

## Карабугаз и химическая промышленность<sup>1</sup>

Трудами экспедиций 1897 г. и 1909 г. установлено, что на Карабугазе встречается почти химически чистая десятиводная глауберова соль (мирабилит) и что минимальный летний запас ее, выбрасываемый в холодное время морем, равен 150.000.000 тонн, т.е., что запас этот совершенно неисчерпаем. Таким образом, не подлежит сомнению, что мы в состоянии покрыть мировую потребность в глауберовой соли, как в материале для добывания соды, если считать мировое ее производство в 2 млн. тонн, на что необходимо 6 млн. тонн глауберовой соли; при этом понятно, что мы с избытком покрываем и собственную потребность в мирабилите для нашего содового производства в 85 тыс. тонн, на что необходимо около 250 тыс. тонн глауберовой соли, и для целей стеклоделия такое же количество.

До войны труды названных двух экспедиций оставались без внимания, и мы не только не пользовались нашим мирабилитом для каких-либо промышленных целей, но еще ввозили из-за границы искусственный сульфат, добываемый из поваренной соли и серной кислоты, как это видно из следующих данных<sup>2</sup> А. А. Лебединцева, которому принадлежат и приведенные выше цифры для производства леблановской соды:

1896 г.	1897 г.	1910 г.	1912 г.	Средняя цена
3,5 тыс. тонн	3,6 тыс. тонн	1,7 тыс. тонн	3,2 тыс. тонн	30 руб. за тонну

Иначе посмотрели на это замечательное по качеству и количеству природное богатство наше иностранцы: как только на Международном конгрессе геологов в С.-Петербурге (1897 г.) им стало ясно значение нашего мирабилита для мировой химической промышленности, группа англичан, французов и бельгийцев, при участии Лебединцева, Баранова, Гильда и других технологов, решила учредить синдикат для выработки содовых и других продуктов из карабугазского мирабилита, и только отказ Комитета министров в выдаче монополии на эксплуатацию помешал осуществлению задуманного иностранцами дела.

Но и после войны проблема Карабугаза медленно приближается к своему решению, и даже в 1922 г. проф. А. А. Яковкин указывает на глауберовую соль, как на „дешевый материал, не находящий почти

<sup>1</sup> Автореферат доклада в Осоевпиахиме 25/V 1928, составленный по предложению редакции.

<sup>2</sup> „Карабугаз и его промышленное значение“ (монография Н. И. Андрусова, Н. С. Курнакова и др. Изд. Комитета по изуч. естеств. произв. сил СССР при Академии Наук), стр. 62.

никакого применения".<sup>1</sup> И даже сейчас, по крайней мере, поскольку это видно из литературы по 1 января с. г., не приходится говорить о сколько-нибудь значительной промышленной переработке глауберовой соли на ценные продукты. Так, по данным Комиссии по изучению естественных производительных сил СССР,<sup>2</sup> за 1925/26 г. только рассчитано на добычу 3.280 тонн мирабилита, увеличивая постепенно добычу до 120.000 тонн в 1930/31 г., что соответствует 48.000 тонн безводного сульфата (тенардита).

Все исследователи Карабугаза единодушно сходятся на том, что здесь имеются налицо все благоприятные для заводской промышленности природные условия. Так, например, Лебединцев (1897 г.) характеризует Карабугазский залив, как „единственный в своем роде по размеру и в то же время судоходный бассейн с благоприятным для якорных установок грунтом, без всяких подводных камней и рифов, с небольшой глубиной и волной, соединенный к тому же проливом непосредственно с морем, а следовательно, и с промышленными центрами“. Н. И. Подкопаев, руководитель экспедиции 1909 г., обращает внимание на „великолепный естественный мол, образуемый каменной грядой, почти параллельно берегу, около 200 саж. длиной“. Один из наших лучших технологов, П. П. Федотьев,<sup>3</sup> придает удобству положения Карабугаза в отношении транспорта особенное значение.

Близость Баку, а следовательно, и наличие дешевой нефти, наличие залежей каменного угля и известняка поблизости а также и безводной глауберовой соли (тенардита), на которые указывает Подкопаев,<sup>4</sup> все это, конечно, факторы, обеспечивающие успех будущей химической промышленности Карабугаза, так же, как и найденные поблизости пресные колодцы с хорошей питьевой водой.

Наконец, надо полагать, что климатические условия Карабугаза не могут служить серьезным препятствием к основанию и развитию здесь крупной химической промышленности. Мы видим, что в Чили, в совершенно безводной пустыне Атакама, еще и теперь работает около 75 заводов селитры вместо прежних 150, и что именно в самое последнее время там стали разрабатываться, на ряду с селитрой (и иодом), и другие минеральные богатства пустыни, как например, местная инфузурная земля (трепел) идет на выработку динамита, для чего одна северо-американская фирма посреди пустыни построила динамитный завод. Наконец, для разработки найденной здесь 2,5-процентной медной руды другой северо-американской фирмой здесь выстроен величайший в мире медеплавильный завод. А между тем, вот в каких красках профессор Кильского университета Ветцель<sup>5</sup> рисует природные условия этой пустыни (1925 г.): „В этой высокой, отравленной и сожженной тропическим солнцем местности даже бактерии гниения не могут развивать какой-либо деятельности“, в виду чего трупы животных быстро высыхают и превращаются в мумии. Даже на морском берегу, в гавани

<sup>1</sup> „Карабугаз и его промышленное значение“, стр. 65.

<sup>2</sup> „Нерудные ископаемые“ (Словарь, изд. КЕПС при Академии наук), т. I, стр. 279 (1926)

<sup>3</sup> Там же, стр. 108.

<sup>4</sup> Там же, стр. 46, 47.

<sup>5</sup> „Zeitschrift für angewandte Chemie“, 192, стр. 303—309.

Токопилла, нельзя встретить какого-либо растения. Бен (1848 г.) пишет, что вследствие сильных испарений, значительно превышающих естественное выпотевание, организм начинает выделять мало мочи, и сама моча принимает бурю окраску; в губах, носу, кончиках пальцев и корнях ногтей появляется боль. По Дарвину (1842 г.) здесь бывает один дождь в три дня, а по новейшим данным — три дождя в год против 55 дождливых дней в году на Карабугазе.

Мы потому несколько подробнее коснулись природных условий пустыни Атакама, что хотели на конкретном примере показать, что в своем стремлении к использованию природных богатств человек не останавливается перед самыми сильными препятствиями. На Карабугазе этих препятствий, к счастью, нет, и мы не сомневаемся в том, что при дружном содействии представителей науки и техники мы в самом скором времени на самом Карабугазе сможем основать ряд заводов для широкого использования наших природных запасов глауберовой соли (мирабилита и тенардита), равных которым как по количеству, так и по качеству, как уже сказано, нет в мире.

Впрочем по новейшим сведениям („Изв. ВЦИК“, от 9/1 1927, № 7) обследование Карабугаза с целью использования его природных богатств окончено, при чем выяснено, что пролив, соединяющий Каспий с Карабугазом, сможет питать электростанцию мощностью в 3000 лощ. сил и добывание высокосортного сульфата может быть доведено до 166,7 тыс. тонн в год.

После этого краткого вступления мы можем приступить к описанию методов выработки ценных продуктов из глауберовой соли, — методов, испытанных частью нами обоими, частью одним из нас (Ракузиным), и бывших предметом наших сообщений в заседании Осоавиахима 25/V 1928 года.

Добывание соды и ее продуктов из природной глауберовой соли мокрым путем с одновременным использованием кристаллизационной воды для технических и сельскохозяйственных целей.

Природная глауберовая соль, как известно, содержит 56% „кристаллизационной воды“, т.е. воды, с удалением которой она теряет свою кристаллическую форму. При устройстве завода в Баку или другом месте приходится, таким образом, перевозить на завод громадные количества воды, в виду чего все внимание химиков и технологов сосредоточено на проблеме обезвоживания мирабилита дешевым путем. Мы подошли к этому вопросу с другой точки зрения.<sup>1</sup> Прежде всего, обезвоживание мирабилита становится излишним при добытии соды мокрым путем, как например, по методу Сольвея или по баритовому методу, о котором сейчас будет речь. Затем мы задали себе вопрос, не является ли целесообразным использовать столь громадные количества воды, как высокую ценность в пустыне Карабугаза, т.е. имеем ли мы вообще право при обезвоживании мирабилита пускать столь ценный „отброс“, как вода, на воздух.

Исходя из этих соображений, мы и предлагаем добывать каустическую соду из мирабилита с помощью дешевого в настоящее время восьми-

<sup>1</sup> По этому поводу нами было сделано 17/II 1927 г. сообщение в Моск. общ. испыт. природы при И МГУ.

водного едкого бария. При смешении водных растворов обоих веществ, при температуре кипения воды, из двух дешевых материалов, мирабилита и едкого бария, мы получаем два продукта высокой ценности, а именно: в растворе каустическую соду, а в осадке, который легко отфильтровать сернокислый барий; последний может быть «регенерирован» или на едкий барий, снова идущий в работу или же применен, как лучшая белая краска, блан-фикс, или же, наконец, переработан на литопон, как это видно из прилагаемой схемы производства.

Описанный способ работы не нов: им пробовали пользоваться, главным образом, в Англии, во второй половине прошлого века, но «регенерирование» едкого бария было тогда связано с непреодолимыми трудностями, в виду чего способ, несмотря на его бесспорные преимущества перед способом Леблана, был оставлен. Однако, знаменитый германский химик, Август-Вильгельм Гофман (1863 г.), живший тогда в Англии, восторженно призывал грядущих химиков к дальнейшей разработке этого метода, ибо, говорил он: «Содовая промышленность была бы революционизирована, если бы удалось найти дешевый способ добытия едкого бария». Момент, о котором мечтал А. В. Гофман, давно настал: дешевых способов добытия едкого бария сейчас имеется много. Кому же произвести эту революцию мировой химической промышленности, если не нам, имеющим в своем распоряжении неисчерпаемые запасы чистейшего мирабилита и залежи барита (тяжелого шпата) в Грузии и ряде других мест; а про наличие удобных для заводской работы условий на самом Карабугазе речь была выше. Наконец, мы хотели бы здесь заметить, что на Карабугазе, как части столь богатого нефтерождениями Каспийского моря, пробные бурения на нефть могли бы увенчаться успехом.

Полученный описанным способом раствор едкого натрия может быть применен или как таковой для нужд нефтяного производства, или же переработан на твердую («баранную») щелочь.

При отсутствии воды, необходимой для целей производства, такая вода может быть добыта путем обезвоживания, которое может быть произведено с ничтожными затратами с помощью «мятого пара» (отработанного), т.е. при температуре не выше 100°. Эта вода представляет собой не только растворитель идеальной химической чистоты, который даст и содовые продукты вполне чистые, так как и мирабилит химически чист, но и очень пригодную воду для питания паровых котлов, так как возможность накопления «котельной накипи» в данном случае совершенно исключена. Наконец, ясно, что этой же водой, в случае надобности, можно пользоваться и для целей орошения местности.

Работая мокрым путем, мы, конечно, получаем «бесплатную» щелочь, из которой можем пропусканием углекислоты добывать более дешевую соду. Существующая на мировом рынке дифференциация цен на химические продукты не может иметь места внутри производящей эти продукты страны и, в частности, внутри СССР: внутри нашей страны произойдет полное обезличение содовых продуктов в смысле рыночных цен, в чем и заключается предсказанное А. В. Гофманом революционизирование содовой промышленности.

Способы получения остальных содовых продуктов указаны в прилагаемой схеме (стр. 236—237) и несколько подробнее будут описаны ниже.

Выше была указана несомненная выгода предлагаемого способа, осуществляемого при работе с продажной глауберовой солью. Не подлежит сомнению, что прибыльность производства будет еще больше при работе с природным мирабилитом, себестоимость которого на месте может быть только немногим больше, чем стоимость навозки и доставки его за завод, каковую Яковкин в 1922 г. исчислял в 1 копейку золотом на пуд безводной соли (или около 0,4 к. глауберовой соли), т.е. около 60 коп. (24 к.) на тонну.<sup>1</sup> Как видно из данных КЕПС (1926 г.), калькуляция рыночной цены мирабилита пока возможна только ориентировочная, так как это был первый эксплуатационный год, и весь процесс еще не закончен; поэтому мы оперировали с оптовыми ценами (за центнер) фирмы Мерк в Дармштадте за декабрь 1925 г. и при цене кристаллической глауберовой соли в 120 марок за тонну, производство оказывается рентабельным, что легко подтвердить расчетом из следующих цен на сырые материалы и полученные продукты:

Материалы		Продукты	
Глауб. соль, крист.	120 мар. за тонну	Кауст. сода (93—95%)	650 мар. за тонну
Едкий барий	350 " " "	Сернокислый барий	600 " " "

Ясно, что цена природного мирабилита на Карабугазе должна быть несравненно ниже 120 мар. за тонну и что прибыль, даже при самых невыгодных, примитивных и т. д. условиях работы, не подлежит сомнению. Впрочем, это подтверждается следующими данными КЕПС: <sup>2</sup> стекольный завод «Дагогни» вырабатывает кристаллическую глауберовую соль кустарным способом, и то она ему обходится лишь в 13 р. 20 коп. за тонну, тогда как цена ее на 9/V 1928 г. была в Лондоне 2 ф. ст. 10 шилл. за тонну.

В заключение считаем нужным указать, что в данном случае ползаводские опыты являются излишними, так как получение каустической соды из сульфата («каустифицирование» его) давно испытано в заводском масштабе, а ряд дешевых способов добытия, а следовательно, и регенерирования едкого бария следует считать общезвестными.

Упрощенные методы обезвоживания глауберовой соли и соды. До сих пор полагают, что только выработка дешевого метода обезвоживания мирабилита решает вопрос об использовании этого минерала, имеющего для нас столь громадное значение. Но и за границей держатся того же взгляда, и разными изобретателями предложены не лишние остроумия методы обезвоживания, при чем еще не на все методы выданы патенты. В СССР в числе химиков, интересовавшихся проблемой обезвоживания буры, соды, глауберовой соли и т. д., был М. А. Ракузин, работавший частью сам, частью совместно с его сотрудниками, А. Н. Несмеяновым и Д. А. Бродским. Десятиводная бора, по наблюдениям Ракузина и Несмеянова, <sup>3</sup> уже при температуре около 200° превращается в одноводную (моногидрат буры), а при температуре около 100°, т.е. при нагревании «мятым паром», она превращается в пятиводную (пентагидрат), т.е. ювелирную бору («Vorag en croûte») французов,

<sup>1</sup> «Карабугаз», стр. 69.

<sup>2</sup> «Нерудные ископаемые», т. I, стр. 279.

<sup>3</sup> Сообщения о научно-технической работе в республике. 1924 г., вып. XII, стр. 52—54.

как это показали Ракузин и Бродский,<sup>1</sup> которые решили произвести аналогичные опыты между прочим и на столь важных для химической промышленности кристаллических солях, как сода и глауберова соль. Опыт показал, что и сода, и глауберова соль при нагревании не выше 100°C в кратчайший срок вполне обезвоживаются. Промышленное значение этих опытов ясно: процесс обезвоживания производится в обоих случаях с ничтожными расходами на измельчение и т. д., тогда как до сих пор всюду сода и глауберова соль в безводном виде готовятся кальцинированием при высоких температурах (отсюда и рыночное название „кальцинированная“) с большой затратой топлива, при чем аппараты, в которых это производится, быстро изнашиваются.

Насколько расходы по кальцинированию до сих пор велики, видно хотя бы из следующего сопоставления цен Мерка в Дармштадте за центнер в декабре 1925 г.

Глауб. соль двойной очистки, кристаллическая. . . % к м.	12.50
„ „ „ „ кальцинированная. . . % к „	35.—
Сода двойной очистки, кристаллическая . . . % к „	14.—
„ „ „ „ кальцинированная . . . % к „	52.—

Таким образом, мы видим, что в будущем процесс „кальцинирования“ можно совершать не прокаливанием, а „мятым паром“, и полученные „кальцинированные“ продукты вполне безводны. Если бы у нас в СССР случайно нашлась старая установка для производства соды по Леблану (новые вряд ли легко достать), то у нас вполне возможно возродить способ Леблана с большей выгодой, ибо при наличии в СССР дешевого природного сульфата, где есть залежи мирабилита и тенардита, способ Леблана вообще выгодно может конкурировать с методом Сольвея, конечно, при условии утилизации отбросов. Но раз отпадает связанный с громадным расходом топлива процесс кальцинирования, то работа по Леблану у нас становится еще выгоднее, и ниже мы увидим, что этим выгода не исчерпывается.

В 1917 году А. А. Яковкин и Ю. А. Грожан получили от министерства финансов премию за способ обезвоживания глауберовой соли парами горячего спирта. Интерес к этой работе побудил Ракузина проверить эту работу на холодном спирте крепостью 95%. Опыт превзошел всякие ожидания: оказывается, что при суточном настаивании цельных кристаллов глауберовой соли со спиртом при комнатной температуре происходит полное обезвоживание, в результате чего получается порошок, не нуждающийся ни в каком измельчении. Слитая с порошка жидкость представляет водный спирт.

Таким образом, удается без затраты топлива обезвожить глауберовую соль. Понятно, что отгонкой спирта, от полученного разбавленного раствора его, в ректификационном аппарате можно спирт „регенерировать“, чтобы снова пустить его в работу. Что же касается ничтожных количеств спирта, оставшихся в порошке, то их легко удалить с помощью парового змеевика.

<sup>1</sup> Журнал „Хим. Пром.“, т. II, 1925, стр. 237—240, „Zeitschrift für angewandte Chemie“, 1926 г., стр. 1345—1348; 1927 г., стр. 110—115; 836—840.

А. А. Яковкин (1922 г.) исчисляет стоимость обезвоживания парами спирта по его способу в 6 руб. золотом с тонны, к чему прибавляет примерно 60 коп. за доставку на завод; при этом расход нефти равен 1 весовой части на 18 частей глауберовой соли. Ясно, что при холодном спирте стоимость обезвоживания должна быть значительно меньше. В заключение следует сказать, что способ Яковкина и Грожана не получил практического осуществления.

Наконец, интересно отметить, что холодным спиртом не удалось обезвожить ни буры, ни соды.

Так же, как пары спирта, по наблюдениям Яковкина и Грожана, действуют и пары древесного спирта и пары аммиака, что также указано в их патенте. Ясно, что так же должен действовать и всякий другой индифферентный пар или газ, например, воздух. Опыт подтвердил и это теоретическое предположение: оказывается, что струя воздуха в короткий срок 8 часов вполне обезвоживает цельные кристаллы глауберовой соли при комнатной температуре.

Остается сказать, что нам удалось обезвожить глауберовую соль также и древесным спиртом на холоду. Кроме очевидной выгоды и еще большей дешевизны этого способа, исключается всякая возможность злоупотребления спиртом, как напитком, что было одной из причин, помешавших практическому осуществлению метода Яковкина и Грожана.

Таким образом, нам удалось выработать три холодных метода „кальцинирования“ глауберовой соли. При дешевизне последней у нас и при тех значительных разнице между ценой кристаллической и кальцинированной глауберовой соли, о которых речь была выше, о сравнительной и абсолютной стоимости предложенных способов обезвоживания распространяться не приходится.

Отношение кристаллической соды к струе холодного воздуха представляет высокий теоретический, но еще более важный практический интерес. Опыт показал, что сода отдает струе холодного воздуха не все 10 молекул воды, как это делает глауберова соль, а только 9 молекул. Получаемый в результате „моногидрат“ (одноводная сода) представляет собой излюбленный продукт рынков Англии и Америки, так называемый „Crystal carbonate“, расцениваемый значительно дороже кальцинированной (вполне обезвоженной) соды; в декабре 1925 г. его цена была 63 мар. за центнер в Дармштадте против 14 мар. за исходную кристаллическую соду. Так велика в данном случае прибыль, достигнутая одной продувкой соды воздухом при обыкновенной температуре.

Понятно, что с помощью „мятого пара“ можно удалить из „моногидрата“ и последнюю (10) молекулу воды, чтобы получить „кальцинированную“ соду. Но так как последняя дешевле моногидрата, то ясно, что и нам придется ввести производство моногидрата соды, на который имеется такой спрос. Здесь полезно отметить, что моногидрат соды в спросе и в Германии, где он продается под названием „Soda Monohydrat“.

Вот в кратких чертах все, чего нам удалось достигнуть в области обезвоживания кристаллических солей вообще и глауберовой соли в частности. Мы видели, что для целей содового производства можно обойтись и без обезвоживания. Последнее неизбежно только в том слу-

чае, когда кристаллизационная вода нужна для целей производства и т. д. (см. схему), а главным образом, для приготовления сульфата (кальцинированная глауберова соль), для нужд стеклоизделия, производства ультрамарина.

„Нет ничего практичнее, чем теория“, — сказал когда-то Больцман. Вот почему полезно объяснить описанные здесь столь замечательные явления обезвоживания при обыкновенной температуре — процесс, на осуществление которого всюду до сих пор тратятся громадные количества топлива. Объяснение мы нашли только после трех лет работы, но зато оно очень простое: из 9 исследованных нами кристаллических солей только сода и глауберова соль обнаруживают столь замечательное отношение к струе воздуха. Эти две соли содержат  $62,86\%$  и  $56\%$  воды, рассчитанной на водную соль; но если пересчитать эти цифры на безводную соль, то получится водяная нагрузка в  $169,65\%$  и  $126,76\%$ . Таким образом, только эти две соли являются перегруженными водой и поэтому так легко отдают ее. Теперь мы в состоянии даже предсказывать отношение данной кристаллической соли, содержащей воду, к струе воздуха, что, конечно, практически важно, так как становится ясным и метод, следовательно и стоимость обезвоживания.

Преращение обыкновенной соды в двууглекислую и обратно. Двууглекислая сода (бикарбонат) расценивается значительно дороже, чем обыкновенная (кристаллическая сода). Так, например, в декабре 1925 г. она продавалась по 28 марок за центнер в Дармштадте против 14 марок за центнер кристаллической соды, из которой двууглекислая сода добывается пропусканием в нее струи углекислого газа. Процесс, как мы видим, аналогичен добытию „моногидрата“ струей воздуха. Разница только в том, что углекислый газ не индифферентен к соде, а соединяется с ней, образуя двууглекислую соду, „бикарбонат“; но при этом выделяются те же 9 молекул воды, как при действии струи воздуха на соду, и понятно, что и эта вода может быть использована (см. схему).

Как известно, в процессе Сольвея бикарбонат получается, как полуфабрикат, кальцинированием (прокаливанием) которого получается сода, при чем удаляются вода и поглощенный углекислый газ. Нам удалось показать, что к тому же результату можно прийти путем нагревания бикарбоната при температуре не свыше  $100^\circ\text{C}$ , т. е. с помощью „мягкого пара“. Экономия топлива очевидна.

Следует отметить, что тенденция упростить столь кропотливый и дорогостоящий процесс существует и в Америке, где Solvay — Process Corp. в Нью-Йорке взяла 4 патента на систематическое кальцинирование бикарбоната при температурах ниже и выше  $100^\circ\text{C}$ , получая при этом также промежуточные продукты различных свойств и ценности.

Электролиз сульфатов щелочных металлов в расплавленном и в расплавленном в кристаллизационной воде состоянии. Мы уже видели, что баритовый метод добытия соды из сульфата натрия мокрым путем в состоянии революционизировать содовую промышленность, совершенно обезличивая содовые продукты в смысле цен на внутреннем рынке. Такую же революцию предвидел Менделеев,<sup>1</sup> когда лет 30 тому назад вошел в практику метод эле-

ктролиза хлористых натрия и калия с целью добывания едких щелочей и хлора. Менделеев сразу понял, что „в недалеком будущем соду будут готовить из едкого натрия, а не наоборот, как теперь“. Да оно и понятно, так как при электролизе получается щелочь „бесплатно“, так же, как мы это видели при баритовом методе. Развивая теорию связи кристаллизационной воды<sup>1</sup> и идею более дешевого добывания химических продуктов, Ракузин и Зелинский остановились на мысли об электролизе природной глауберовой соли, расплавленной в кристаллизационной воде, каковое плавление происходит уже при  $32,3^\circ\text{C}$ . Идея эта тем более заманчива, что этим путем „бесплатно“ получают и едкий натр и серная кислота почти химически чистыми и в довольно крепких растворах, которые могут быть, смотря по надобности, разбавлены или сконцентрированы. Поскольку это видно из литературы, электролиз сульфатов калия, натрия и аммония считается электролитической аксиомой, но с промышленной точки зрения он еще не разрабатывался.

Наиболее хорошо пока изучен электролиз сернокислого аммония, с которым поэтому можно работать непосредственно в заводском масштабе. С другой стороны, известно, что добывание соды из сульфата по методу Сольвея также давно и с успехом производилось в заводском масштабе. Поэтому мы предлагаем производить обработку нашего мирабилита по следующему комбинированному способу.

Способ добывания соды из глауберовой соли по Сольвею и электролиз образовавшегося сернокислого аммония с целью регенерирования аммиака и добывания серной кислоты. При обработке по Сольвею поваренной соли, в осадке получают двууглекислую соду, а в растворе хлористый аммоний. Аналогично здесь в растворе получается сернокислый аммоний, который может быть или непосредственно применен, как прекрасное удобрение, или подвергнут в концентрированном растворе электролизу, в результате которого получаются аммиак, снова идущий в работу, и свободная серная кислота, почти химически чистая, которую в случае надобности можно сгустить до концентрации в  $66^\circ\text{Bome}$ .

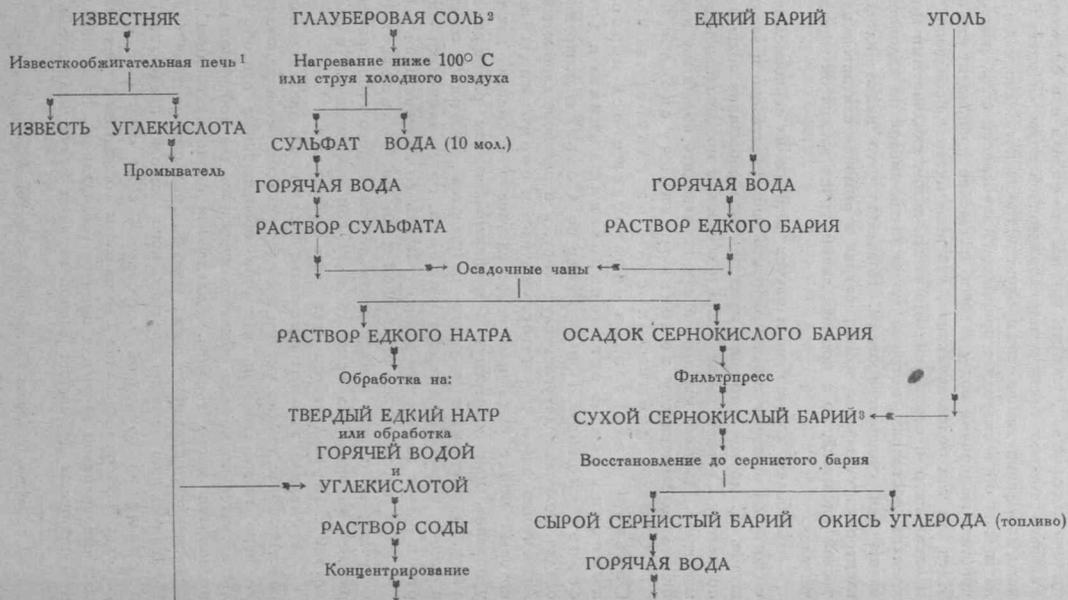
При переработке поваренной соли по Сольвею, мы весь хлор получаем в отбросе в виде почти не находящего себе применения хлористого кальция. По предлагаемому комбинированному с электролизом методу Сольвея работа идет без отбросов.

Громадное экономическое значение предлагаемого способа работы сейчас трудно учесть: прежде всего для регенерирования аммиака не надо гасить известки, как при обыкновенном способе Сольвея, а следовательно, не надо обжигать известняк для добывания известки, чем экономится много топлива. Дальнейшая экономия топлива достигается применением описанного выше способа „кальцинирования“ бикарбоната. Но важнейшую выгоду предлагаемого метода представит получение впервые из природной глауберовой соли свободной серной кислоты. Впервые станет возможным обходиться без сицилийской или американской серы или пиритов (колчеданов). Камерный и контактный процессы добывания серной кислоты будут излишними. Все обо-

<sup>1</sup> Энциклопедический словарь Брокгауза и Эфрона, т. 40, стр. 677.

<sup>1</sup> Zeitschrift für angew. Chemie, 1927, Seite 967—973.

К ВОПРОСУ ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ МИНЕРАЛЬНЫХ БОГАТСТВ КАРАБУГАЗА  
(Крупным шрифтом обозначены материалы и продукты, мелким — операции)



Использование сернистого бария или регенерирование едкого бария  
Взаимодействием с ЦИНКОВЫМ КУПОРОСОМ может быть обработан на ЛИГОПОН или кипячением с ОКИСЬЮ ЦИНКА



<sup>1</sup> Теплота газов известкообжигательной печи, охлажденных водой для питания паровых котлов, может быть использована для обезвоживания мирабилита.

<sup>2</sup> Обезвоживание мирабилита ведется только при недостатке воды для целей растворения, и в этом случае полученный безводный сернистый натрий идет на выработку стекла и ультрамарина.

<sup>3</sup> Блан-фикс.

рудование, а следовательно, и обслуживание обоих заводов, содового и серной кислоты, достигает наибольшей простоты, вместе с чем и заводская территория значительно сокращается; отпадает целый ряд механических и химических операций, связанных с затратами энергии, необходимость умелого технического надзора и т. д.; все условия работы, в особенности на заводе серной кислоты, в санитарном отношении не оставляют желать ничего лучшего, в виду отсутствия печей для обжига серы, пиритов или динковой обманки; наконец, и самая серная кислота, как уже сказано, получится совершенно свободной от мышьяка и др. примесей, от которых ее прежде приходилось очищать.

Как подешевеют содовые продукты на вышеуказанном рынке при разрешении этого вопроса, мы уже видели. Теперь то же станет и с серной кислотой. Таким образом, можно полагать, что в близком будущем никто с нами не сможет конкурировать на мировом рынке важнейших продуктов химической промышленности — соды (и ее продуктов) и серной кислоты, которые сейчас так расцениваются, например, в Лондоне.<sup>1</sup>

Сода кальцинированная<sup>2</sup> 58% . . . . . 6 £ 2sh. 6p. за тонну  
Серная кислота<sup>3</sup> 168% . . . . . 6, 10 " " "

Во время печатания настоящей статьи нам стало ясным, что кипящий раствор двууглекислой соды, получаемой при обработке глауберовой соли по Сольвею, может быть непосредственно подвергнут электролизу, при чем часть углекислоты выделится уже при одном нагревании; едкий натрий (каустическая сода — 76%) расценивается в Лондоне 15 £ 7sh. 6p.

Итак, вот цены на продукты (не химически чистые), которые можно получить из нашего природного мирабилита, цена которого даже при кустарном его добывании, как мы видели, не выше 13 р. 20 коп. за тонну. Между тем мы видели, что он даже в обезвоженном состоянии должен стоить не дороже 6 р. 60 коп. золотом за тонну, из коих 6 руб. падают на расходы по обезвоживанию, и что при обезвоживании холодными методами цена глауберовой соли („кальцинированной“) еще дешевле. Наконец, для целей обработки на соду по Сольвею или по баритовому методу мирабилита обезвоживать не приходится.

Надо ли здесь указывать, как повлияют новые цены на соду и серную кислоту на цены целого ряда других продуктов, вырабатываемых из них и при помощи их; в первую очередь падут цены на суперфосфат, мыло, все кислоты, сульфаты, взрывчатые вещества, анилиновые краски и т. д., затем подешевеют и многие продукты, перечисление которых здесь заняло бы слишком много места. Словом, значение нового метода добывания соды и электролитической серной кислоты для нашего и мирового хозяйства неисчислимо, и нам нужно немедленно предпринять необходимые шаги к проведению этого метода производства<sup>4</sup> в жизнь.

Методы превращения глауберовой соли в селитру. Действием едкого бария из глауберовой соли, как мы видели, можно добывать едкий натр. Аналогично можно с помощью азотно-

кислого (нитрата) бария из природного (необезвоженного) мирабилита добыть селитру, при чем побочным продуктом является блан-фикс. К тому же результату можно прийти с помощью дешевого в технике нитрата кальция, который добывается пропусканием газов, получаемых при добычании азотной кислоты из воздуха, в известковое молоко. Ракузин обращает внимание на необходимость пользоваться не кристаллическим нитратом кальция, который дорог вследствие того, что методы его кристаллизации держатся в секрете (постоянно берутся новые патенты), а вышеупомянутым техническим.

Остается напомнить, что действием соответствующих солей кальция (также стронция и бария) из нашего необезвоженного мирабилита можно получать любую соль натрия, на что давно указывал Менделеев и что практически чрезвычайно важно.

Закключение. От случайных, чисто теоретического характера наблюдений, дивившихся годами, мы постепенно пришли к представлению и выработке методов заводской работы, знаменующих собою революцию в химической промышленности со всеми благодетельными ее последствиями для народного хозяйства. Многие, что выпало на нашу долю доказать, противоречит господствующим взглядам. Кто, например, согласился бы, что можно „кальцинировать“ на холоду? А между тем, мы выше описали три таких метода, ждущих своего практического осуществления. Кто из химиков скажет, что обезвоженная глауберова соль, применяемая в лабораториях и на заводах эфирных масел как обезвоживающее средство, не поглощает влаги на воздухе? А между тем, это факт, доказанный не только в лаборатории, но самой природой, в которой встречаются и залежи тенардита, т. е. безводной глауберовой соли, не изменяющей своего состава в течение геологических эпох. Повидимому нет границ в использовании химической природы мертвой материи. „В химии все возможно“, скажем и мы вслед за Адольфом Вюрцем, который когда-то так выразил научный восторг свой по отношению к успехам органической химии. Химии вообще как научной дисциплине принадлежит будущее, завоевать которое можно только упорным научно-исследовательским трудом, при чем не должно забывать завета Бертолле: „...99 процентов труда и 1 процент философии“. Высоко ценя эту важную в творческой деятельности естествоиспытателя мысль, мы ставим превыше всего упорный лабораторный научный труд как полную поэтическую прелесть разновидности труда вообще.

<sup>1</sup> Die chemische Industrie. 1928. S. 559.

<sup>2</sup> Для соды, разумеется, заводская цена для потребления внутри страны.

<sup>3</sup> Для серной кислоты цена без посуды или с возвратом ее.

<sup>4</sup> „Карабагауз и его промыш. значение“, стр. 62.