

180 éve született Ernest Gaston Solvay, az ipari szódagyártás kifejlesztője

Kutasi Csaba

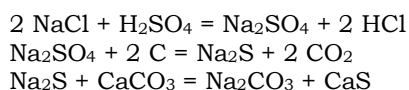
Kulcsszavak: Nátrium-karbonát, Le Blanc-féle szódagyártás, Solvay-féle szódagyártás, Ammonizálás, Karbonizálás, Kalcinálás, Ipari szóda, Marosújházi szódagyár, Sziksó, Mosósóda

Ernest Gaston Solvay belga kémikus, iparos és politikus 1838. április 16-án a Brüsszel melletti Rebecq városában született. Már fiatal korában foglalkoztatták a természettudományok (fizika, kémia, természetrajz), azonban egészségi állapota miatt nem folytathatott egyetemi tanulmányokat. 21 éves korától apja vegyi üzemében dolgozott. 1861-ben Alfred bátyjával együtt itt dolgozták ki a Solvay-féle szódagyártási eljárást, amely a Le Blanc-eljárásnál jóval hatékonyabb volt. Továbbá előnyt jelentett, hogy a kénsavra („angolsav”) nem volt szükség, amit Angliából lehetett beszerezni (a kontinentális zárlat idején erre nem volt mód).

A nátrium-karbonát a szénsav nátrium-sója, mesterséges előállítással szódaként, ammóniákszódaként, mosószódaként egyaránt ismert. A természetben a nátrium-tartalmú kőzetek mállásakor folyamatosan képződik, így sziksó (népiesen: kuksó) elnevezés is elterjedt. A sós tavakban koncentrált nátrium-karbonát oldat fordul elő (pl. Egyiptomban, Kaliforniában, ugyanakkor a magyar Alföld fehér-tóiban is). A 18. század végére az egyre növekvő szódaszükségletet a természetes szóda-előfordulások nem fedezték. Annakidején Franciaország volt a legnagyobb szódafelhasználó, így a nagyipari gyártással kapcsolatos kutatásokat a francia Akadémia pályázattal támogatta. *Nicolas Le Blanc* (1. ábra) az általa kidolgozott eljárással elnyerte a kitűzött díjat.

Előzmény a Le Blanc-féle szódagyártás

A Le Blanc-féle szódagyártás során konyhasóból kénsavval nátrium-szulfátot állítanak elő, amit szénnel nátrium-szulfiddá redukálnak. Ezt mészkővel reagáltatva szódat nyertek:



Le Blanc receptje szerint a nyersszódát két rész nátrium-szulfát, két rész mészkő és egy rész porított szén keverékéből állították elő. A liverpooli vállalkozásnál eleinte hő- és alkáliálló téglákkal bélelt, direkt tüzelésű, két reakcióterű lángkemencéket alkalmaztak. A tüztértől távolabbi redukáló térben 1000 °C fokon ment végbe a nátrium-szulfát redukciója. A keletkezett nátrium-szulfidot kézi mozgatással a tüztérhez közelebb húzták, így reagált a nátrium-szulfid a mészkővel. Később a nehéz és kellemetlen kézi munka kiküszöbölésére tűzálló bélésű (3–4 m átmérőjű, 5–9 m hosszú) forgó dobkemencéket alkalmaztak a nyersszóda előállításához.

A gyártás során a keletkező ömledék 40 % nátrium-karbonátot, közel 30 % kalcium-szulfidot, 10 % kalcium-oxidot, továbbá reagálatlan kalcium-karbonátot, nátrium-kloridot, különböző szilikátokat, alumínátokat, magnézium- és vas-oxidokat, valamint vas-szulfidot tartalmazott. Az ömledékből alacsony hő-



Nicolas Le Blanc
(1742-1806)

1. ábra



Augustin-Jean Fresnel
(1788-1827)

2. ábra

mérsékleten, rövid tartózkodási idő mellett vízzel oldották ki a nátrium-karbonátot (az oldódás szelektivitásának hiányában így tudtak tisztább szódaoldatot nyerni). Az oldást 4–6 db négyszögletes vaskádában végezték ellenáramban (a tiszta víz a már kioldott ömledékkal, a friss ömledék a már nagyobb szóda tartalmú oldattal került kapcsolatba).

A nyersszóda oldatot közvetett tüzelésű félkör alakú, kaparó szerkezettel ellátott tárolóban, a Thelen-kádban párolták be (100 °C-on kristálypép formájában $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ vált ki). Ennek kalcinálásával sikerült a kristályvizmentes kalcinált szóda kinyerése.

A Le Blanc-féle szódagyártás számít az első modern vegyipari eljárásnak. Társult előnyeként kénsavgyártás és a piritpörkölés fellendítése említhető. Hátrányos volt a magas hőmérsékleti igény (1000 °C), és a kedvezőtlen melléktermékek (HCl, CaS) képződése. Ezek hasznosításának kidolgozása (a HCl-ből klór, a CaS-ből kén előállítása) azonban szintén hozzájárult a vegyipar fejlődéséhez.

E. G. Solvay az ipari méretű szódagyártás megteremtője

A mai szódagyártásnak megfelelő eljárás kísérleti meghatározása – több forrás szerint – *Augustin-Jean Fresnel* (1788–1827) (2. ábra) francia fizikus (aki egyébként optikai kutatásairól volt híres) nevéhez fűződik, aki 1811-ben szabadalmaztatta az ún. ammóniás eljárást. Viszont ennek ipari méretű kifejlesztése *E. G. Solvay* (3. ábra) érdeme, ezért az eljárás ma is *Solvay-féle szódagyártás* néven ismert. Ő a városi gázgyártás melléktermékében keletkező ammónia hasznosításával foglalkozott, eközben



Ernest Gaston Solvay
(1838-1922)



szobra Brüsszelben

3. ábra

jutott el a szódat előállító alapreakcióhoz (az ammóniás-alkalikus nátrium-klorid oldatba kerülő szénssavval szóda nyerhető).

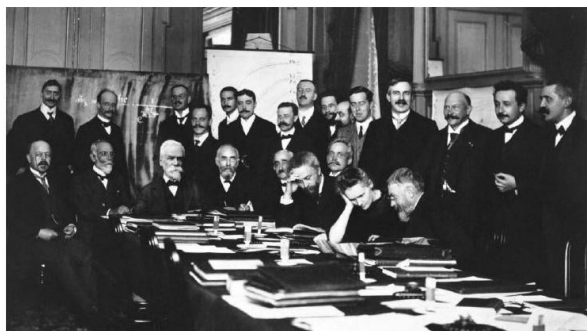
A gazdaságosabb Solvay-eljárás során nátrium-karbonátot kalcium-karbonátból és nátrium-kloridból, ammónia segítségével állítják elő (ezért az eljárás ammóniákszóda gyártásként is ismert). A vegyi folyamatnál a sósvíz (oldott nátrium-klorid) és mészkő képezi a kiinduló anyagokat, amelyek Belgiumban nagy mennyiségben rendelkezésre állnak. Solvay szabadalma benyújtása után 1863. december 24-én megalapította a Solvay & Cie. vállalkozást Couillet (ma Charleroi város része) városában, igaz több mint 10 évig tartott az eljárás tökéletesítése (ez idő alatt a vállalat többször is majdnem csődbe ment). Solvay kitartásának és a család, ill. a barátok támogatásával elérte, hogy a technológia ipari méretekben megbízható szódagyártást tegyen lehetővé. Több ilyen üzem kezdte meg a gyártást, Angliában, az Egyesült Államokban, Németországban és Ausztriában indultak be vállalkozások, a nátrium-karbonát, valamint a kalcium-klorid előállítására.

A róla elnevezett eljárás szabadalmaztatásából Solvay jelentős vagyonra tett szert, amelyet főleg szociálpolitikai célok megvalósítására használt. Dolgozóinak társadalombiztosítási rendszert hozott létre, az 1800-as évek végén bevezette a 8 órás munkanapot, 1878-tól nyugdíjat fizetett, 1913-tól fizetett szabadságot biztosított. Kémiai kísérleti állomást is létesített Brüsszelben, valamint elektromos energiával működő klórmészgyártó üzemot hozott létre. Nevéhez fűződik a kereskedelmi pályára – akadémiai jellel – felkészítő brüsszeli École de Commerce és a brüsszeli egyetem egyik fakultásának, az École des Sciences Politiques et Sociales intézmények alapítása. A párizsi, vegyészmérnököket képző Institut de Chimie Appliquée intézetnek egyik alapító tagja volt. 1911-ben rendkívül színvonalas fizikai konferenciát szervezett, amelyen többek között Max Planck, Ernest Rutherford, Marie Curie, Raymond Poincaré és Albert Einstein is részt vett. (4. ábra). A politikai életbe is bekapcsolódott, kétszer beválasztották a belga szenátusba, sőt élete vége felé államminiszternek nevezték ki.

Solvay 83 éves korában, Brüsszelben, a külvárosi Ixellesben halt meg, az ottani temetőben nyugszik.

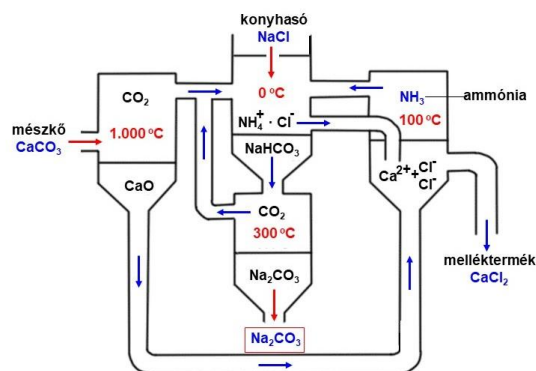
A Solvay-féle szódagyártás lényege

A konyhasóból és ammónium-hidrogén-karbonátból kiinduló szódagyártás ugyan 1811-től ismert volt, de 1863-ig nem sikerült ipari méretű eljáráshoz eljutni. Az időközben ismertté vált abszorpció, deszorpció és recirkulációs problémák újként merültek fel. Új



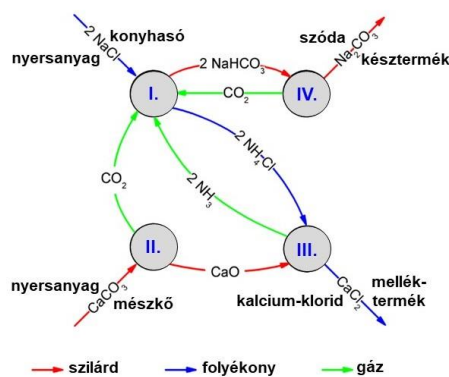
Az első Solvay-konferencia résztvevői

4. ábra



Solvay-féle szódagyártás elve

5. ábra



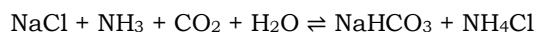
Solvay-féle szódagyártás kémiája

6. ábra

berendezések kifejlesztésére volt szükség, amelyekhez olyan szerkezeti anyag kellett, amely károsodás nélkül ellenáll a lúgos közegnek és aránylag könnyen lehetővé teszi a speciális szerkezetek (pl. a gáz-folyadék érintkeztetést biztosító, buboréksapkás és harangtányérok) kialakítását. Megoldást az ipari forradalom jellegzetes szerkezeti anyaga, az öntöttvas jelentett (5., 6. ábra).

Solvay szódagyártó technológiájának lényegét a következő folyamatok alkotják:

- Ammóniával telített konyhasó-oldatba szén-dioxidot vezetnek, ennek eredményeként nátrium-hidrogén-karbonát kristályok válnak ki.

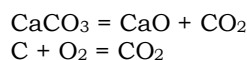


Fontos a kb. 30 °C-os hőmérséklet betartása, mert magasabb hőmérsékleten ellentétes irányú reakcióban bomlik a nátrium-hidrogén-karbonát és az ammónium-klorid (ammónia, széndioxid és víz képződik).

A kristályokat leszűrve, majd kalcinálással (hevítéssel) kalcinált szóda keletkezik:

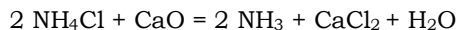


A folyamat során felszabaduló szén-dioxidot visszavezetik a nátrium-klorid oldatba, azonban a reakció lefolytatásához szükséges szén-dioxid igényt mészgézzel biztosítják:



A nátrium-hidrokarbonát kristályok leszűrése után visszamaradó oldatban ammónium-klorid, ammónium-hidrogén-karbonát, ammónium-karbonát és nátrium-klorid fordul elő. Ennek melegítése során a karbonátok bomlanak, a keletkező ammóniát és szén-dioxidot visz-

szavezetik a konyhasóoldatba. Az ammónium-kloridból kalcium-oxiddal nyerik ki az ammóniát:



Az eljárás részfolyamatai:

- sőlékészítés (telített – 305-310 g/l – konyhasó-oldat) és tisztítás (ammónia és szén-dioxid bevezetéssel), a kalcium-, magnézium- és nehézfém-szennyezésekből képződött iszap eltávolítása

- ammonizálás,
- karbonizálás,
- a nátrium-hidrogén-karbonát kinyerése szűrés-sel,
- a nátrium-hidrogén-karbonát kalcinálása,
- az ún. anyalúg ammóniatartalmának visszanyerése.

A sólé úgy állítható elő a legolcsóbban, ha a sótelepek közelében létesített üzemekben a konyhasót nem termelik ki bányászattal, hanem a föld alatt oldják fel vízzel, majd az oldatot szivattyúzzák a felszínre.

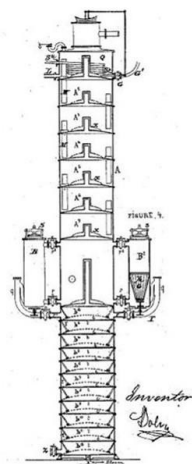
A konyhasóoldatban az ammónia elnyeletése exoterm folyamat, a hőfejlődés miatt az ammonizálást több lépcsőben ellenáramban végzik, és az elnyelető toronyok között az oldatot hűtik. Először a karbonizálóból érkező gázok ammóniatartalmát mossák ki, a többi toronyban desztillálóból érkező tömény ammóniával telítik a sóoldatot.

Az ammóniával telített konyhasóoldat (80 g/l ammónia és 260 g/l nátrium-klorid tartalmú) a karbonizálóból kerül, ahol szén-dioxid elnyeletése történik, kialakul a nátrium-hidrogén-karbonát. Az oldat és gáz intenzív érintkezését úgy kell biztosítani, hogy a keletkező kristályok ne halmozódjanak fel a berendezésben, és az anyalúg a hő felszabadulás ellenére ne melegedjen fel. A karbonizálótornyokban keletkező kristályos nátrium-hidrogén-karbonát az anyalúggal együtt zagyként távozik. A folyadékzár nélküli egész torony (20 m magas 1,8 m átmérőjű) folyadékkal töltött, a keletkezett kristályok egyik tányérról könnyen átjutnak az alattuk lévő másikra, a buboreksapkák pedig a felfelé áramló gázok és a lefelé haladó folyadék érintkeztetését teszik lehetővé (7. ábra).

A túlmelegedés elkerülése érdekében mind a lúgot, mind a gázt két helyen adagolják be, továbbá a torony alján csököteges hűtőt alkalmaznak. Alul a kalcinálóból, ill. a mészegetőből származó szén-dioxid nagy részét vezetik be, a középrészen pedig a mészegetőből érkező további szén-dioxidot.

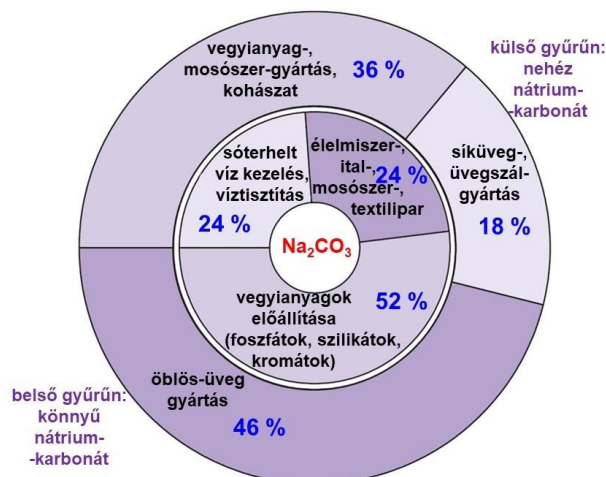
A karbonizálóból távozó gázból előbb kimossák az ammóniát (ammonizálás), majd a szabadba kivezetik a döntően nitrogént tartalmazó gázt. A karbonizálóból távozó folyadékból vákuum dobszűrő, vagy szűrőcentrifuga segítségével kinyerik a nátrium-hidrogén-karbonát kristályokat.

A kalcinálás – a nátrium-hidrogén-



E. G. Solvay 1877 évi szabadalma a tányéros desztilláló oszlopról

7. ábra



A nátrium-karbonát felhasználás megoszlása

8. ábra

karbonát bontása – két lépésben történik, ennek során egy közvetett tüzelésű forgó dobkemencében 170–180 °C-on eltávozik a szén-dioxid (ezt visszavezetik a karbonizálótornyba) és a víz, majd lángkemencében a nátrium-karbonátot zsugorodásig hőkezelik égetéssel, végül őrlik.

Az anyalúgból az ammóniát két lépésben regenerálják. Egyrészt forralással bontják a karbonátokat, így ammónia és szén-dioxid szabadul fel. Másrészt mésztej adagolásával kinyerik az ammónium-kloridból az ammóniát. Az ammónia és szén-dioxid felszabadulásához a hőmennyiséget a torony alján betáplált túlhevített vízgőz fedezi. Az ammóniamentes anyalúg 75–85 g/l koncentrációjú kalcium-kloridot tartalmaz, ezt a mellékterméket hasznosítják.

A nátrium karbonát és felhasználása

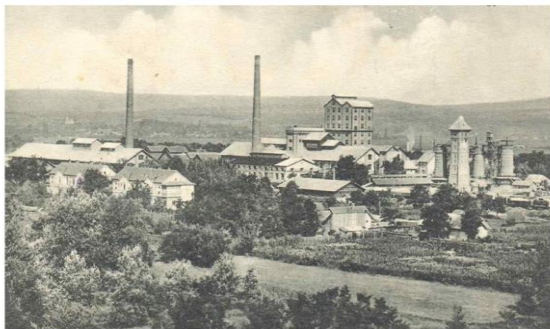
A szóda jellemző minőségében szilárd, fehér-szürkésfehér, higroszkópos, kristályos por, amely vízben jól oldódik, oldata lúgos kémhatású (de nem maró). A vízmentes szóda olvadáspontja 851 °C, vízben való oldhatósága 35 °C-on maximumot ér el, nagyobb hőmérsékleten csökken.

Kétféle ipari szódát állítanak elő. Ezeknek egyaránt 98–99% a nátrium-karbonát tartalma (kb. 0,5%-ban nátrium-kloridot, 0,2%-ban nátrium-szulfátot és 0,2%-nyi oldhatatlan anyagot tartalmaznak) csak térfogattömegükben (g/l) különböznek egymástól. A könnyű forma (550 g/l térfogattömegű) közvetlen a gyártás végén létrejövő vegyület, amely 0,5%-nál kevesebb nátrium-klorid tartalmú. A megnövelt kristálméretű és sűrűségű nehéz nátrium-karbonát (1000 g/l térfogattömegű) a könnyű nátrium-karbonát a monohidráttal ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), történő hidratálással, majd ezt követő dehidratálásával alakul ki. A nehéz nátrium-karbonátot főleg szilárd, a könnyű változatot oldott állapotban hasznosítják.

Jelenleg Kína a világ legnagyobb nátrium-karbonát előállítója. A világon évente termelt 52 millió tonnából Kína 25, Amerika 12, Európa 11 és Oroszország 0,71 millió tonnát állít elő.

A nátrium-karbonát fontosabb felhasználási területei a 8. ábrán követhetők.

A textilipar számos folyamatnál alkalmazza szódát, így többek között



Az első magyarországi szódagyár Marosújíváron

9. ábra



Szikso a Hortobágyon

10. ábra

- zsiros gyapjú, majd a gyapjuszövetek mosásánál,
- nyers pamutfonalak és kelmék lúgos főzése során, a szükséges nátrium-hidroxid bizonyos hányadának helyettesítésére,
- a nátrium-hipokloritos fehérítésnél az alkálikus pH csökkenésének megakadályozására,
- egyes színezési (pl. a reaktív színezékek reakcióképességétől függő alkálikus közegéhez), nyomási eljárásoknál (beleértve a maró technológiát is) a lúgos kémhatás biztosítására,
- savas kémhatású kezelőfürdők után semlegesítésre,
- a mész-szódás vízlágyításnál a változó keménységet okozó kalcium- és magnézium-hidrogén-karbonátokat mésztejjel $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$, az állandó keménységet okozó kalcium- és magnézium-kloridokat és -szulfátokat szódával csapják ki leszűrhető kalcium-karbonátként (CaCO_3).

Magyar vonatkozások

Az első szódagyár 1894-ben létesült Marosújíváron (mai nevén Ocna Mureș romániai város, a Maros bal partján, Tordától 24 km-re délre, Nagyenyedtől 21 km-re északkeletre fekszik), 1896-ban kezdett termelni Solvay Üzemek Rt. néven (9. ábra). Egy német – Verein für Chemische und Metalurgische Produktion (Karlsbad) – és egy belga társaság – Societe Solvay & Co. (Brüsszel) – alapította.

A marosújvári helyszín azért volt előnyös, mert a szódagyártáshoz szükséges anyagok a környéken rendelkezésre álltak (kimeríthetetlen sókészlet, mészkő a Tordai-hasadéknál és a bőhozamú Maros vize). Eleinte két részleg működött, kalcinált mosószódát, ill. kristályosított szódát állítottak elő, a harmadik marószóda gyártó üzemszám 1909-ben indult be. A Solvay-féle szóda- és ammóniagyár évi ezer-kétezer vagon szódát termelt, ez majdnem teljesen fedezte az akkori Magyarország szükségletét. 1912-ben a Maros árvize előntötte a bányák lejárátát, de megoldották a további sónyerést, elsőként bevezették a só vezetékes módszerű kinyerését.

A mosószóda múltja és jelene

Az emberiség a meleg vizet csak igen kis mennyiségű zsiradékok eltávolítására tudta használni. Már az ókori Egyiptomban is alkalmazták a mosószódát a különböző textiliák tisztításához, amit a nátrium-tartalmú kőzetek bomlásakor keletkező nátrium-karbonát összegyűjtéséből nyertek. A lúgos anyagok – így pl. a vízben

nátrium-hidroxidra hidrolizáló szóda – zsiros szennyeződéseket szappanosítással eltávolító előnyös hatása hamar ismertté vált. Az ókori népek nemcsak általános tisztítószerként használták a szódát, hanem különböző ételek tartósságát is ezzel őrizték meg.

Száraz időszakban a szikes tavak medre hazánkban is kiszárad és kivirágzik a szikso (10. ábra). Ennek összegyűjtését sepréssel végezték – általában napfelkelte előtt – ami késő ősziig tartott. A kis halmokba rendezett szikst hagyták néhány napig összeállni. Ezután az ún. „kuksógyarakban” hígították, szűrték és kásaszerűvé főzték, legvégül kihevítették. Így jött létre a kuksó, amelyet nemcsak mosásra, hanem szappanfőzésre és üvegyártásra is használtak.

A mosószóda – a nátrium-karbonát dekahidráta ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$) – víztartalma kb. 63 tömeg-% – reneszánszát éli a háztartásokban. Környezetkímélő hatása következtében is előtérbe kerül egyes szennyeződésekre gyakorolt tisztító hatása mellett. A mosószóda reklámozott kiváló vízlágyító szerepe nem egyértelmű, miután a változó keménységet okozó vízben oldott sókra hatástalan, csak az állandó keménységet okozó oldott kalcium-, magnéziumsókat csapja ki (az így képződött csapadék szürke bevonatként rátapad a textiliákra, ha elmarad a szerves savas kezelés).

A háztartási mosóporokban számos összetevő mellett – 15–30 tömeg-%-ban – a szóda is jelen van. Erről könnyen meggyőződhetünk, ha kiskanálnyi mosószert veszünk markunkba, majd ökölboszorított kézzel hideg vízbe nyúlunk (melegszik, a szóda hidrolízisekor bekövetkező hőfejlődését észleljük).

A „szóda” kifejezés kapcsán felmerül a „szódavíz” elnevezés eredete is. A nyomás alatt lévő – kizárólag szifonfejes palackban tárolt – szénsavas italt másként szikvízként, a köznyelvben szódaként emlegetik. A szikvíz szó onnan ered, hogy a készítéséhez felhasznált szénsavat tévesen a sziksoval (nátrium-karbonát, szóda) azonosították. Közismert, hogy 2013-ban a „szikvíz” bekerült a Magyar Értéktárba.

Felhasznált irodalom

- [1] Preisich Miklós (szerk.): Vegyipari termékek, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1974
- [2] Rusznák István (szerk.): Textilkémia II., Tankönyvkiadó, Budapest, 1988
- [3] Bercsényi L. György – Dr. Péter Ferenc: Textilipari vegyszerek kémiája, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1961
- [4] Wikipédia szócikkek