту. Она производится на трёх наших азотных заводах.

В работе [8] нами изучен процесс окисления бурого угля Ангреновского месторождения азотной кислотой в зависимости от различных параметров в широких пределах. Процесс окисления угля проводился при концентрации азотной кислоты от 10 до 40%, температуре от 30 до 60°C, продолжительностью от 30 до 120 мин и в весовом соотношении органической части угля к моногидрату азотной кислоты от 1:0.4 до 1:2. При оптимальных условиях степень окисления угля составила 65,5%. В полученном продукте окисления содержится 57,2% гуминовых кислот, 9,7% водорастворимых органических кислот, 34,4% остаточного угля на органическую массу угля. Дальнейшее повышение нормы концентрации азотной кислоты,

температуры и времени процесса не приводило к увеличению выхода гуминовых кислот. Причина этого – образовавшиеся гуминовые кислоты закрывают поверхность частицы угля и не пропускают азотную кислоту для взаимодействия с углем, так как гуминовые кислоты являются кислотостойкими веществами. При таких условиях повышение концентрации азотной кислоты или температуры приводит к окислению гуминовых кислот и угля до диоксида углерода и увеличению потери оксидов азота.

Необходимо отметить, что при получении гуминовых продуктов на основе угля основной целью окисления любым окислителем является повышение выхода гуминовых кислот, т. е. более полное превращение органической части угля в гуминовые кислоты.

Поэтому в работе [9] нами изучен процесс ступенчатого окисления угля азотной кислотой. Показано, что при двухступенчатом окислении угля азотной кислотой основная часть органического вещества угля превращается в гуминовые кислоты с образованием некоторого количества низкомолекулярных органических кислот. Общий выход гуминовых кислот от исходной органической массы угля составляет 91,96%, кроме этого образуется 15,3% водорастворимых органических веществ. На основе продуктов ступенчатого окисления показана возможность получения жидкого и твердого азотногумусовых удобрений. Выделенный после первой ступени окисления гумат аммония использован в качестве добавки к жидкому азотному удобрению карбамидно-аммиачной селитре (КАС). Продукты окисления после второй ступени служили в качестве исходного сырья для получения твердых азотногумусовых удобрений путем смешения их с карбамидом. Полученный жидкий гуматсодержащий КАС содержит азот от 15,15 до 29,42% и гумат аммония от 4,54 до 37,7%. Твердое азотногумусовое удобрение, полученное на основе карбамида и окисленного угля, содержит от 8,24 до 23,54% азота, от 40,32 до 67,57% органического вещества, от 20,89 до 35,01% гуминовых кислот.

Необходимо отметить, что по химической структуре гуминовые кислоты представляют собой высокомолекулярные конденсированные органические соединения, в которых установлено наличие фенольных гидроксильных карбоксильных, карбонильных, ацетильных и других активных групп. Наличием реакционноспособных функциональных групп обусловлена способность гуминовых кислот образовывать соединения с другими веществами.

В данной работе нами проведены ИК-спектроскопические исследования исходного карбамида, окисленного угля и азотногумусового удобрения, полученного на основе карбамида и окисленного угля. Образец исходного окисленного угля получили следующим образом. После окисления угля раствором азотной кислоты в оптимальных условиях его разделяли на жидкую и твердую фазы. Твердую фазу промывали водой до нейтральной реакции, затем сушили при температуре 80°C до постоянной массы. При приготовлении образца азотногумусового удобрения после промывки окисленного угля, не проводя

сушку, к окисленному углю добавляли карбамид, перемешивали до однородной массы. За счет растворения карбамида масса стала текучей, затем её аммонизировали аммиаком до pH 5,3–5,6 и сушили. Полученные образцы имели следующие составы. Окисленный уголь (вес. %): зола 17,91; органика 82,08; гуминовые кислоты 62,42. Карбамид производства АО «Махам-Чирчик» (вес. %): влага 0,15; общий азот 46,2; биурет 0,91. Азотногумусовое удобрение (вес. %): общий азот 23,68; гуминовые кислоты 30,90; общая органика 40,63.

ИК-спектры исследованных соединений в таблетках с KBr записаны (область 4000–400 см<sup>-1</sup>) на ИК-спектрометре Фурье System 2000 фирмы Perkin-Elmer. Полученные результаты приведены на рисунках 1–3. Известно, что в ИК-спектрах карбамида в интервале 3100–3500 см<sup>-1</sup> наблюдается полоса, образованная в результате симметричного и ассиметричного валентного колебания (NH<sub>2</sub>) амидных групп. Полосы 1678 см<sup>-1</sup> и 1622 см<sup>-1</sup> относятся к C=O валентным и NH<sub>2</sub> деформационным колебаниям соответственно. Полоса 1622 см<sup>-1</sup> относится к колебаниям

связей N-C. В ИК-спектрах окисленного угля наблюдаются полосы, относящиеся группам OH (1622 см<sup>-1</sup>), C-H (2924 см<sup>-1</sup>, 2853 см<sup>-1</sup>) и C=O (1709 см<sup>-1</sup>). При сравнении ИК-спектров исходных веществ и продуктов можно увидеть, что ИК-спектры продукта похожи на ИК-спектры карбамида, т. е. в готовом продукте не наблюдаются полосы, относящиеся к гуминовым кислотам, или в продукте доля гуминовых кислот меньше, чем карбамида. Однако в результате сравнения ИК-спектров исходного карбамида и готового продукта можно увидеть, что в ИК-спектрах готового продукта полосы сдвинуты в низкочастотную область. Например, полосы исходных веществ 3448 см<sup>-1</sup> и 1678 см<sup>-1</sup> изменились на 3437 см<sup>-1</sup> и 1667 см<sup>-1</sup>, т. е. сдвинуты на 10 см<sup>-1</sup> в область низких частот, также полосы в интервале 3348 см<sup>-1</sup> и 1464 см<sup>-1</sup> изменились на 3342 см<sup>-1</sup> и 1458 см<sup>-1</sup>, т. е. сдвинуты на 5 см<sup>-1</sup>. Эти результаты нам дают возможность сделать вывод о том, что C=O группы карбамида образовали межмолекулярные H-связи с OH группами гуминовых кислот.

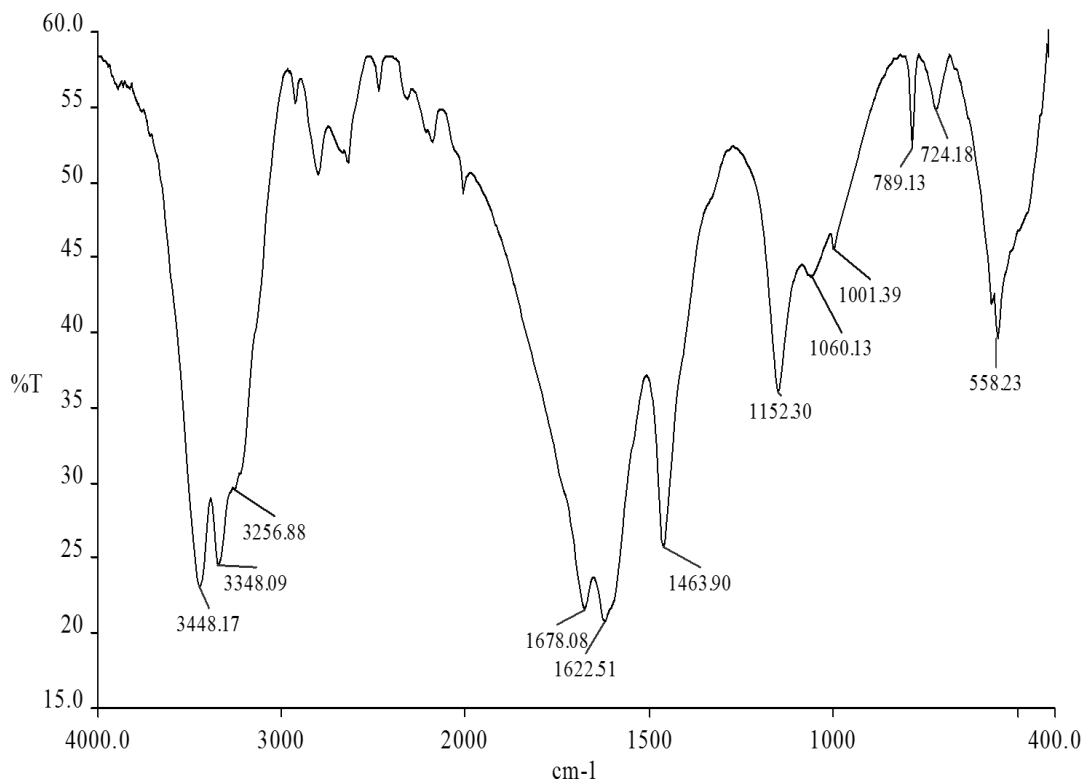
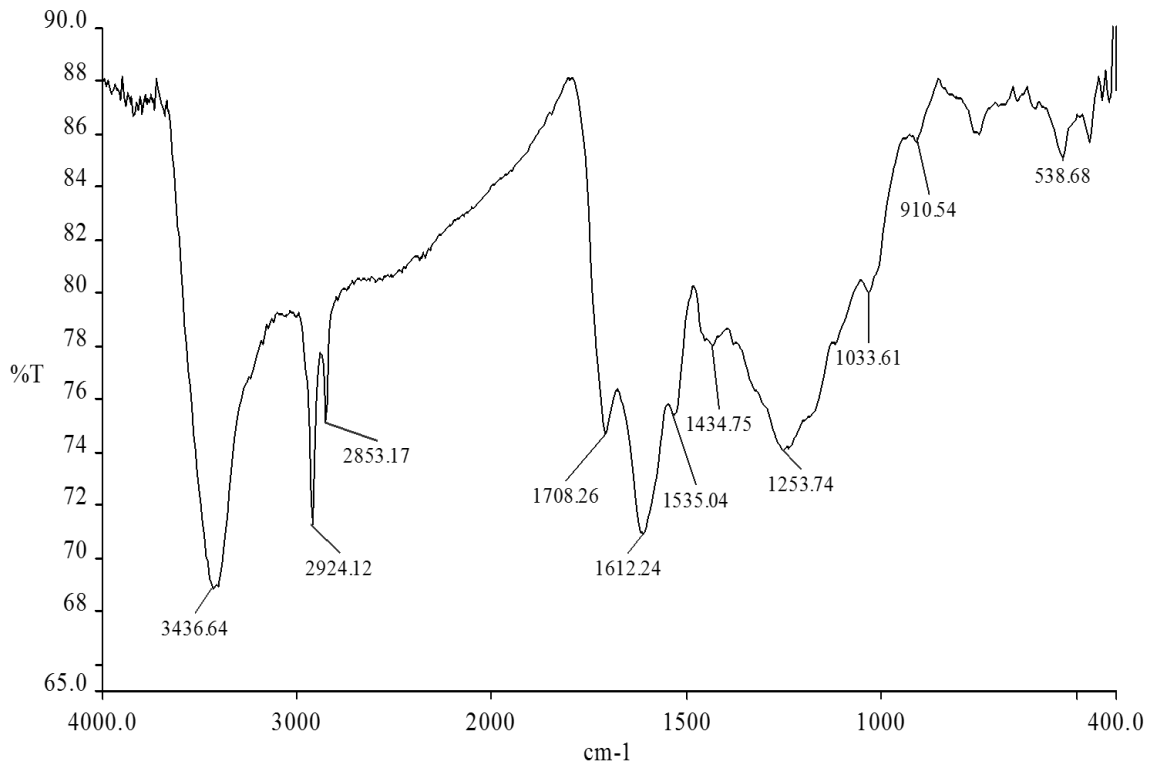
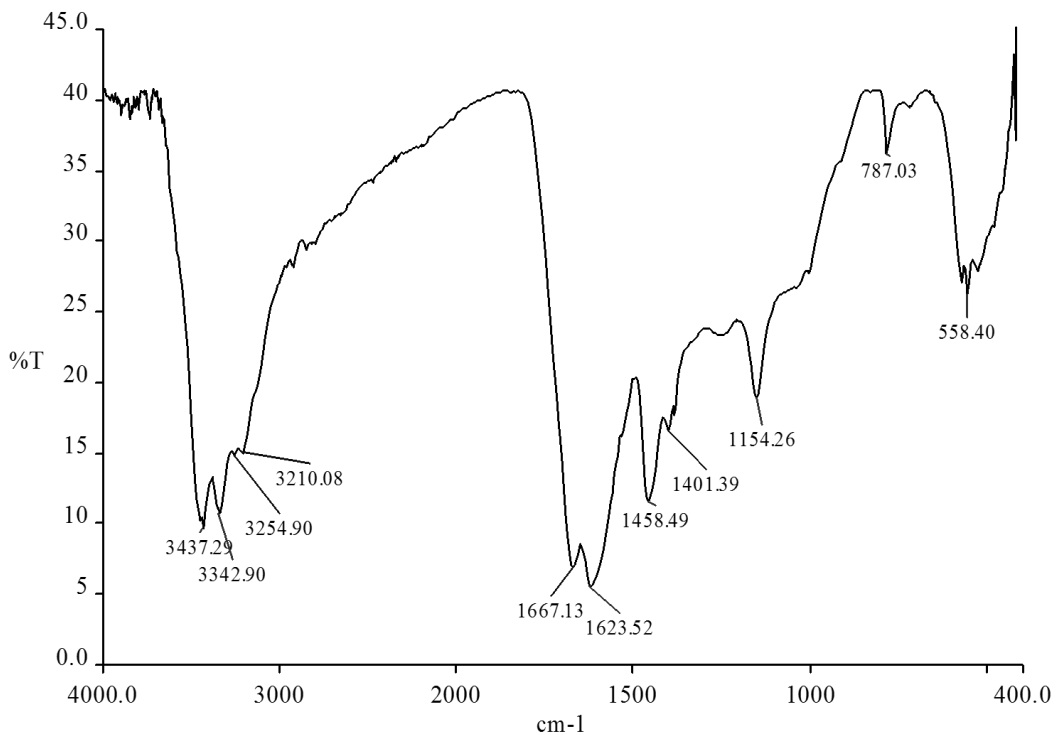


Рисунок 1. ИК-спектр карбамида



**Рисунок 2. ИК-спектр окисленного угля**



**Рисунок 3. ИК-спектр азотно-гумусового удобрения**

Таким образом, на основании проведенных ИК-спектроскопических исследований можно сделать определенные заключения, что в процессе получения азотно-гумусовых удобрений на основе карбамида и окисленного угля происходит взаимодействие между гуминовыми кислотами и карбамидом, в результате

которого образуются комплексные соединения, применение которых в сельскохозяйственном производстве безусловно повышает урожайность сельскохозяйственных культур, плодородие почв и качество продукции.

**Список литературы:**

1. Бобоходжаев И. Гумус и плодородие почвы // Сельское хозяйство Узбекистана. – 1992. – № 8–9. – Стр. 15–16.
2. Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения. Часть 1. – Харьков: Изд-во Харьковского ун-та, 1957. 376 с.
3. Еськов А.И., Новиков М.Н. Проблемы производства и использования органических удобрений // Агрохимический вестник. – 1998, № 4. – С. 29–32.
4. Жуков А.И. Состояние баланса гумуса в почвах СССР и потребность в органических удобрениях // Труды Всес. НИИ сельскохозяйственной микробиологии. – Л. Том 58, 1988. С. 12–20.
5. Забрамный Д.Т., Таджиев А.Т., Софиев И.С., Черный В.В. Применение углей и гидролизного лигнина для производства гуминовых удобрений и продуктов, понижающих вязкость растворов при бурении / Гуминовые и полимерные препараты в сельском хозяйстве. – Ташкент, 1961. – С. 25–38.
6. Патент № 2044720 Россия. Кл. СО5F11/02. Способ получения органоминерального удобрения // В.В.Денисов, К.Е. Ковалев, Л.М. Крыпина, С.М.Крыпина. – от 27.09.1995.
7. Покуль Т.В., Ларина В.А. Сырьевые источники Иркутской области для производства углегуминовых удобрений и стимуляторов роста растений / Химия и переработка твердого топлива. – Иркутск, 1973. – С. 3–14.
8. Усанбаев Н.Х., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. Окисление бурого угля Ангренского месторождения азотной кислотой // Химическая промышленность (Санкт-Петербург). – 2006. Т. 83. № 2. – С. 55–61.
9. Усанбаев Н.Х., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. Исследование процессов ступенчатого окисления бурого угля Ангренского месторождения азотной кислотой и получения жидких и твердых органоминеральных удобрений // Химическая промышленность (Санкт-Петербург). – 2014. Т.91. № 4. – С. 180–185
10. Хурсанов Х.П., Гимранов Р.Ж. Перспективный инвестиционный проект модернизации, технического и технологического перевооружения разреза «Ангренский» // Материалы международной науч.-техн. конф. «Современные техника и технологии горно-металлургической отрасли и пути их развития». Навои, 12–14 мая 2010. – С. 23–24.

**References:**

1. Bobokhodjaev I. Humus and soil fertility. *Sel'skoe khoziaistvo Uzbekistana* [Uzbek agriculture]. 1992. No. 8–9, pp. 15–16. (In Russian).
2. Humic fertilizer. Theory and application. Section 1. Kharkov, Izd-vo Khar'kovskogo un-ta Publ. 1957. 376 p. (In Russian).
3. Eskov A.I., Novikov M.N. Problems of organic fertilizer production and application. *Agrokhimicheskii vestnik* [Agrochemical bulletin]. 1998. No. 4. pp. 29–32. (In Russian).
4. Zhukov A.I. Condition of humus balance in soils of USSR and demand for organic fertilizer. *Trudy Vses. NII sel'skokhoziaistvennoi mikrobiologii* [Proceeding all-USSR SSI of agriculture microbiology]. Leningrad., Vol. 58. 1988. pp. 12–20. (In Russian).
5. Zabramniy D.T., Tajiev A.T., Sofiev I.S., Cherniy V.V. Application of coal and hydrolytic lignin for humic fertilizer and products which reduce viscosity of solution during drilling. *Guminovye i polimernye preparaty v sel'skom khoziaistve* [Humic and polymeric preparation in agriculture]. Tashkent, 1961. pp. 25–38. (In Russian).
6. Denisov V.V., Kovalev K.E., Krypina L.M., Krypina S.M. Patent no 2044720 Cl. CO5F11/02. Method for organic mineral fertilizer obtain. 27.09.1995. (In Russian).
7. Pokul T.V., Larina V.A. Source of raw materials of Irkutsk region for coal-humic fertilizer and plant growth stimulant production. *Khimiia i pererabotka tverdogo topliva* [Chemistry and processing solid fuel]. Irkutsk. 1973. pp. 3–14. (In Russian).
8. Usanbaev N.H., Namazov Sh.S., Beglov B.M. Coal oxidation from Angren deposit in nitric acid. *Khimicheskaiia promyshlennost'* [Chemical Industry]. St. Petersburg. 2006, Vol.83. no 2. pp. 55–61. (In Russian).
9. Usanbaev N.H., Namazov Sh.S., Beglov B.M. Investigation of stepped coal oxidation from Angren deposit in nitric acid and production of liquid and solid organic-mineral fertilizer. *Khimicheskaiia promyshlennost'* [Chemical Industry]. 2014, Vol.91. no 4. pp. 180–185. (In Russian).
10. Hursanov H.P., Gimranov R.J. Perspective and investment project of modernization, technical and technological rearmament of Angren cross-section. Material of international scientific-technical conference. «Sovremennye tekhnika i tekhnologii gorno-metallurgicheskoi otrasli i puti ikh razvitiia» [«Modern technics and technologies of mining and smelting field and way of their progress»]. Navoi, 12–14 May 2010. pp. 23–24. (In Russian).