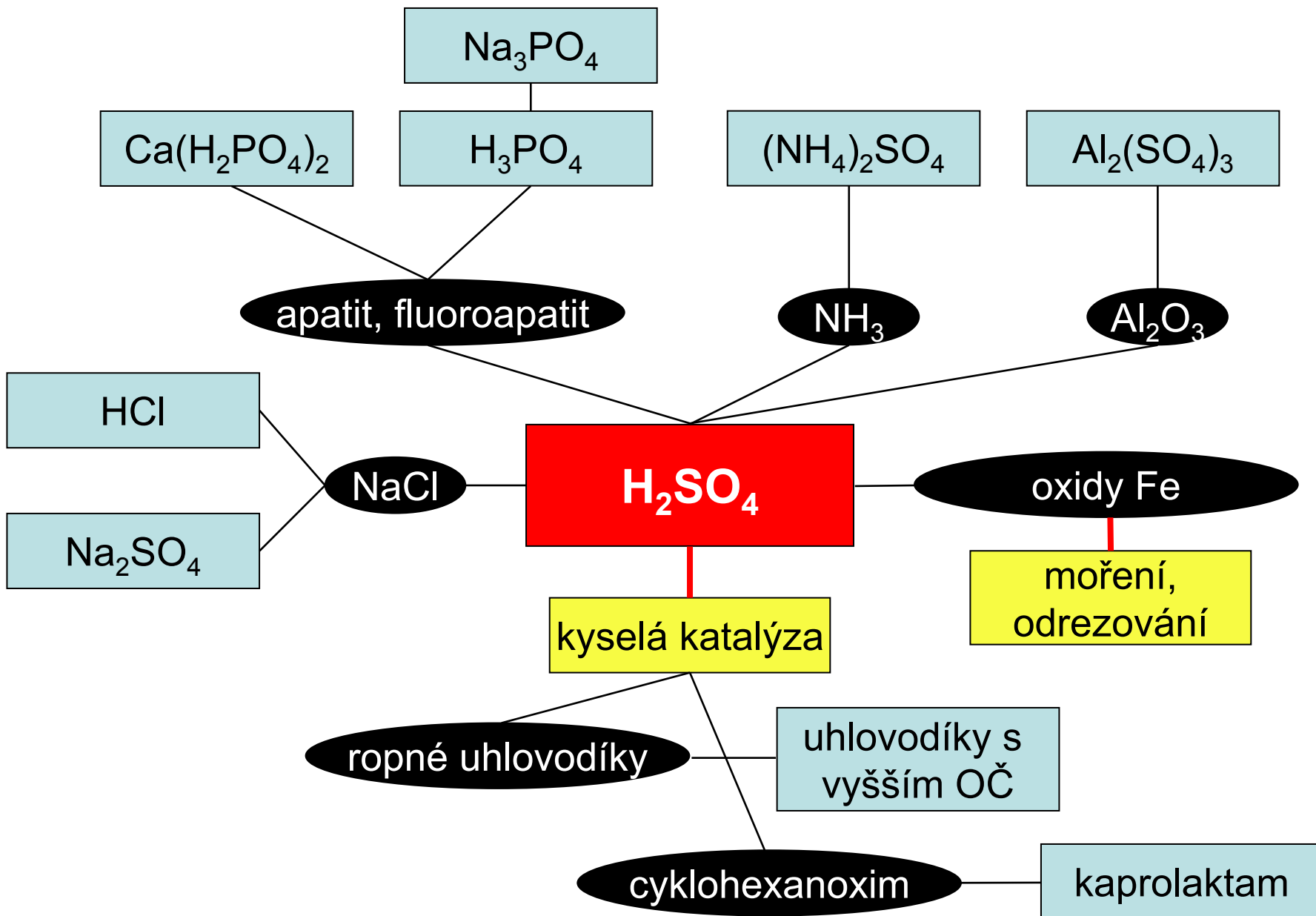


KYSELINA SÍROVÁ

Kyselina sírová = krev chemického průmyslu

- zpracování rud
- rafinace ropných produktů a olejů
- výroba umělých hnojiv
- metalurgie
- čištění odpadních vod
- výroba výbušnin
- chemická syntéza
- olověné akumulátory
-
-
-



- 80. léta 20. století

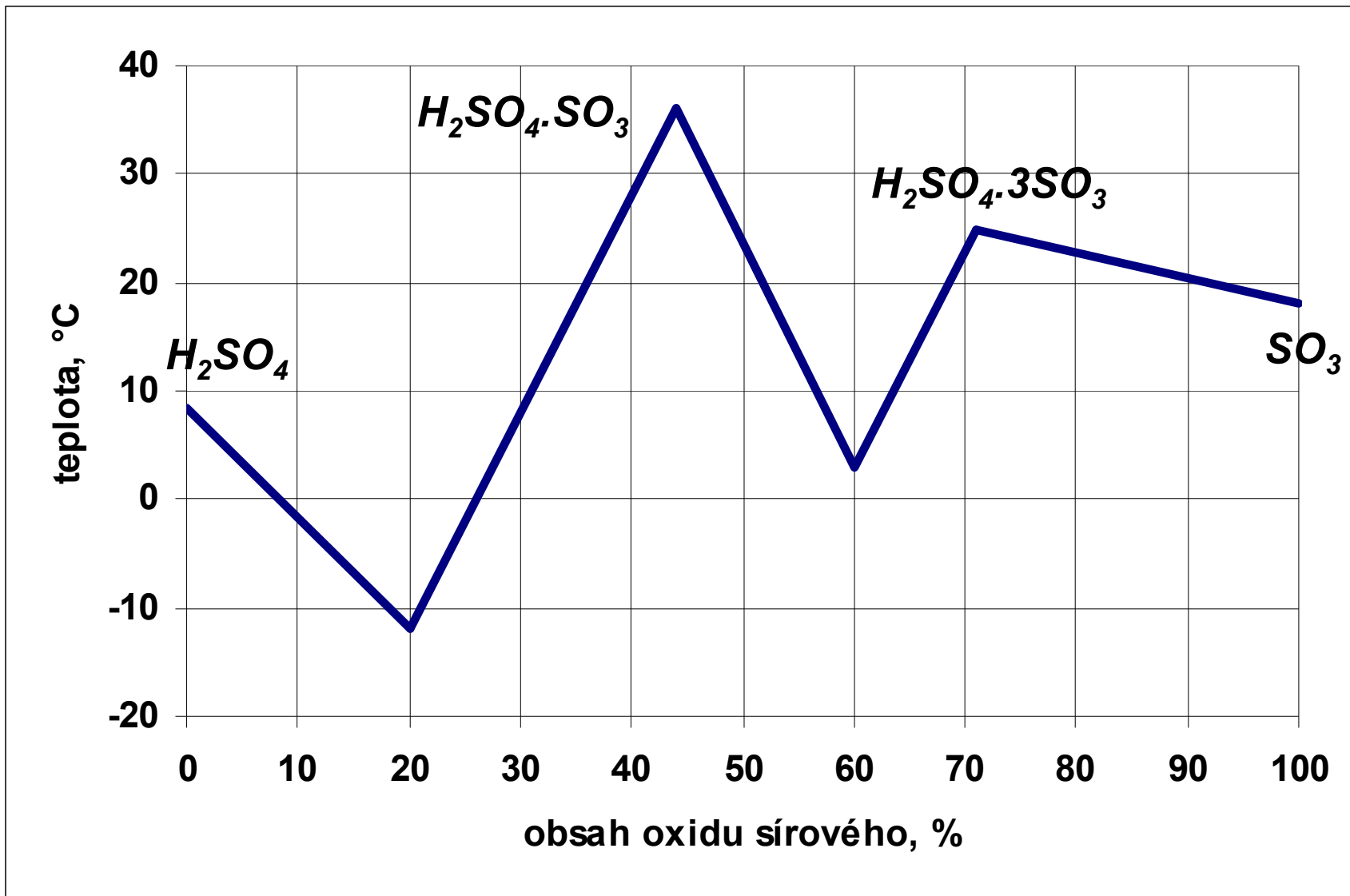
~ 750 000 t (→ uranový průmysl)

- 2004 - 234 000 t

(Spolana Neratovice, Precheza Přerov)

Teploty tuhnutí hydrátů oxidu sírového

vzorec		název / koncentrace kyseliny	teplota tuhnutí, °C
$2 \text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$	pyrosírová	+ 35
$\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	H_2SO_4	sírová, 100 %	+ 10,5
$\text{SO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	(H_4SO_5)	84 %	+ 8,5
$\text{SO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	(H_6SO_6)	73 %	- 39
$\text{SO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	$(\text{H}_{10}\text{SO}_8)$	57,6 %	- 23
$\text{SO}_3 \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$	$(\text{H}_{22}\text{SO}_{14})$	32,5 %	- 70



HISTORIE VÝROBY

- alchymické postupy
- česká (dýmavá) kyselina sírová
- komorová (anglická) kyselina sírová
- věžová kyselina sírová
- "kontaktní" kyselina sírová

} tepelný
rozklad
síranů

} katalytická
oxidace
 $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$

ALCHYMICKÉ OBDOBÍ

Abu Musa Jabir ibn Hayyan (721-815) (Geber)

Abú Bakr Muhammad ibn Zakaríyya ar-Rázi (Rhazes) (866-925)

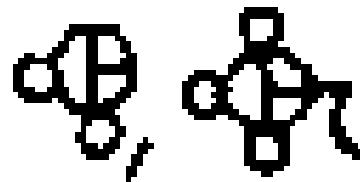
tepelný rozklad síranů Fe, Cu, Zn, ...

Basilus Valentinus - 15. století

**podrobný popis přípravy zahříváním zelené skalice
(zeleného vitriolu)**

zelený vitriol	qalqand	<i>Vitriolum viridis</i>	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
žlutý vitriol		<i>Vitriolum Martii</i>	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
modrý vitriol		<i>Vitriolum coeruleum, Romanum, Veneris</i>	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
bílý vitriol	qalqadz	<i>Vitriolum album</i>	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
červený vitriol	qulqutar		(Fe_2O_3)

OLEUM VITRIOLI



V.I.T.R.I.O.L.U.M.

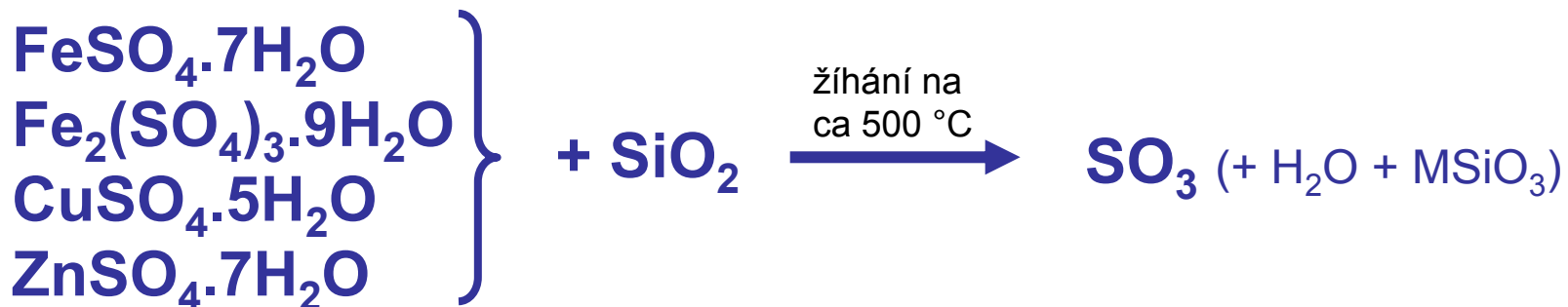
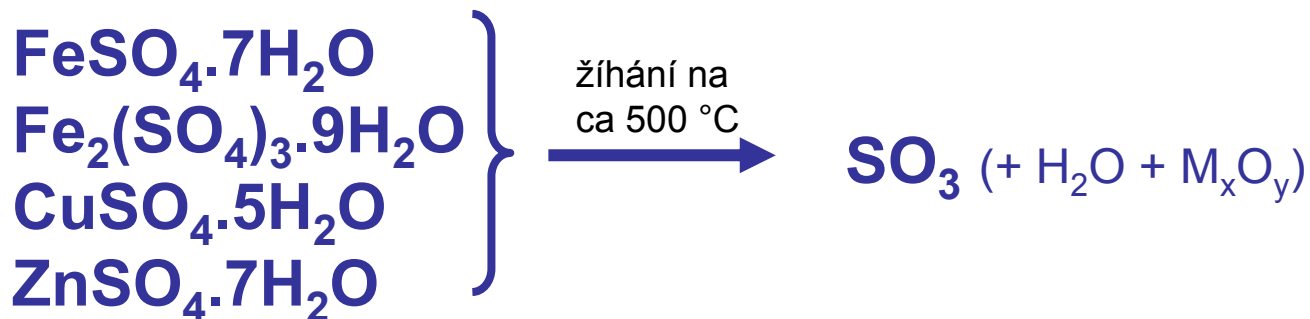
*Visita Interiora Terrae Rectificando Invenies
Occultum Lapidem Veram Medicinam.*

Navštiv nitro Země a (svým) napravením objevíš skrytý
kámen, který je tím pravým lékem.

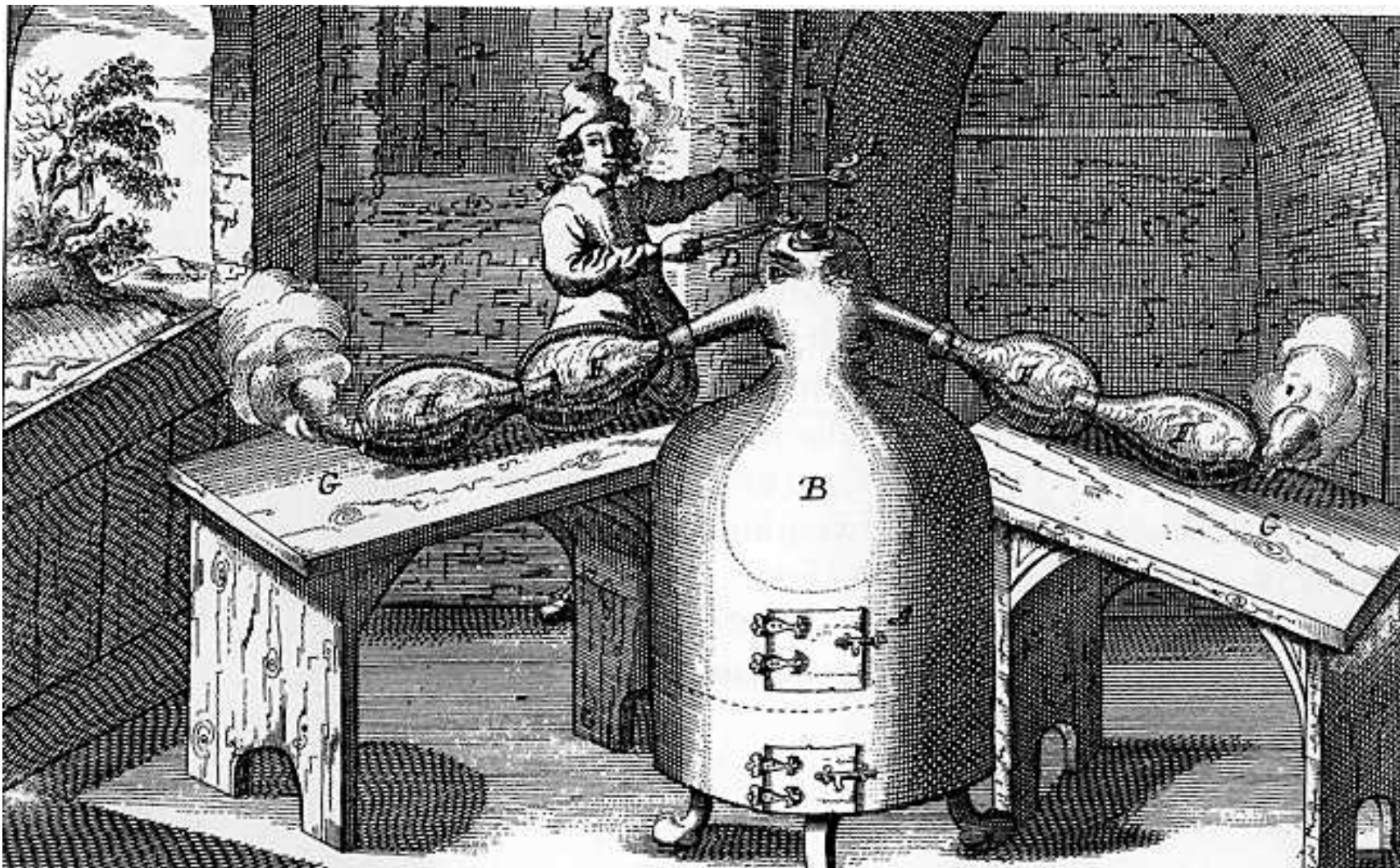
L'Azoth des Philosophes, Basilius Valentinus, 15. stol.

***vitrum* = sklo**

TERMOREAKCE při přípravě H_2SO_4

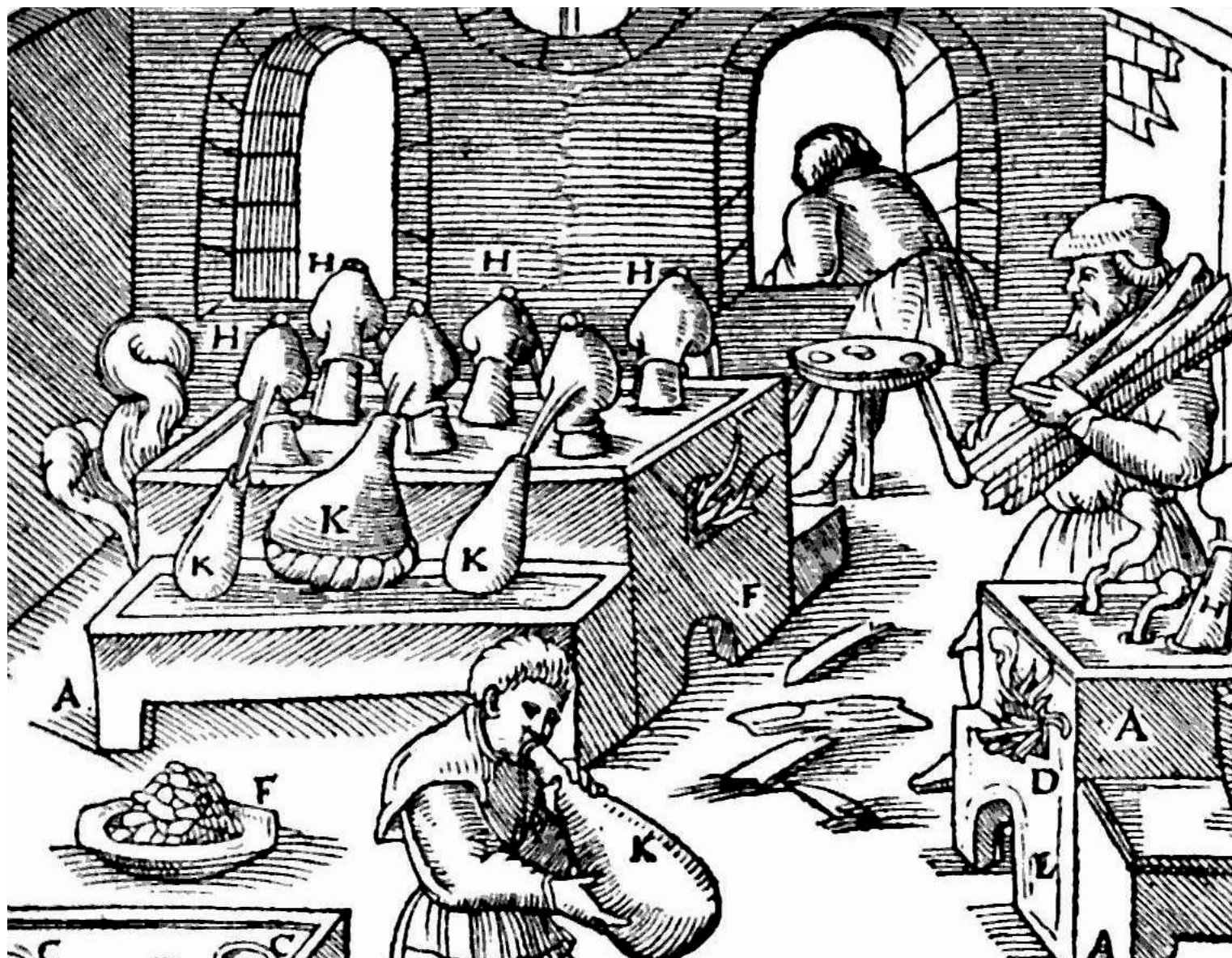


aqua regia
($\text{HNO}_3 + \text{HCl}$)



Příprava kyseliny sírové v alchymické laboratoři





IATROCHEMICKÉ OBDOBÍ

Kyselina sírová se používala jako lék (!)

Theophrastus Paracelsus (1493-1541)

- *Spiritus vitrioli* (zředěná kyselina sírová)
- *Oleum vitrioli* (koncentrovaná kyselina sírová)

Angelus Sala (1576-1637)

PRŮMYSLOVÁ REVOLUCE

- **termický rozklad vitriolů (alchymisté)**

saská,
nordhausenská
kyselina
(17. st.)

česká kyselina
(konec 18. st.)

rozpuštění
indiga
(saská modř)

- **Angelus Sala (1576-1637)
spalování síry za přebytku
vzduchu ve vlhkých
nádobách → H_2SO_4**

- **1666 Nicolas Lefèvre a
Nicolas Lémery
- spalováním $S + NaNO_3$**

komorový
("nitrosní")
způsob výroby
- anglická
kyselina

bílení plátna

alchymisté

Nordhauská kyselina

**česká
kyselina**

komorová kyselina

věžová kyselina

kontaktní způsob

1500

1600

1700

1800

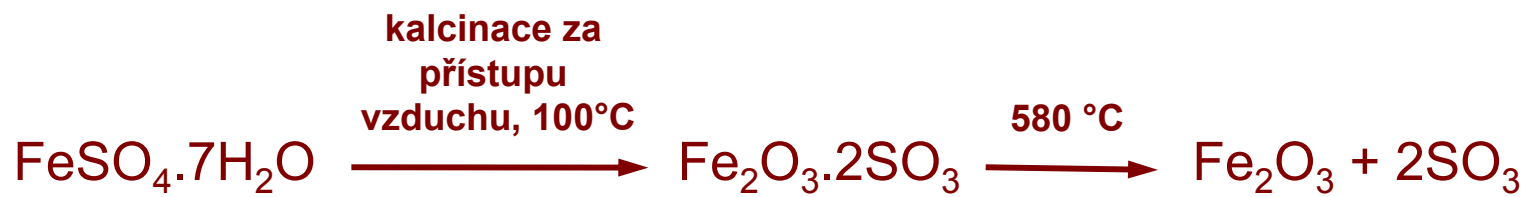
1900

2000

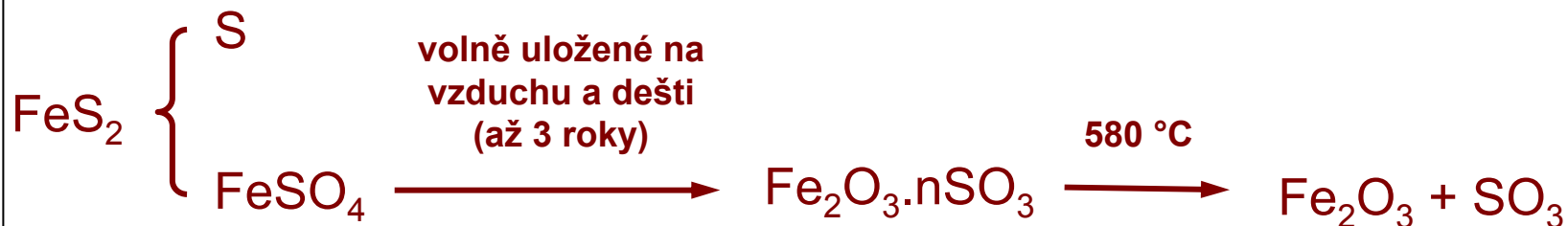
ČESKÁ KYSELINA SÍROVÁ

- původně v Nordhausenu, Harz, 17. století
(v německé literatuře *Nordhäuser Vitriolöl*)
- od konce 18. století v Čechách
 - 1778 Lukavice (u Chrudimi)
 - 1792 Stříbrný Potok u Kraslic - J.D.Starck
 - 1802 Hromice u Plzně
 - 1815 Břasy → 1826 J.D.Starck
 - 1833 Kaznějov
 - 1857 Ústí nad Labem
- na konci 19. století výroba u nás zaniká
 - 1899 Kaznějov
 - 1900 Břasy

původně se vycházelo ze zelené skalice získávané z důlních vod

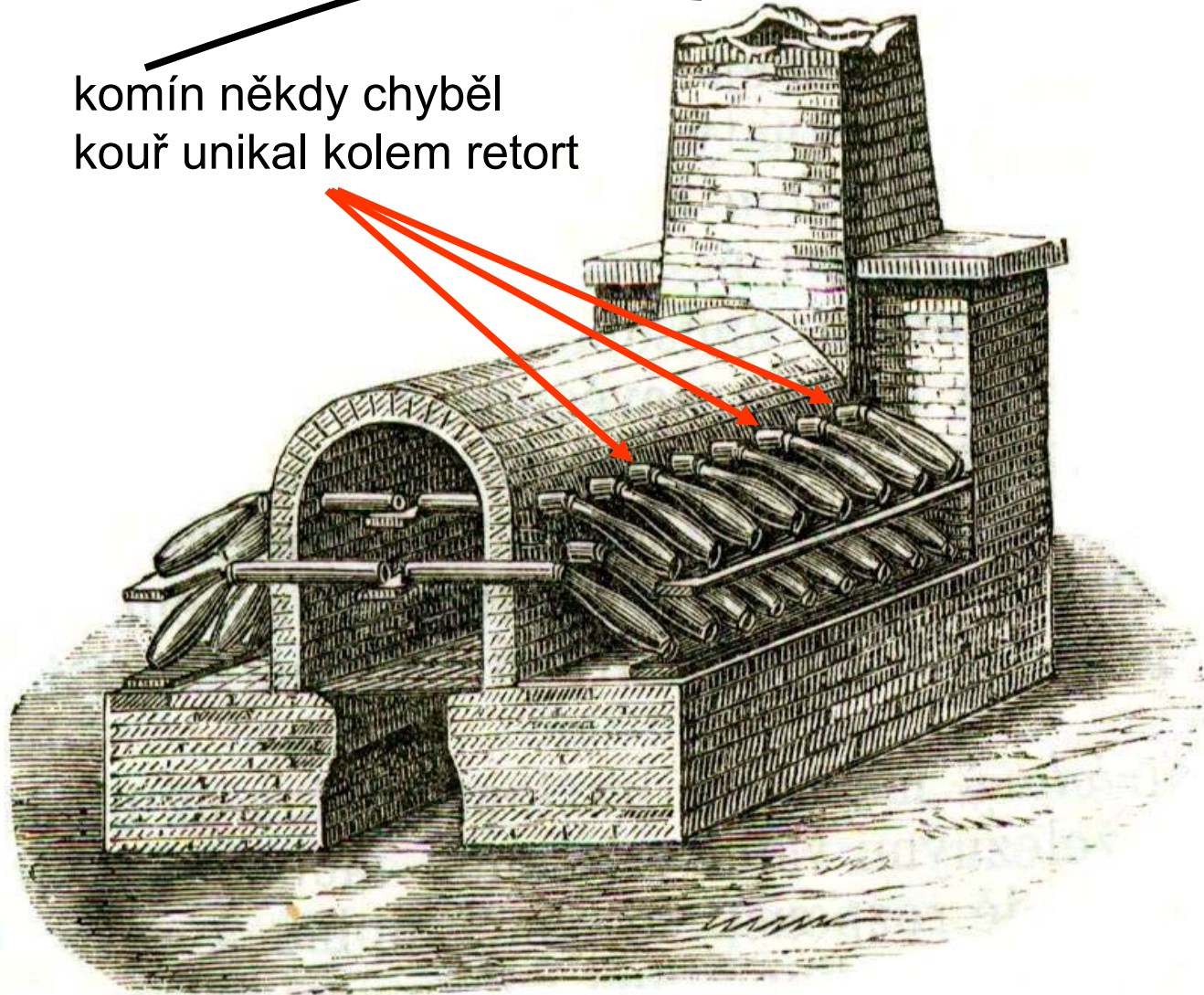


později se vycházelo z pyritu nebo vitriolových břidlic (SiO_2 , FeS_2 , uhlí)



SO_3 se jímá v kyselině sírové

komín někdy chyběl
kouř unikal kolem retort



Galejová pec

MONOPOL firmy J.D.Starck



**Johan David Starck
(1770-1841)**

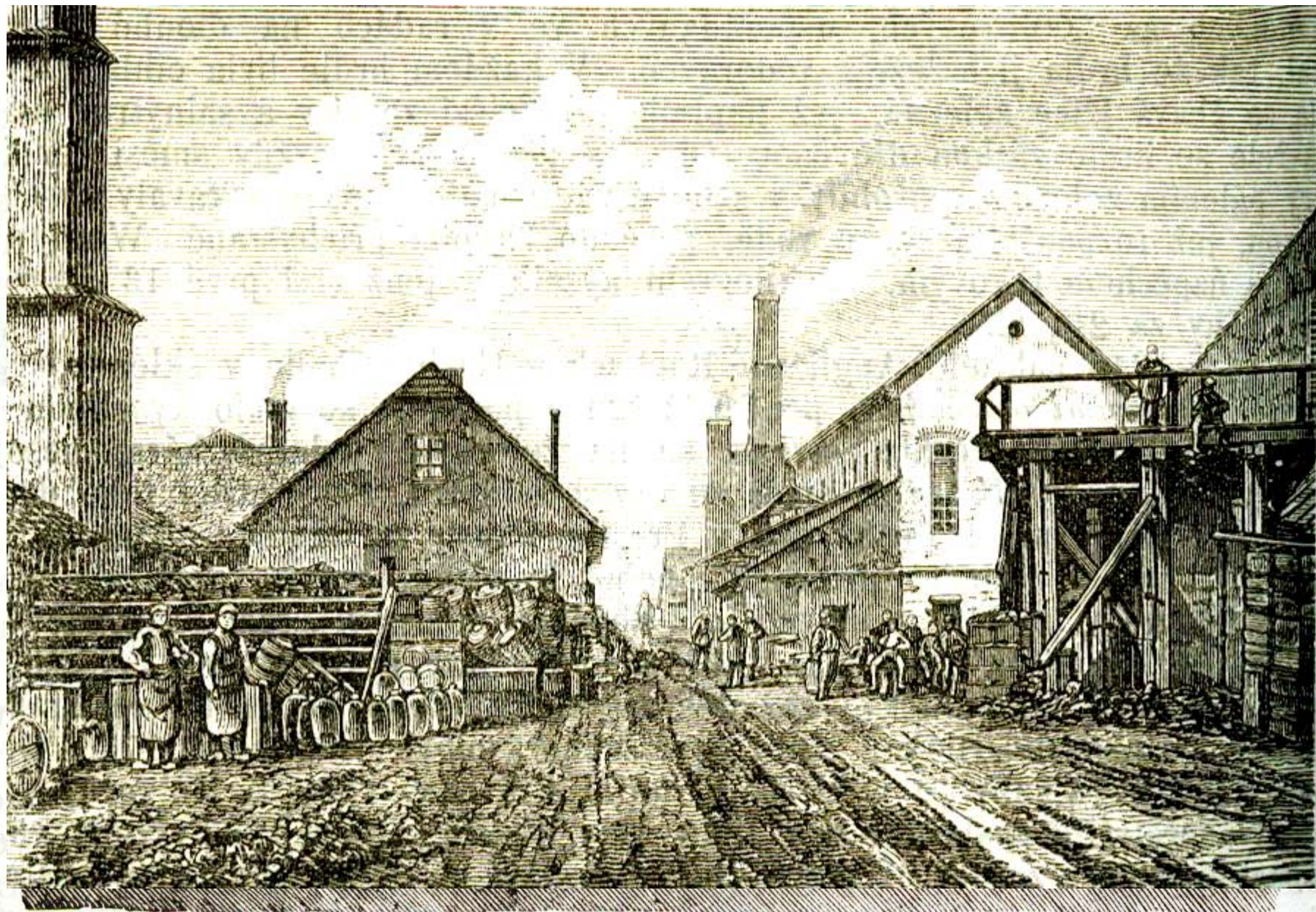
postupně skoupeny nebo zlikvidovány
všechny výrobní olea

➔ počátkem sedmdesátých let
19. století světový monopol na výrobu
olea

1863-1872 - 15900 tun

použití olea:

- rozpouštění indiga
- sulfonace (alizarin, anilinová barviva)
- rafinace ropy
- nitrační směs



KOMOROVÝ, VĚŽOVÝ, KONTAKTNÍ ZPŮSOB

vycházejí z SO_2

komorová kyselina

věžová kyselina


kontaktní způsob



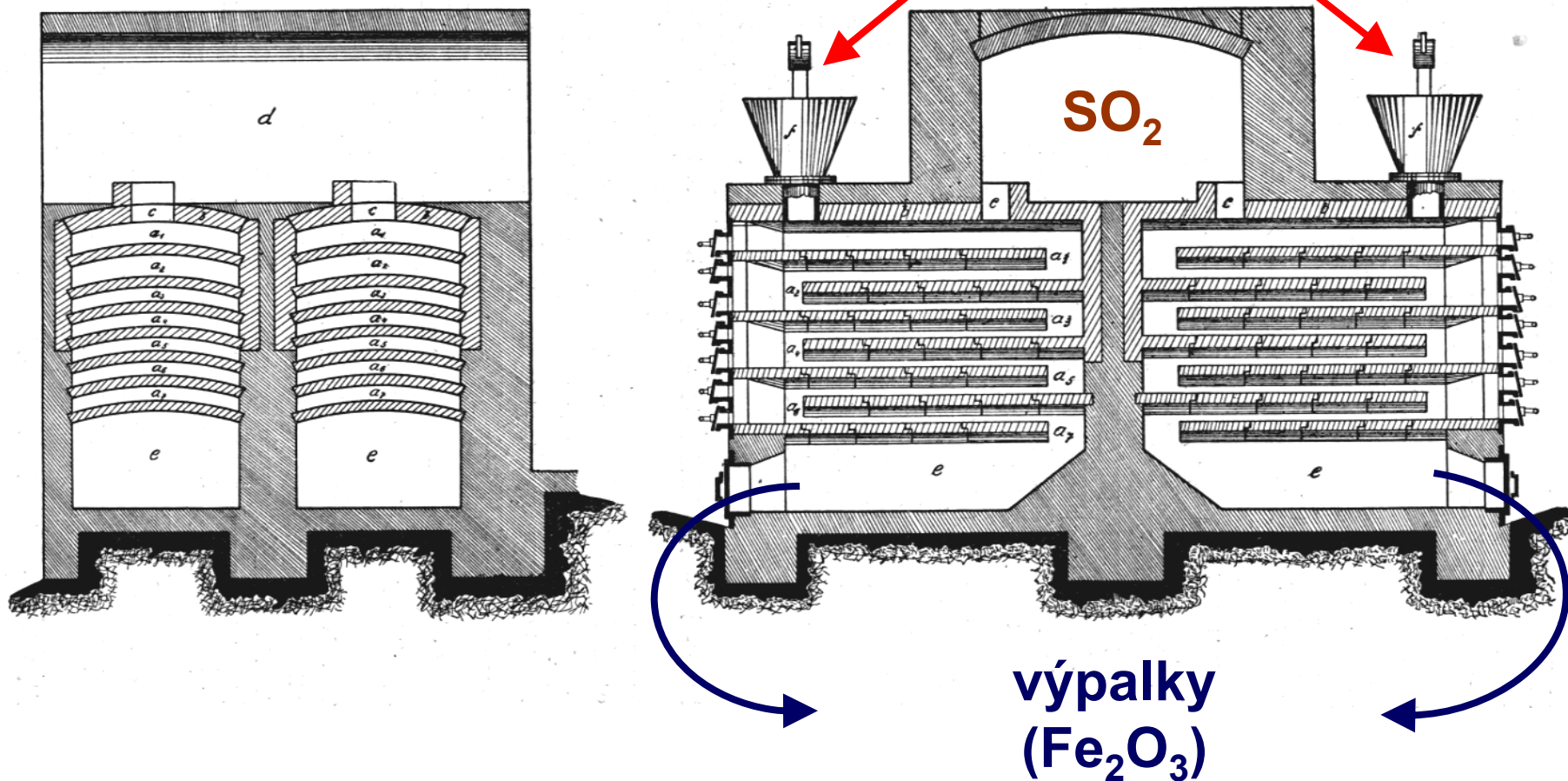
Suroviny pro získání SO₂

- síra
- siřičkové rudy (pyrit FeS₂, chalkopyrit CuFeS₂, sfalerit ZnS, galenit PbS, ad.)
- sádrovec CaSO₄.2H₂O
- SO₂ z chemických výrob

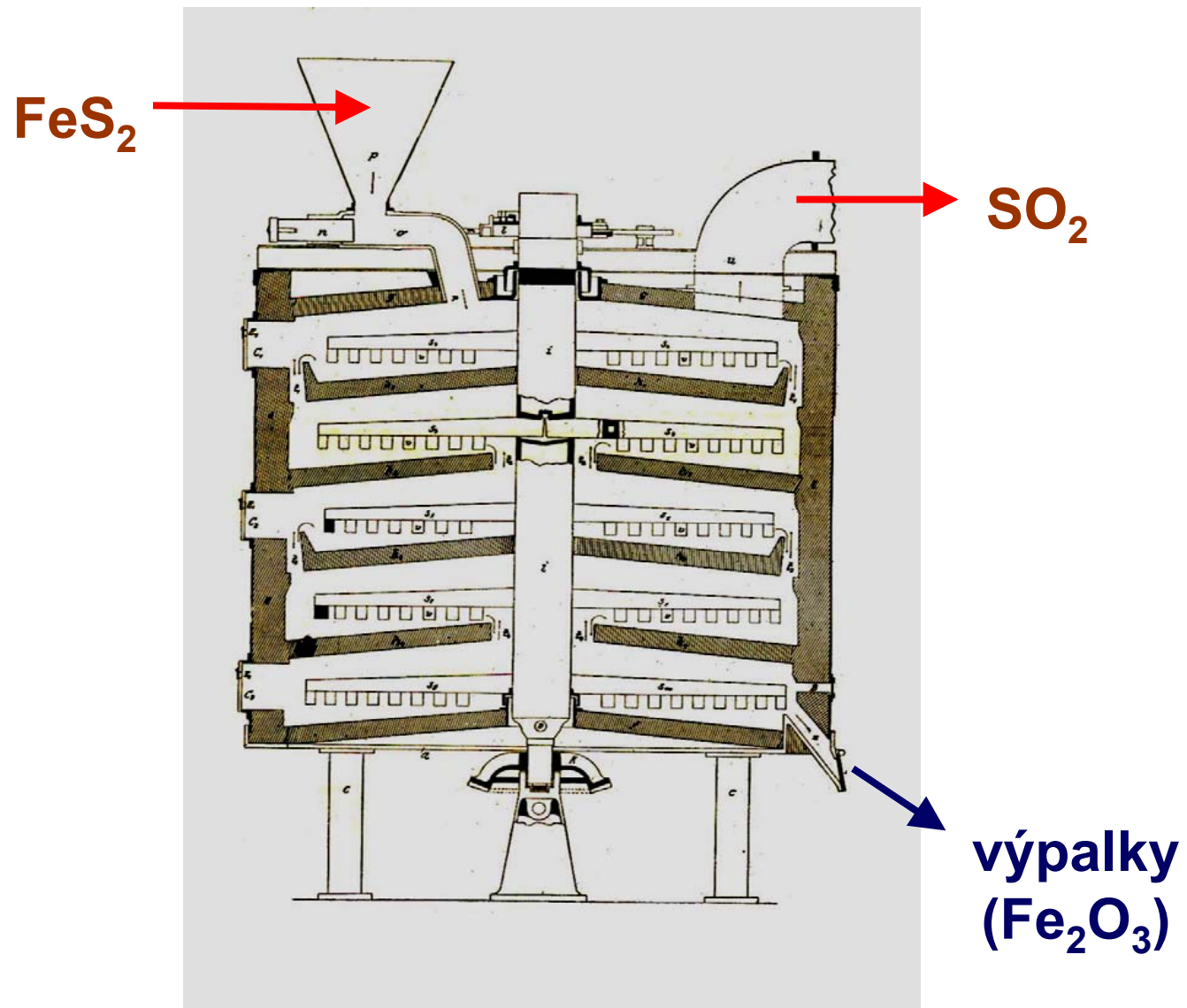
SO₂ nutno zbavit prachu

- 
- prašné komory
 - cyklony
 - elektrostatické odlučovače

Ruční etážová (Malétrova) kyzová pec



Mechanická etážová (Herreshofferova) kyzová pec



KOMOROVÝ ZPŮSOB

1746 Ward, Richmond u Londýna - skleněné balony

1794 Roebuck a Garbett, Birmingham - Pb komory

1827 zavedena Gay-Lussacova věž

1836 zavedeno používání FeS_2 místo síry

1859 zavedena Gloverova věž

1832 - Praha, F.X.Brosche - za dnešním Domem umělců
(Rudolfinem)

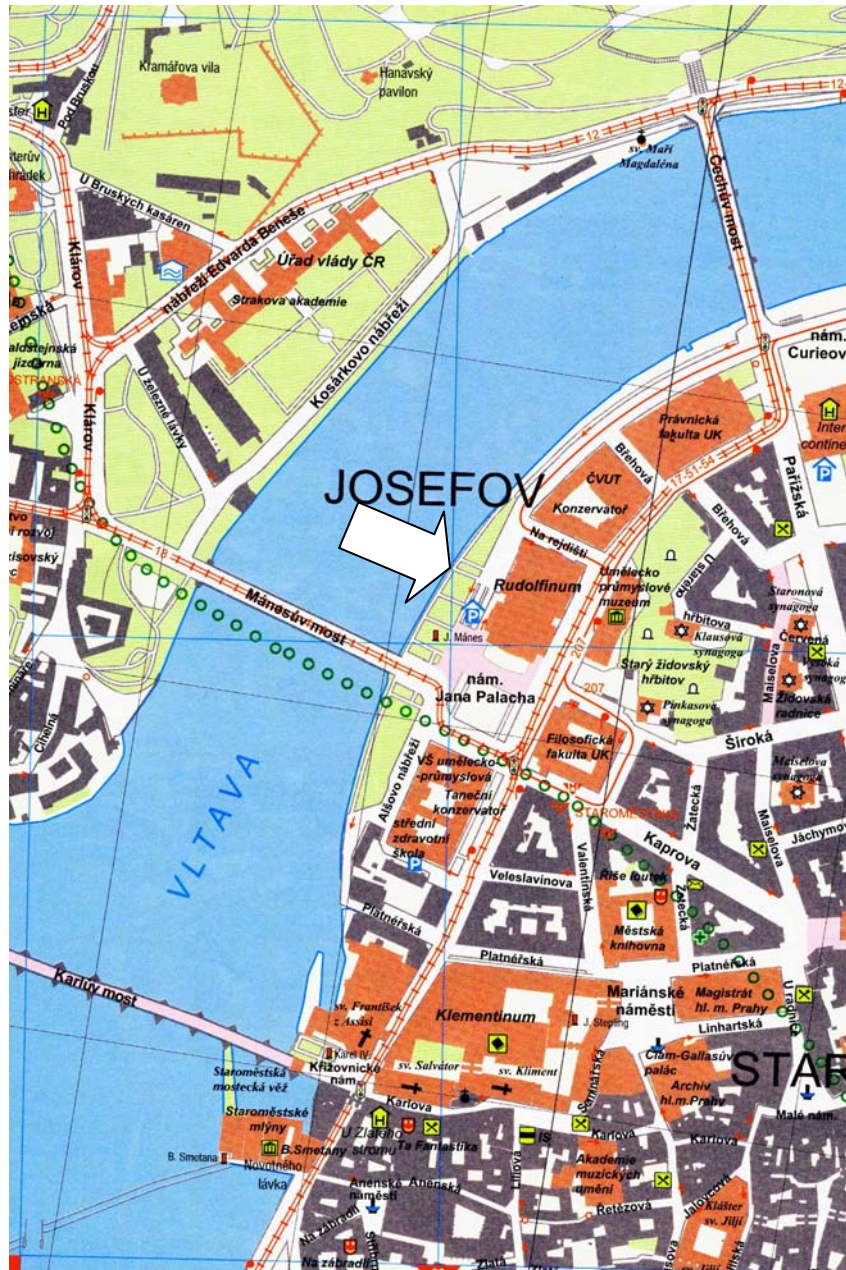
→ 1872 - Libeň, Podvinní

1824 - Zbraslav, Ant. Richter → 1838 - cukrovar

1827 - Jemník u Slaného (FeS_2)

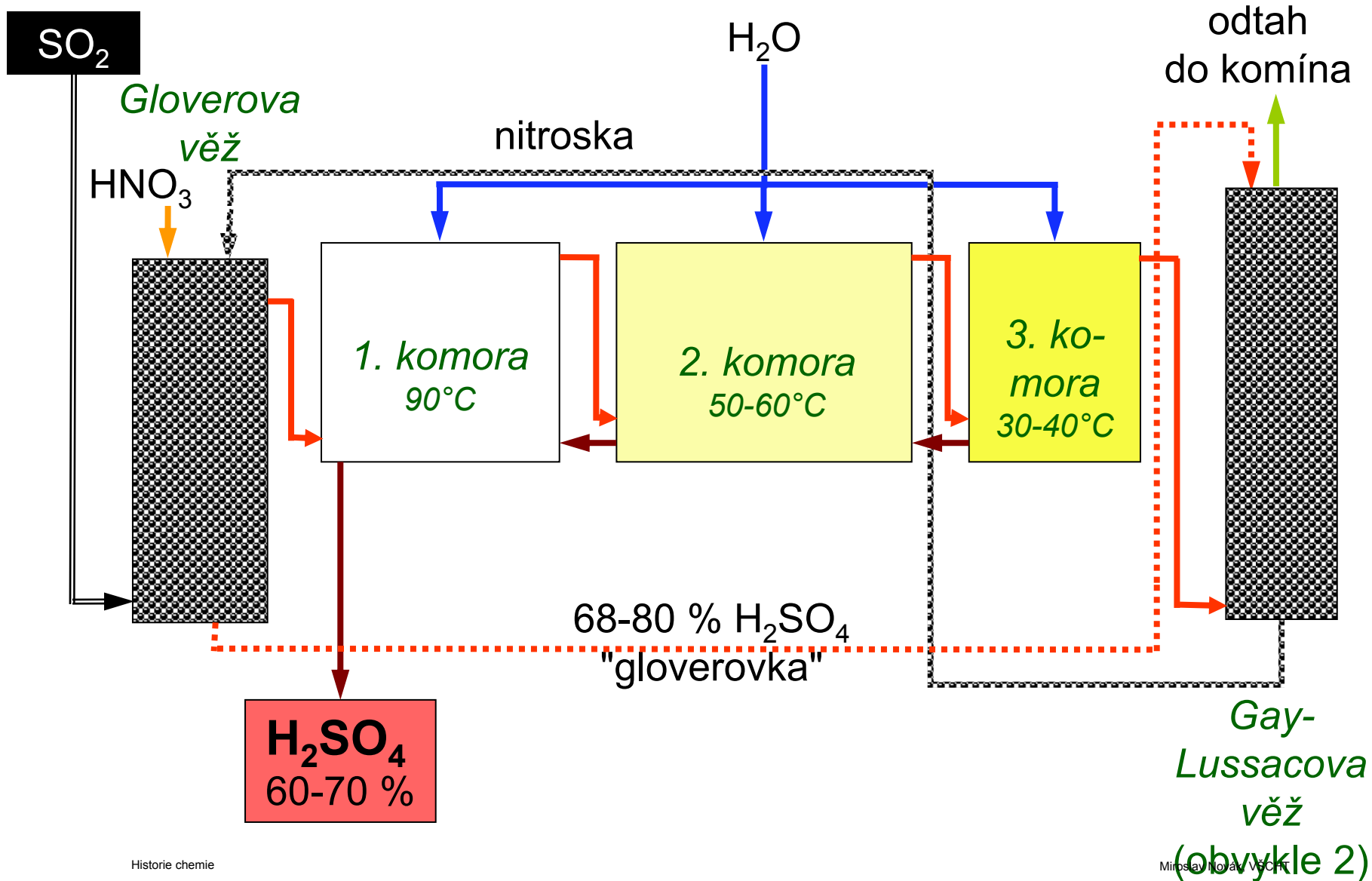
1850 - Kaznějov, Davidov

Ústí nad Labem, Lovosice, Přerov, Kolín,

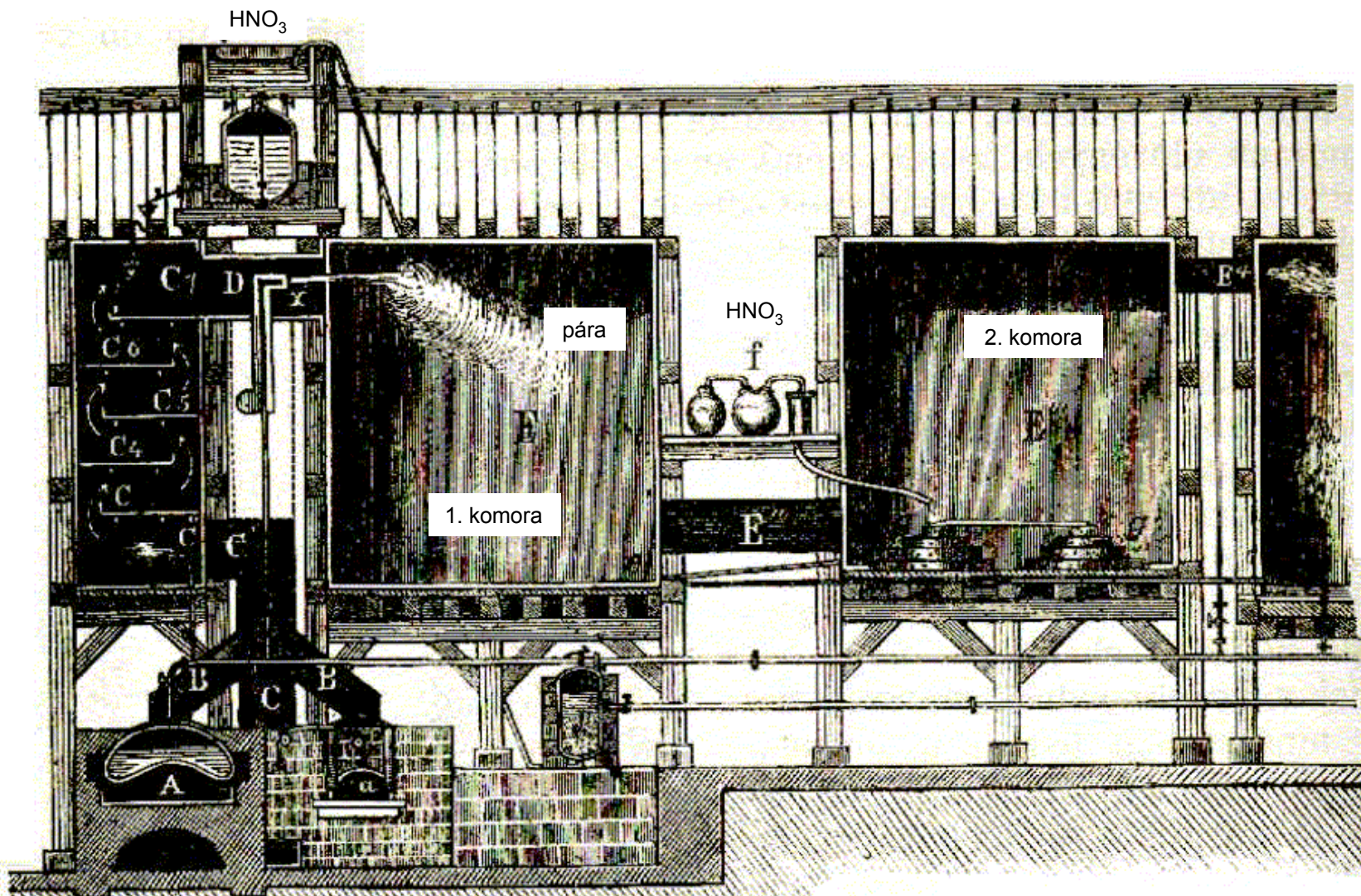


Historie chemie
Lokalizace továrny na výrobu komorové kyseliny sírové v centru Prahy
Miroslav Novák / ŠOHT

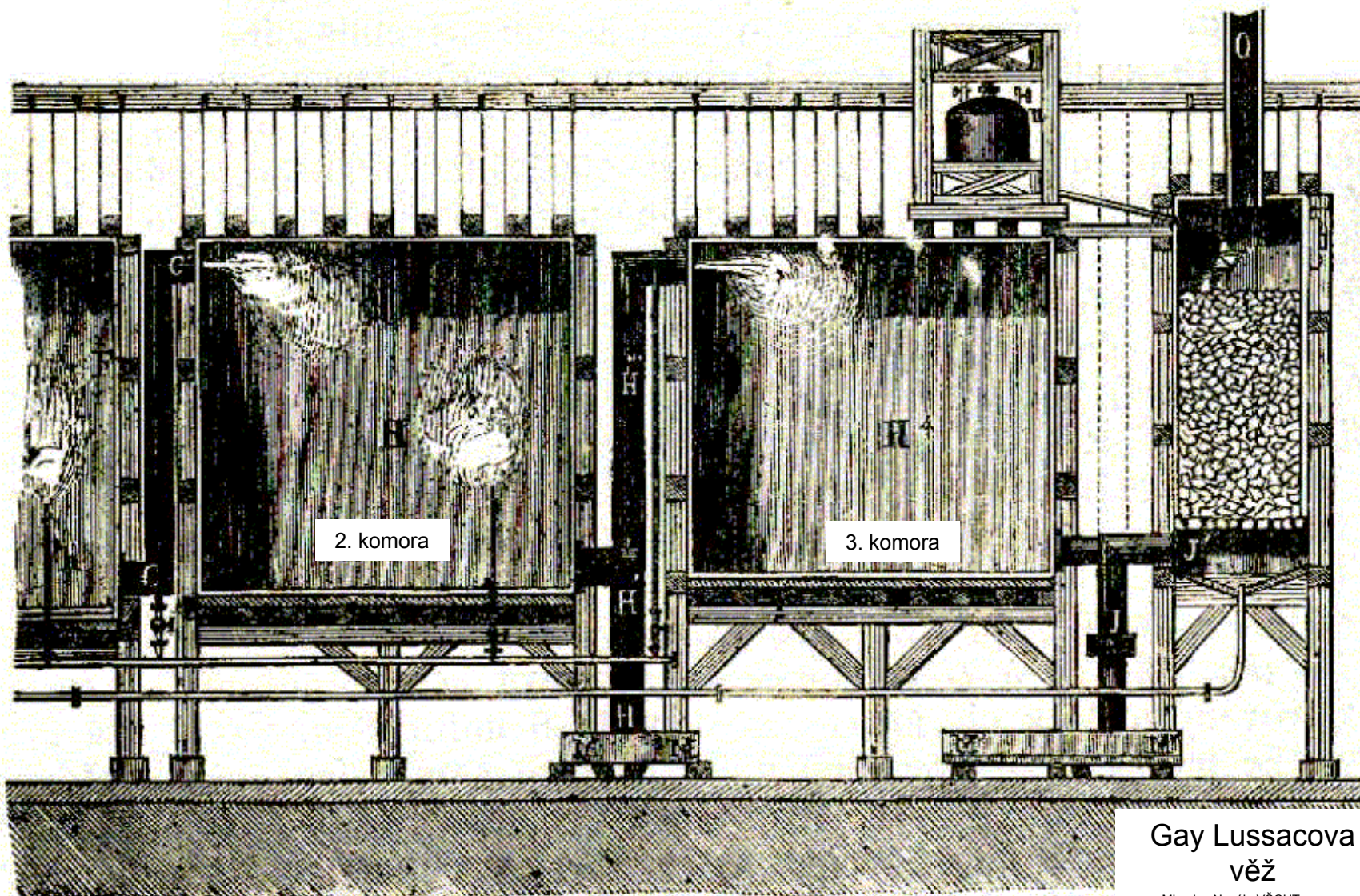
Schéma komorového způsobu



Starší uspořádání komor



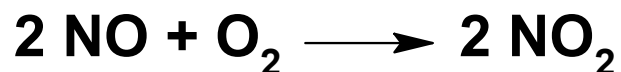
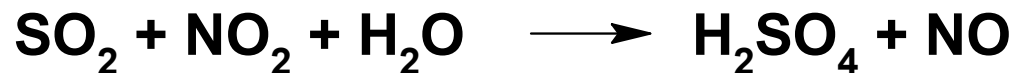
Starší uspořádání komor



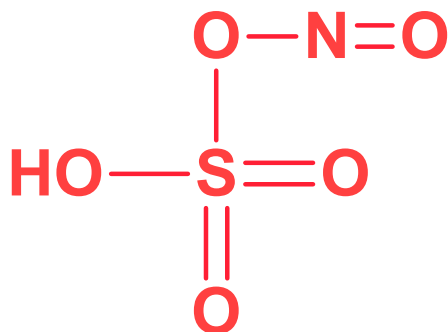
Gay Lussacova věž

Miroslav Novák, VŠCHT

Probíhající reakce

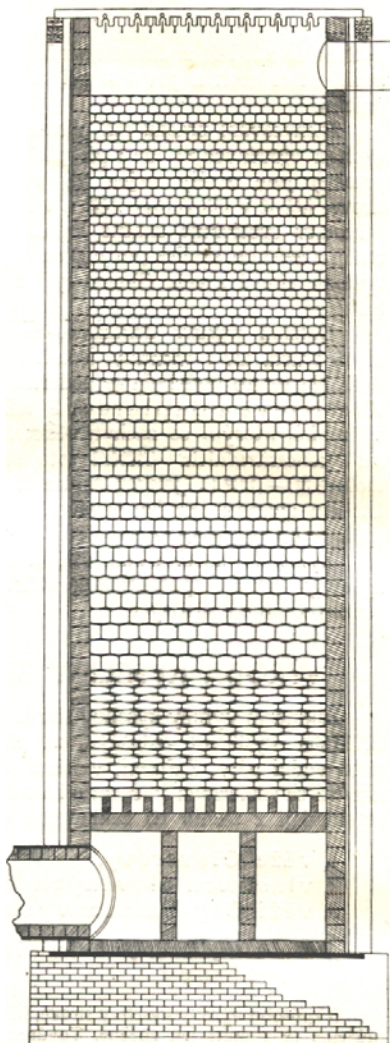


Kyselina nitrosylsírová (roztok v H_2SO_4 = nitroska)



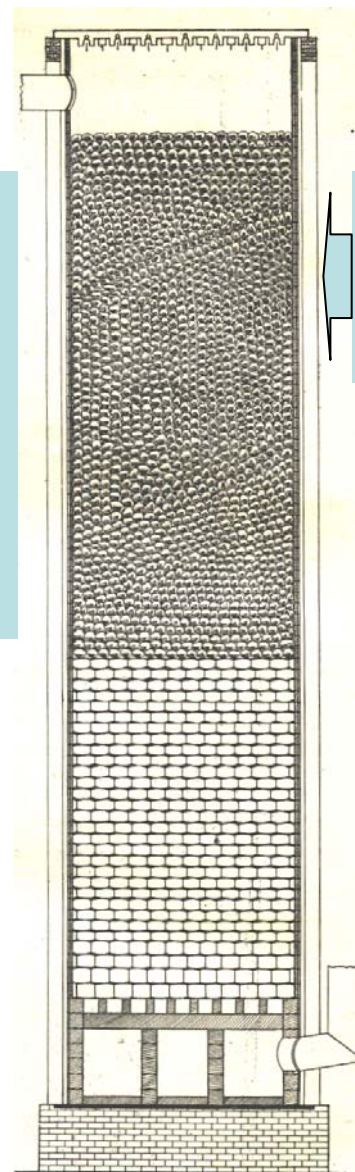
Věže

- ochlazení vstupujících plynů (300→70 °C)
- rozklad nitrosky z Gay-Lussacovy věže
- doplnění NO_x (HNO_3)
- zachycení posledních zbytků prachu



Gloverova věž

- zachycení NO_x (denitrifikace)



Gay-Lussacova věž

VĚŽOVÁ VÝROBA

- při komorové výrobě věže produkují 20 - 40 % vyrobené H_2SO_4
- přitom zaujímají objem pouze 2 - 4 % objemu komor

komorová výroba z 1 m³ ~ 5 - 10 kg 100 % $\text{H}_2\text{SO}_4/24$ h

věžová výroba z 1 m³ ~ 50 - 200 kg 100 % $\text{H}_2\text{SO}_4/24$ h

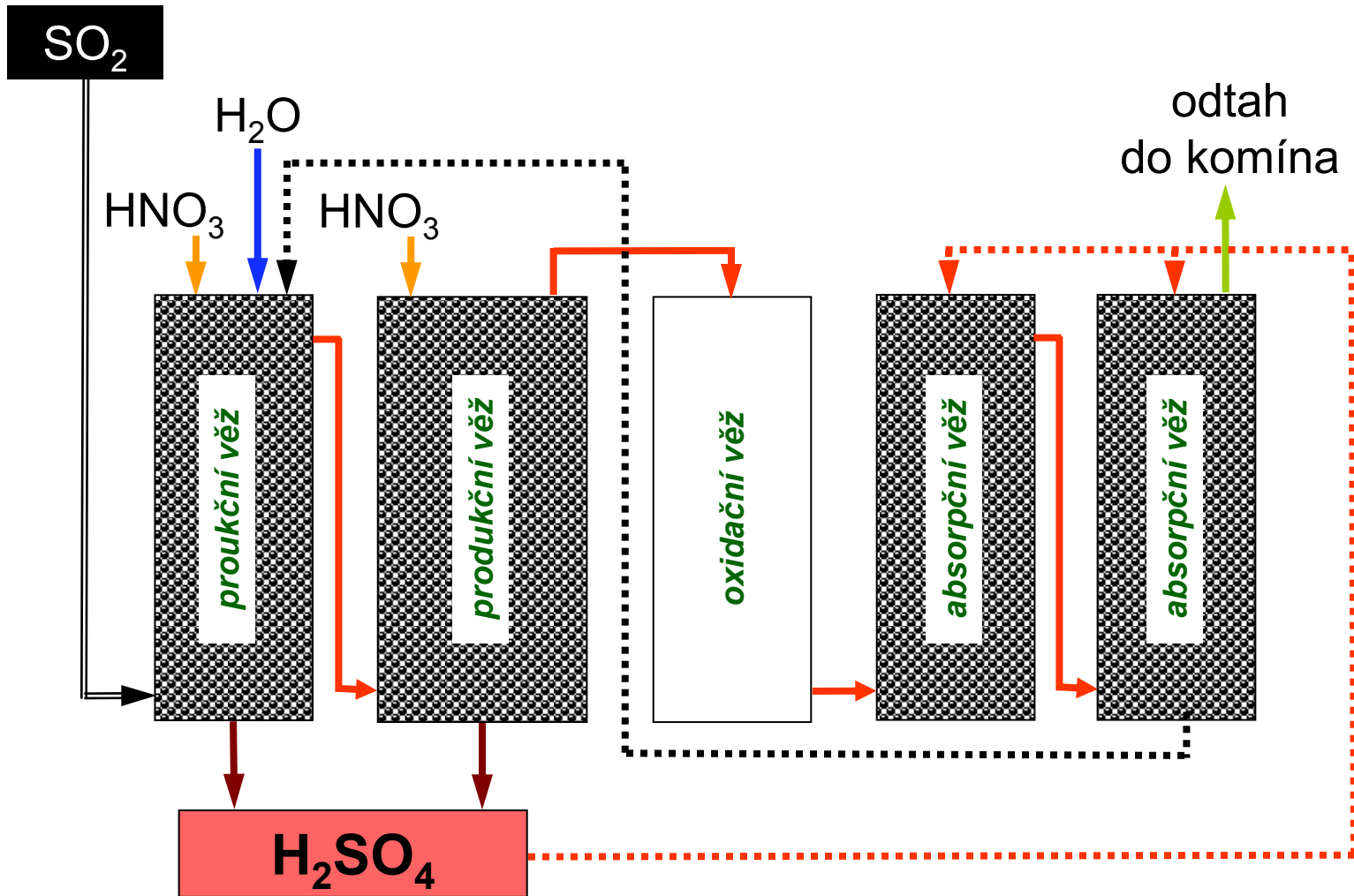
zavedena souběžně

- v Hrušově nad Odrou (u Ostravy)

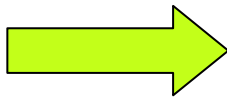
- v Německu

Lovosice

Schéma věžové výroby



KONCENTROVÁNÍ H₂SO₄

komorová kyselina	60 - 70 %		96-98 % H ₂ SO ₄ (66 °Bé)
věžová kyselina	až 92 %		

- přímé působení horkých kouřových plynů
- destilace za normálního nebo sníženého tlaku

retorty z Pb (pro koncentrace do ca 80 %),
Pt, pozlacené Pt
křemíkové litiny (fersilitu)

po zavedení kontaktního způsobu koncentrování ztratilo význam

KONTAKTNÍ VÝROBA

reakce na monopol české kyseliny sírové (firmy
J.D.Starck)

přímá katalytická oxidace SO_2 na SO_3



1875 **Clemens Winkler** (1838-1904; 1886 - objevil Ge)

katalysátor - platinovaný asbest

- Pt na solích alkálií, alkalických zemin

1888 **BASF**

katalysátor - V_2O_5

u nás:

1897 Ústí nad Labem (Pt katalyzátor)

trubkové nebo etážové reaktory

Trubkový reaktor + výměník

