

Różański, Wacław / Słomkowska, Irena

Przydatność węgla drzewnych do starożytnego wytopu żelaza w świetle badań nad ich reaktywnością

Kwartalnik Historii Nauki i Techniki 19/4, 729-736

1974

Artykuł umieszczony jest w kolekcji cyfrowej Bazhum, gromadzącej zawartość polskich czasopism humanistycznych i społecznych tworzonej przez Muzeum Historii Polski w ramach prac podejmowanych na rzecz zapewnienia otwartego, powszechnego i trwałego dostępu do polskiego dorobku naukowego i kulturalnego.

Artykuł został zdigitalizowany i opracowany do udostępnienia w internecie ze środków specjalnych MNiSW dzięki Wydziałowi Historycznemu Uniwersytetu Warszawskiego.

Tekst jest udostępniony do wykorzystania w ramach dozwolonego użytku.



PRZYDATNOŚĆ WĘGLI DRZEWNYCH DO STAROŻYTNEGO WYTOPU ŻELAZA W ŚWIETLE BADAŃ NAD ICH REAKTYWNOŚCIĄ

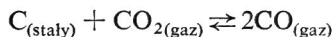
Podczas wytopu żelaza w prymitywnych piecykach typu świętokrzyskiego nieodzownymi materiałami do prowadzenia procesu są: ruda żelazna, węgiel drzewny i powietrze. Przy prowadzeniu procesu metalurgicznego w dymarce węgiel drzewny na skutek spalania się dostarcza pewnej ilości energii cieplnej, nagrzewając tym samym do odpowiedniej temperatury materiały wsadowe. Równocześnie węgiel drzewny, odbierając tlen od rudy, spełnia rolę reduktora.

Redukowanie tlenków żelaza w rudzie może odbywać się za pomocą tlenku węgla i wówczas taka redukcja nosi nazwę pośredniej, względnie samego węgla, czyli na drodze tak zwanej redukcji bezpośredniej. Redukcja pośrednia może zachodzić przy stosunkowo niskich temperaturach, począwszy już od około 673°K (400°C), gdy redukcja bezpośrednia wymaga temperatur wyższych, powyżej 1273°K (1000°C).

Z tego też powodu zasadniczy proces redukcji rudy żelaznej odbywa się w szybiku pieca za pomocą tlenku węgla, gdy tymczasem redukcja bezpośrednia zachodzi w okolicach dysz, gdzie panuje największa temperatura, dochodząca do 1623°K (1350°C), a nawet do 1673°K (1400°C). Źródłem tlenku węgla w dymarce jest dwutlenek węgla, który powstaje w pierwszych stadiach spalania węgla drzewnego w okolicach doprowadzania powietrza przez dysze, a następnie reagując z węglem pierwiastkowym węgla drzewnego daje tlenek węgla.

W starożytnych żuźlach znalezionych przez archeologów w rejonie Gór Świętokrzyskich spotyka się resztki nie spalonych węgla, pochodzących z drzew iglastych i bukowych.

Jak dowiodły badania licznych autorów, optymalna ilość tlenku węgla powstająca wg reakcji Boudouarda wyrażonej równaniem:



jest ściśle związana z reaktywnością paliwa.

Węgiel drzewny będzie tym bardziej reaktywny, im więcej powstanie tlenku węgla w gazach poreakcyjnych. Dlatego badanie reaktywności różnych gatunków węgla drzewnych wobec dwutlenku węgla przy odpowiednich temperaturach ma istotne znaczenie dla ich przydatności do procesu metalurgicznego w dymarce. Celem ustalenia, jak zachowuje się w czasie procesu redukcji dany gatunek węgla drzewnego, poddano badaniom reaktywności wobec dwutlenku węgla węgle drzewne z drzew bukowych, sosnowych i jodłowych. Powyższe węgle otrzymano w mierzach podczas prowadzenia wytopów doświadczalnych w Nowej Słupi.

Próbki do badań pobierano z każdego gatunku węgla drzewnego wg ogólnie obowiązujących zasad pobierania próbek. Z otrzymanych próbek

ogólnych o wadze 6 kg po odpowiednim rozkruszeniu i uśrednieniu wydzielano średnie próbki laboratoryjne. Z tak otrzymanych średnich próbek laboratoryjnych przygotowano próbki analityczne węgla drzewnych oraz równoległe próbki do badania reaktywności o wymaganej wielkości ziarna od 1 do 3 mm.

Z próbek analitycznych wykonano analizę badanych węgla drzewnych, obejmującą następujące oznaczenia, wyrażone w % wagowych i ujęte jako średnie z trzech pomiarów w tabeli 1: oznaczenie węgla

Tabela 1

Charakterystyka badanych węgla drzewnych

Rodzaj węgla drzewnego	Zawartość w % wagowych			
	C	H ₂	W ^a	V ^b
Węgiel drzewny bukowy	86,07	2,02	4,40	10,07
Węgiel drzewny jodłowy	83,86	2,85	3,22	18,42
Węgiel drzewny sosnowy	78,54	2,78	4,12	21,03

pierwiastkowego (C), wodoru (H₂), wilgoci powietrzno-suchej (W^a) oraz części lotnych (V^b — w przeliczeniu na substancję suchą i bezpopiołową).

Badania reaktywności węgla drzewnych wykonano za pomocą metody genewskiej; użyto właściwego do tego celu zestawu aparatury. Według tej metody miernikiem charakteryzującym stałą szybkości reakcji zgazowania paliwa wobec dwutlenku węgla jest wskaźnik szybkości reakcji *k*. Wyraża on ilość dwutlenku węgla zredukowaną do tlenku węgla przez jednostkę masy paliwa, w jednostce czasu przy ściśle określonej temperaturze i przy stałej określonej szybkości strumienia dwutlenku węgla. Odważka węgla drzewnych o ziarnie od 1 do 3 mm do każdorazowej serii badań wynosiła 7 g. Wyniki badań podano w tabeli 2 jako średnie z trzech pomiarów.

Tabela 2

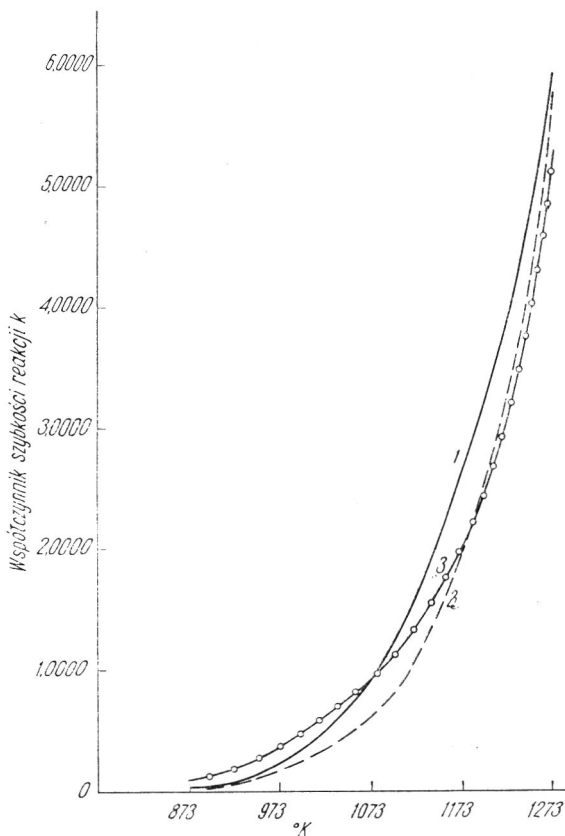
Zależność współczynnika szybkości reakcji *k* od temperatury

Temperatura		Współczynnik szybkości reakcji <i>k</i>		
°K	°C	Rodzaj węgla drzewnego		
		bukowy	jodłowy	sosnowy
873	600	0,0451	0,0451	0,0847
973	700	0,2473	0,2246	0,3795
1073	800	0,8994	0,5700	0,8892
1173	900	2,6063	1,9711	2,0590
1273	1000	5,9608	5,8696	5,2990

WYNIKI BADAŃ

Wyniki analizy elementarnej i zawartości części lotnych badanych węgla drzewnych podano w tablicy 1, a wyniki badań zdolności reaktywnej poszczególnych gatunków węgla drzewnych ujęto w tablicy 2, którą

ilustruje rysunek 1. Na rysunkach 2, 3 i 4 podano wyniki badań jako funkcję $[CO] = f(\tau)$, ilustrującą zależność koncentracji węgla od czasu, w ciągu którego dwutlenek węgla pozostaje w zetknięciu z badanymi węglami drzewnymi przy poszczególnych temperaturach.



Ryc. 1. Zależność współczynnika szybkości reakcji k od temperatury dla węgla drzewnych

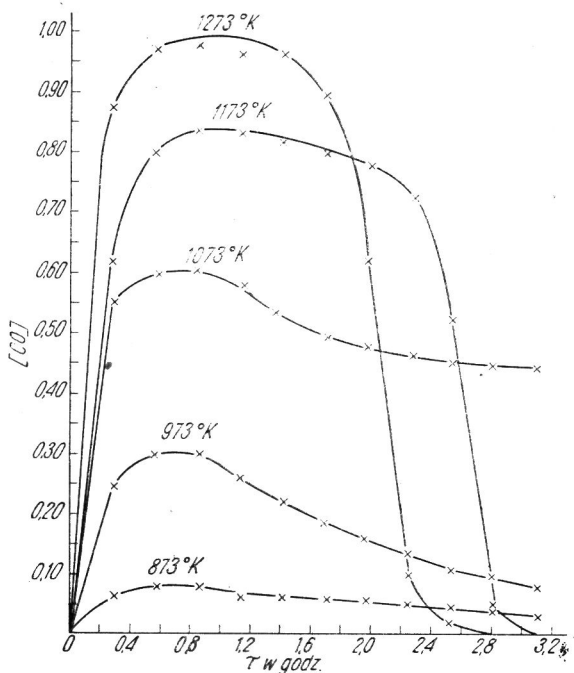
Рис. 1. Зависимость коэффициента скорости реакции k от температуры для древесных углей
Fig. 1. In charcoals — the dependence of the speed coefficient of the reaction k on the temperature

OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

Z wykresu przedstawionego na rysunku 1 wynika, że w przedziale temperatur od 873 do 1073°K (600—800°C) największą reaktywność wykazuje węgiel drzewny sosnowy, w dalszej kolejności bukowy i jodłowy. Przy wyższych temperaturach, tj. od 1073 do 1273°K (800—1000°C) najaktywniejszy jest węgiel drzewny bukowy, następnie jodłowy i wreszcie węgiel drzewny sosnowy.

Z wykresów przedstawionych na rysunkach 2, 3 i 4 dla poszczególnych węgla drzewnych wynika, że przyrost temperatury o 100°C powoduje w zależności od ich zdolności reaktywnej różny wzrost koncentracji węgla.

tracji tlenku węgla w czasie. Przy temperaturze 873°K (600°C) koncentracja tlenku węgla dla węgla drzewnego sosnowego jest największa [CO] = 0,14, gdy dla węgla drzewnych: bukowego i jodłowego koncentracja tlenku węgla jest dużo niższa i wynosi [CO] = 0,08.



Ryc. 2. Zależność składu gazu od temperatury i czasu, w ciągu którego CO₂ pozostaje w zetknięciu z węglem drzewnym bukowym

Рис. 2. Зависимость состава газа от температуры и времени, в течение которого CO₂ остается в соприкосновении с буковым древесным углем

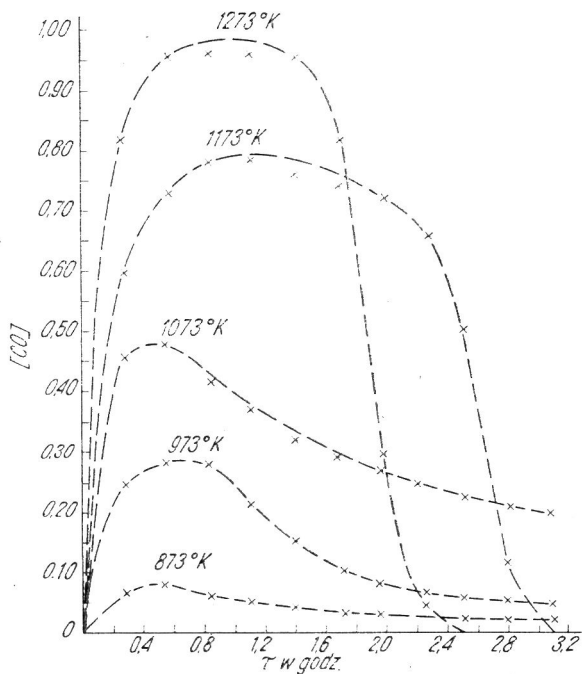
Fig. 2. The dependence of the gas' composition on the temperature and the time during which CO₂ remains in contact with beech charcoal

Przy temperaturze 973°K (700°C) koncentracja tlenku węgla dla węgla drzewnego sosnowego jest również najwyższa w porównaniu z pozostałymi węglami drzewnymi i wynosi [CO] = 0,42, dla węgla zaś drzewnych: bukowego [CO] = 0,30, jodłowego [CO] = 0,28. Powyższe różnice zostały niewątpliwie spowodowane większą zdolnością reaktywną węgla drzewnego sosnowego, przy niższym zakresie temperatur, w porównaniu z pozostałymi badanymi węglami drzewnymi przy tych samych temperaturach.

Przy temperaturze 1073°K (800°C) najniższą koncentrację tlenku węgla [CO] = 0,48 wykazuje węgiel drzewny jodłowy. Pozostałe węgle drzewne przyjmują wartość [CO] = 0,60. Przy temperaturach od 1173 do 1273°K (900—1000°C) nie zauważa się już większego zróżnicowania koncentracji tlenku węgla dla badanych węgla drzewnych, której wartość wynosi od [CO] = 0,76 do [CO] = 0,84 dla temperatury 1173°K

(900°C) i od $[CO] = 0,94$ do $[CO] = 0,97$ dla temperatury 1273°K (1000°C).

Jednocześnie przeprowadzono orientacyjny pomiar reaktywności niewielkiej ilości węgla drzewnego wypreparowanego ze starożytnych kłóców żuźlowych. Otrzymane wyniki z dużym przybliżeniem są zgodne z reaktywnością badanego węgla drzewnego sosnowego.



Ryc. 3. Zależność składu gazu od temperatury i czasu, w ciągu którego CO_2 pozostaje w zetknięciu z węglem drzewnym jodłowym

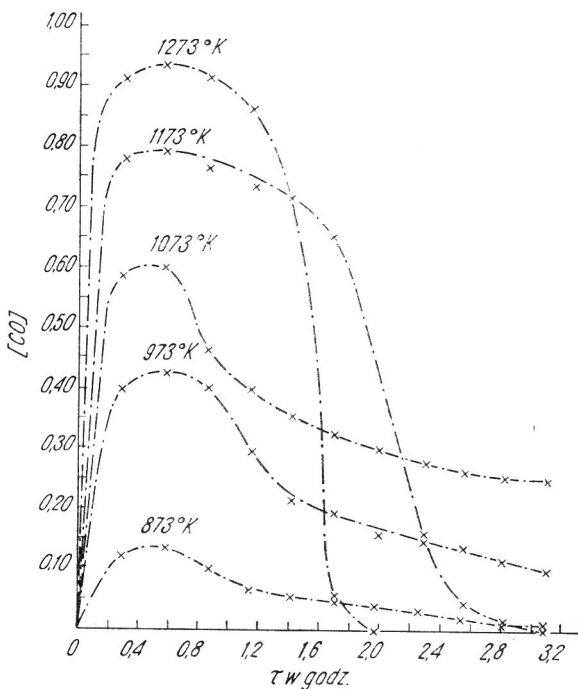
Рис. 3. Зависимость состава газа от температуры и времени, в течение которого CO_2 остается в соприкосновении с еловым древесным углем

Fig. 3. The dependence of the gas' composition on the temperature and the time during which CO_2 remains in contact with fir charcoal

WNIOSKI

1. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że w zakresie temperatur od 873 do 973°K (600—700°C) najwyższy współczynnik szybkości reakcji k wykazuje węgiel drzewny sosnowy. W następnej kolejności węgiel drzewny bukowy i jodłowy. Przy temperaturach od 1073 do 1173°K (800—900°C) najbardziej reaktywny jest węgiel drzewny bukowy, w dalszej kolejności węgiel drzewny sosnowy i jodłowy. Przy temperaturze 1273°K (1000°C) nie stwierdza się większych różnic między współczynnikami szybkości reakcji k dla badanych węgla drzewnych.

2. Oceniając zdolność reaktywną poszczególnych gatunków węgla drzewnych można stwierdzić, że najodpowiedniejszy do wytopów dla procesu dymarskiego, i to szczególnie przy niższych temperaturach, podczas redukcji pośredniej będzie węgiel drzewny sosnowy jako najbardziej reaktywny, w dalszej kolejności węgiel drzewny bukowy i jodłowy.



Ryc. 4. Zależność składu gazu od temperatury i czasu, w ciągu którego CO₂ pozostaje w zetknięciu z węglem drzewnym sosnowym

Рис. 4. Зависимость состава газа от температуры и времени, в течение которого CO₂ остается в соприкосновении с сосновым древесным углем

Fig. 4. The dependence of the gas' composition on the temperature and the time during which CO₂ remains in contact with pine charcoal

3. Wydaje się, że hutnicy świętokrzyscy doceniali przydatność węgla drzewnego sosnowego przy wytopie żelaza w dymarkach, znajdowane bowiem w kłocach żuźlowych kawałki węgla są mieszaniną węgla drzewnego sosnowego i bukowego. Węgiel drzewny sosnowy ułatwiał redukcję rudy żelaznej w szybiku, natomiast węgiel drzewny bukowy sprzyjał redukcji bezpośredniej w okolicach dysz.

LITERATURA

1. H. Guérin: *Le problème de la réactivité des combustibles solides*. Paris 1945.

2. A. O. Jesin, P. W. Gield: *Chemia fizyczna procesów pirometalurgicznych*. Katowice 1966.
3. M. Kubiak, K. Rogaliński: *Użytkowanie lasu*. T. 1. Warszawa 1970.
4. W. Olpiński: *Studia nad reaktywnością paliw stałych przy zastosowaniu zmodyfikowanej metody Mayersa*. Prace IN BPW. Komunikat nr 42. Katowice 1949.
5. B. Roga, L. Wnękowska: *Analiza węgla i koksu*. Warszawa 1966.
6. T. Pawlik, I. Słomska: *Zagadnienie reaktywności koksu w piecach szymbowych do wypalania wapna*. „Cement — Wapno — Gips” 1971, nr 7 s. 223—227.
7. J. Szarawara, J. Ciupka: *O termodynamicznej interpretacji paliw*. „Koks — Smoła — Gaz” 1968 nr 12 s. 337—342.

B. Rужаньски, И. Сломска

ПРИГОДНОСТЬ ДРЕВЕСНОГО УГЛЯ ДЛЯ ПЛАВКИ ЖЕЛЕЗА В ДРЕВНИЕ ВРЕМЕНА В СВЕТЕ ИССЛЕДОВАНИЙ ИХ РЕАКТИВНОСТИ

В работе описан принцип проведения металлургического процесса в примитивных печах свентокшиского типа, в которых для плавки железа в качестве восстановителя применяется древесный уголь. В районе Свентокшиских гор встречаются разновидности древних шлаков, а в них имеются остатки несгоревших углей хвойных и буковых деревьев.

Количество окиси углерода, образующееся во время процесса восстановления тесно связано с реактивностью данного топлива. Чем более реактивен древесный уголь, тем больше окиси углерода образуется в газах после реакции и тем легче произойдет восстановление руды в шурфе.

С целью установления, что происходит во время процесса восстановления с данным сортом древесного угля, исследовали реактивность по отношению двуокиси углерода в кучах древесных углей, полученных во время экспериментальных плавок в Новой Слупии.

Исследования реактивности углей произведены при помощи женеvского метода трех сортов древесных углей, а именно: букового, елового и соснового в диапазоне температур от 873 до 1273°K.

Произведен также анализ исследуемых древесных углей. Результаты исследований представлены в таблицах и графиках.

На основании исследований установлено, что при низких температурах во время козвенчноо восстановления самым подходящим для плавок является сосновый древесныйу голь акт наиболее реактивный, а затем — буковый и еловый.

W. Różański, I. Słomska

THE SUITABILITY OF CHARCOALS IN THE ANCIENT SMELTING OF IRON ORE AS ESTABLISHED BY INVESTIGATION OF THEIR REACTIVITY

The paper discusses the metalurgical process in the primitive ovens of the Świętokrzyskie Mountains area in which charcoal was used as a reducer in the smelting of iron ore. There can be found in that area ancient slags and in them remnants of charcoals derived from coniferous and beech timber.

The amount of carbon oxide released in the process of reduction depends upon the reactivity of the given fuel. The more reactive is the charcoal, the more there will be carbon oxide in the resulting gases and the more successful will be the reduction of ore in the oven.

In order to find out how a given type of charcoal behaves in the process of reduction, the charcoals received from the test smeltings at Nowa Słupia were investigated for their reactivity against carbon oxide.

The investigations were done by means of the Geneva method on three kinds of charcoal, namely those of beech, fir and pine, within the temperature from 873 to 1273°K. The investigated charcoals were analysed. The results were indicated in tables and charts.

Thus it has been established that in lower temperatures, in the indirect reduction, the most suitable charcoal for smelting is that of pine, being the most reactive, and that it is followed by that of beech and fir.