

17. april 2013

Svovl som grundstof og som svovldioxid eller svovlsyre er verdens vigtigste råstof for den kemiske industri, der igen afsætter den som gødning til landbruget, raffinaderier, malmludning, vulkaniseirng, medicin med mere. I 2009 blev der produceret 68 Mt., heraf kom 60 % fra rensning på olieraffinaderier, 28 % fra malm-smeltning og 12 % fra minedrift på svovl og pyrit, står der i statistikken, men der er ikke længere minedrift på svovl. Geografisk kom 15 % fra Kina (malm), 14 % fra USA (gas og olie), 12 % fra Canada (oliesand) og 11 % fra Rusland (gas og olie).

Gennem mange år var Sicilien det svovlrigeste land. Det forekom som ren vulkansk svovl, der blev brugt til svovlsyre og som igen brugtes til kunstgødning og sprængstoffer, senere til enhver form for industriel fremgang. Svovl blev navnlig brugt til sort krudt fra ca 1300 i Europa og i 1627 brugtes krudt også som sprængstof i miner i Schemnitz/Banska Stiavnica, i 1645 i Freiberg osv. Svovlsyre er en af de mest anvendte kemikalier. Det blev først velkendt da Johann von Helmont ca 1600 destillerede svovlsyre af jernsulfatet grøn vitriol. Muligvis var det Helmont, der i 1579 indrettede en vitriolfabrik på grundlag af pyrit og chalkopyrit i Davidstollen, Harzgerode, Harzen. Blykammermetoden til fremstilling af svovlsyre blev opfundet af John Roebuck i 1746 og senere forbedret af Gay-Lussac. Peregrine Phillips fik patent på kontaktmetoden i 1831, men først med vanadium som katalysator fra 1899 fik den stor betydning. Haldor Topsøe er i dag en af de førende producenter af katalysatorer til fremstilling af svovlsyre.

Den kemiske industri ændrede samtidig råstoffet fra vitriol og svovl til pyrit. Det græske ord "pyr" betyder ild og henviser til den gule metalglans eller til de gnister, man får ved at slå på pyrit med en metalklump. Det første mineral, der blev eksporteret fra Amerika til England, var pyrit, fordi man troede at det var guld! I 1856 opdagede man store forekomster af pyrit i Rio Tinto, Spanien, som fortsatte ind i Portugal og de blev snart de største producenter af svovlsyre. Pyrit er som regel ledsaget af chalkopyrit med kobber og undertiden med bly- og sølv-holdig galenit samt zink-holdig sfalerit. Endelig bemærkes, at chalkopyrit kan indeholde uran, men det gør granit som regel også.

Ehrenfriedersdorf, Sachsen begyndte at producere tin i 1240 og der var ca 4,2 kg tin og 21,2 kg arsenmel = arsenolith pr kubikmeter sten. På grund af arsen blev malmen

ristet to gange mod normalt én gang for at befri den for arsen og svovl. Hieronymus Zürich grundlagde en arsenikfabrik i 1564 ved hjælp af et 95 m giftfang over malmristningen og gennem 200 år solgtes arsen som "Arkanum" til bekæmpelse af skadedyr, fjernelse af hår på garverier, flusmiddel i glasværker, affarvningsmiddel, fyrværkeri osv.

Joakim Beck oprettede et alunværk ved Andrarum i Skåne 1637 og da svenskerne overtog Skåne i 1658 gik værket til Piper-slægten. Alunskiferen indeholdt pyrit og illit. Gennem ristning ved høj temperatur omdannedes pyrit til svovlsyre, der ved tilsætning af vand reagerede med illit under dannelse af letopløselige kaliumaluminiumsulfater. Efter udludning og inddampning kunne alunsaltet indvindes direkte fra opløsningen. Samtidigt med alunsaltet udfældedes rødt slam, der var et vigtigt råmateriale for fremstilling af den røde farve – faluröd – der pryder de fleste svenske træhuse. I begyndelsen af 1800-tallet fandtes 8 alunbruk og de producerede et år mere end 250.000 kg alun. Den sidste alunproduktion ophørte i 1912, men alunskiferen har også interesse som råvare til energi, cement og andre produkter

Minedrift skaber affald med store mængder pyrit, der med regnvand let iltes til giftige sulfosalte, især jernsulfat melantherit og lignende. Antikkens navne for svovlsyre var vitriol, mens grøn vitriol eller jernvitriol var melantherit. Kobbervitriol er chalkanthis = blåsten og zinkvitriol er goslarit. Det er sulfater, der hører til alunit-jarosit-gruppen. Det var den kemiske iltning med lavt pH. Iltningen fortsætter som en bakteriel proces. Svovlbakterien Thiobacillus ferrooxidans er f.eks. i stand til at udnytte iltningen af jern som energikilde. Den bakterielle produktion af svovlsyre er meget større end ved kemisk iltning. Svovlbakterien Thiobacillus ferrooxidans er fundet overalt på jorden i de områder, hvor svovlkis er tilgængeligt for vand og luft. Selv i Peary Land i det allernordligste Grønland er bakterien fundet som en stamme, der har tilpasset sig de lave temperaturer, og som kan ligge i dvale de 10 måneder om året, hvor der ikke er flydende vand til rådighed for dens livsprocesser.

Kobberproduktionen på Cypern gennem 9000 år er beskrevet af Ralf Busch: Kupfer für Europa. Bergbau und Handel auf Zypern. 1999. Kobber blev fremstillet af kobbersulfidmalm blandet med kiseljord Umbra, der også var manganholdig og

dermed blev smeltepunktet sænket og viskositeten øget. Under ristningen fordampede svovlet.

Svovlproblemet er omfattende. Kuldioxid-forureningen var udbredt i 1600-tallet. Sven Rydberg beretter i bogen om "Det Stora Kopparberget" 1988, s. 93: "Roströken hade blivit ett signum för Falun. Den resande Uppsalastudenten Andreas Julinus berättar: "Husen utvärtas bliva av den rökens ymnighet lika såsom med tjära besprängde. Och det som underligare är, understundo kan folket på gatan ränna huvudena samman, intet seendes vem dem möter på ljusa dagen."

USA's miljøvern EPA skønnede i 1985, at USA havde 50 mia. t mineaffald, der blev produceret 1 mia. t årligt og der var 66 større forureningssager i gang. På Filippinerne blev der i 1975-88 udledt 84 mill. t giftigt vand i Calancun Bay fra kobberminer. En af verdens største kobberminer Chuquicamata i Chile har efterladt 11,4 mill. t affald med pyrit, der iltes til jernsulfater og forgifter al vand i nærheden. Spanien fik en oversvømmelse i april 1998, hvor 6 mio. kubikmeter giftvand fra en mine forurenede floden Guadiamar og nærliggende landbrugsjord langs 70 km strækning. Rumænien fangede 1200 t døde fisk i 2000 efter oversvømmelse fra en minedam. Selv tilsyneladende harmløst affald fra klinker har vist sig at blive omdannet til giftigt affald på kort tid. Lossepladser er farlige. Gæster med nylonstrømper på Dansk Soyakagefabrik, Amager 1935-1981, mistede strømperne på grund af ætsende svovlsyredampe.

På det tredje nordiske naturforskersmøde i Stockholm 1842 forelagde danskeren W.C. Zeise (1789-1847) resultater fra en række undersøgelser af svovlholdige forbindelser, herunder rådden kål. Den svenske kemiker Berzelius skrev følgende til Wöhler: "Zeise fortalte om sine forsøg med indvirkning af phosphor og svovl på acetone og viste nogle af de stoffer, han havde fået dannet. De 3 var faste, ét var flydende. Det stank (med en lugt som kattepis) så meget, at hele det hus, hvori han arbejdede, blev forpestet. Værten gjorde jagt på alle katte i huset og lod dem drukne. Da det ikke hjalp, undersøgte man sagen nærmere og fandt, at Zeise var den egentlige kat. Ham kunne man jo ikke drukne, men man behandlede man så dårligt, at han ikke vovede at fortsætte forsøgene." Det fortælles endvidere af Stig Veibel, at Zeise en aften blev bortvist fra det kgl. Teater, da lugten hang så vedholdende i hans tøj, at hans nærværelse blev utålelig for dem, han sad i nærheden af.

I USA fandtes mange steder svovl 200-300 m under jorden. Over en salthorst i Texas fandtes 45 mill. tons svovl. Herman Frasch ledte i 1891 vand på 175 grader ned til svovlet gennem to rør og gennem et tredje rør begyndte er at strømme en kilde med svovl til overfladen. Sicilien og Spanien blev hårdt ramt af den amerikanske konkurrence.

Kampen sluttede ikke her, for man mekaniserede i stordrift af pyrit og vandt igen over svovlet. Begge mineraler fik imidlertid snart en ny konkurrent, nemlig svovl fra gips og anhydrit. Imperial Chemical Industries (ICI) blev oprettet i England 1926 ved forening af en række kemiske virksomheder. ICI brugte syntetisk ammoniak fremstillet af kvælstof fra luften til anhydrit fra Billingham i County Durham og fik ammoniumsulfat, der var den billigste kunstgødning.

Carl Friedrich Claus tog i 1883 patent på indvinding af svovl fra olieraffinaderier og naturgas-forædling. Efter anden verdenskrig var svovl-lejerne næsten udtømte og man erstattede den med svovl fra pyrit, anhydrit og fra de svovlholdige luftarter, som røgen fra mange fabriksanlæg indeholdt. Omkring 1980 indeholdt råolie ca 0,5 % svovl og det blev ikke regnet for et problem udover dets ætsende virkninger. Med det stigende forbrug af olie fra de enkelte felter fordobledes svovlindholdet og svovl blev et affaldsprodukt, der stiger hurtigt med udnyttelsen af oliesand, naturgas og skifergas. Ved fremstilling af fosfat-gødning bruges svovlsyre og fosfat-malm, der giver et stærkt radioaktivt affald. Flyveaske fra kulkraft er også radioaktiv, men offentlighedens søgelys er fortsat ensrettet mod affald fra atomkraftværker.

Energiudgifterne til produktion af kobber på Imatra, Finland var meget store. Kobber blev produceret over to trin: først sintring, det vil sige stærk opvarmning uden at smelte for at mindske malmens størrelse ved afgivelse af svovl. Malmen blev derefter knust. I næste trin brugtes varme til reduktion af kobbersulfid til metal. Petri Bryk og John Ryselin, Outokumpu opfandt i 1946 "autogenous melting", hvor de to trin blev til et trin. Metoden udnyttede den naturlige varmerekation mellem kobber og jernsulfider for at øge temperaturen til malmens smeltepunkt. Metoden blev forsøgsvis afprøvet på Harjavalta i 1946 og indført i 1948 som "flash smelting". Energiudgifterne faldt fra 40 % i 1948 til 7 % af kobberproduktionens udgifter i 1953.

Svovldioxid er en ætsende vædske, der koger ved minus 8 grader og som bruges af papirmøller og den kemiske industri. Eero Mäkinen fandt på at krydse

kobbersmeltning på Outokumpu med Kemira's svovlsyre fabrik for at undgå forurening med svovldioxid og det lykkedes.

Danmarks jord indeholder svovl som sulfider og det indgår i organiske stoffer. Ved nedbrydning af organisk stof dannes svovlbrinte, der vil udfælde eventuelt jern i vandet som svovljern, og da endvidere sulfater under visse reducerende forhold reduceres til sulfid, er der betingelser for at tørv og dyndaflejringer bliver rige på svovljern. Ved forvitring af pyrit opstår en stærk sur front, der opløser kalk og andre mineraler. I nogle boringer har vandet været så surt, at det har opløst aluminium.

Hans Kloster