

# K OTÁZCE HMOTNOSTNÍ BILANCE STARÝCH ŽELEZÁŘSKÝCH HUTNICKÝCH POCHODŮ

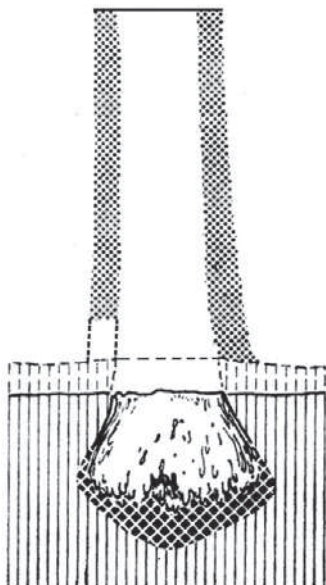
KAREL STRÁNSKÝ, JIŘÍ BAŽAN, JIŘÍ MERTA, VĚRA SOUCHOPOVÁ, LUBOMÍR STRÁNSKÝ

Vysoká chemická heterogenita základní rudné vsázky, nestejnomyšlnost chodu procesů přímé výroby železa z rud, režimu dřevouhelných vysokých pecí a režimů zkujňování vyrobeného surového železa v kujnicích výhních, které se zcela přirozeně odrážejí v nestejnomyšlnosti chemického složení, vlastností a chování předmětů jednotlivých produktů, je principiální příčinou, která brání exaktnímu fyzikálně-chemickému popisu dnes již po více než pět generací trvajícím zániku těchto železářských technologií.

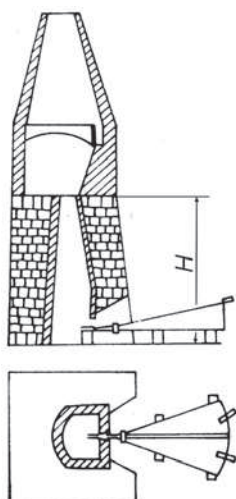
V posledních desetiletích byly na mnohých pracovištích, v rámci činnosti muzeí, kateder a ústavů vysokých škol, pracoviště Akademie věd, i zájmových organizací, uskutečněny pokusné tavby, jejichž cílem bylo rekonstruovat pochody přímé výroby železa z železných rud. Tyto tavby demonstrovaly s větším či menším úspěchem způsob práce hutníků – metalurgů od doby halštatské, přes dobu laténskou, římskou (starší, mladší, stěhování národů), až po slovanské osídlení (předhradištní až pozdně hradištní), celý středověk a část novověku až po závěr 16. století, kdy byla tato *přímá (primitivní) technologie výroby železa z rud* v českých zemích postupně vystřídána *technologíí nepřímé výroby železa z rud*. V Čechách to bylo kolem roku 1596, na Moravě v první polovině 17. století. Nepřímá technologie výroby surového železa z rud v dřevouhelných vysokých pecích, byla od svého nástupu spojena s technologií *zkujňování křehkého surového železa v kujnicích (zkujňovacích) výhních*.

Většina pokusných taveb byla zároveň provázena základní hmotnostní bilancí, tj. sledováním hmotností rudné vsázky, zvážením vyprodukované železné houby a strusky, a také kovářským zpracováním vyrobeného železa na prakticky používaný výrobek (nože, sekyrky, sekáče aj.). Některé z těchto pokusných taveb byly také doplněny chemickými a metalografickými i speciálními analýzami produktů, tj. želez a strusek, a většina z nich byla porovnávána s archeologickými nálezy pocházejícími z terénního výzkumu. Podobnou koncepci má soubor prací [5] obsahující historii zaniklých železářských lokalit, který kromě historie shrnuje výsledky chemických, fázových a metalografických rozborů strusek a železných předmětů, pocházejících z technologií výroby a zpracování železa z rud, které byly používány na teritoriu Českomoravské a Dražanské vrchoviny od nejstarších dob (cca od 2. století BC – *before Christ*) až po závěr 19. století.

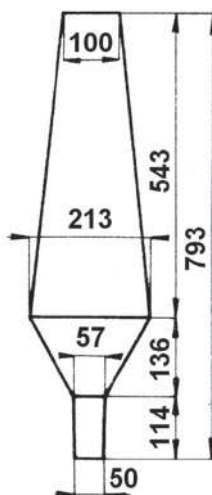
Navzdory do jisté míry omezené vypovídací hodnotě informací obsažených v souboru dosavadních nálezů jsme se pokusili, na podkladě analýz železářských produktů (želez a strusek) pocházejících z teritoria obou zmíněných vrchovin, podat alespoň základní hmotnostní bilanci zaniklých železářských pochodů. Tato bilance je podána pro pochody přímé výroby železa z rud, tavení v dřevouhelných vysokých pecích a zkujňování dřevouhelného surového železa. Schémata pecí, demonstrovujících zaniklé pochody výroby železa, jsou znázorněny na obr. 1 až 4. Přímá výroba železa z rud je přiblížena schématy redukčních pecí na obr. 1 a 2, nepřímá výroba železa z rud schématem dřevouhelné vysoké pece v Adamově u Brna a schématem kujnicí výhně na obr. 3 a 4. Na obr. 5 je současný stav adamovské vysoké pece.



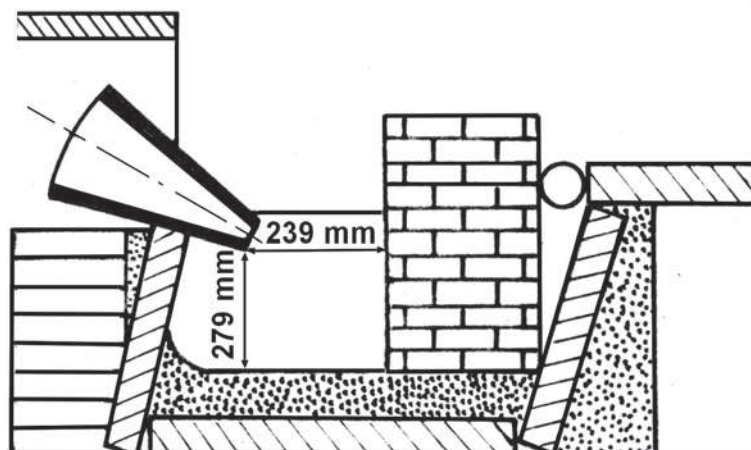
Obr. 1. Schéma redukční pece z doby římské podle Pleinera (vnitřní průměr vrcholu šachty byl u rekonstruovaných typů pecí experimentálně ověřen pokusnými tavbami v rozmezí cca 220 až 270 mm; nadzemní šachta se nedochovala; nistěj obsahovala dřevěné uhlí, vyredukované kujné železo a strusku).



Obr. 2. Schéma štýrské kusové pece (dýmačky) podle Kerla (H – výška štýrské kusové pece činila ještě v polovině 19. století 3,2 až 5,0 m; česká dýmačka byla zděná, šachtová pec, stavebním materiálem byl kámen písčítý [2]).



Obr. 3. Vnitřní profil dřevouhelné vysoké pece v Adamově u Brna (rok 1793, rozměry v cm).



Obr. 4. Schéma kujnicí výhňe převzaté z publikace Ivo Kruliše [4] (s. 48, obr. 29 – průřez výhňi pro české napouštěcí zkujňování při prvním údobí – tavení surového železa; na půdu výhňe se dala zralá struska bohatá kyslíkem a na ni vrstva uhelného mouru. Schémata na obr. 1 až 3 byla převzata z literatury [2] Dějiny hutnictví železa v Československu 1.



Obr. 5. Vnější tvar adamovské dřevouhelné vysoké pece v současnosti (Památková rezervace – Stará Huť u Adamova; bývalá Františčina huť ; foto 1999 K. Stránský).

## 1. Hmotnostní bilance přímé výroby železa z rud

Ve studii [1] bylo popsáno složení železné rudy a strusky jako surovin, které pocházely z tavby jedné a téže pece sloužící k přímé výrobě železa v laténské peci (ve druhé polovině 2. století BC). Zároveň byla v téže studii předložena hmotnostní bilance průběhu tavby této základní (primitivní) technologie přímé výroby železa z rud.

Železářská struska pocházející z přímé výroby kujného železa z rud v primitivních hutnických pecích představuje odpad, druhotnou surovinu, tohoto v historii nejdéle používaného hutnického pochodu [1]. Můžeme předpokládat, že hutníci používali jako základní vsázku do pece kvalitní železnou rudu, která jako základní složky obsahovala magnetit  $Fe_3O_4$ , křemen  $SiO_2$ , korund  $Al_2O_3$ , oxid vápenatý  $CaO$ , jisté nevelké množství oxidu  $MnO$ , a do jisté míry také fosfor, který uvažujeme vázaný jako  $P_2O_5$ . Vliv dalších přísad v prvním přiblížení neuvažujeme. Předpokládejme dále, že jako palivo bylo používáno dřevěné uhlí, které kromě uhlíku obsahuje po spálení jisté množství popele z původní hmotnosti dřevěného uhlí, v němž se nacházejí minerální látky obsahující sodík, draslík, vápník a další, které přejdou během pochodu jako přísady do železářské strusky.

Předpokládejme dále, že do strusky přejde z železné rudy veškerý oxid křemičitý  $SiO_2$ , hlinitý  $Al_2O_3$ , a vápenatý  $CaO$ , které nejsou ani oxidem uhelnatým, ani uhlíkem, při nízkých teplotách, charakteristických pro pochody přímé výroby železa z rud, redukovány. Předpokládejme rovněž, že k redukci dochází především u oxidů železa, že vliv redukce oxidů manganatého lze zanedbat, a že může být z rudné vsázky redukován do železa také fosfor, který tvoří s železem tuhý roztok. Konečně předpokládejme také, že do primitivní pece nebyly přísazovány kromě železné rudy a paliva žádné další přísady, a že také nedocházelo k reakcím vsázky s výmazem pece. Za těchto předpokladů vstupují do reakce složky rudné vsázky o hmotnosti

$$(1.1) \quad Q_R \cdot (x_{Fe(Fe_2O_3)}^R + x_{Si(SiO_2)}^R + x_{Al(Al_2O_3)}^R + x_{Ca(CaO)}^R + x_{Mg(MgO)}^R + x_{Mn(MnO)}^R + x_{P(P_2O_5)}^R),$$

kde  $Q_R$  je celková hmotnost železné rudy v kg a  $x_{Fe(Fe_2O_3)}^R, \dots, x_{P(P_2O_5)}^R$  jsou hmotnostní zlomky prvků  $Fe, Si, Al, Ca, Mn, P$  vázaných na oxidické složky redukční strusky. Z redukční pece, do níž se ke spálení dřevěného uhlí a k zabezpečení redukčních pochodů dmýchá vzduch, jako výstupy a produkty chemicko-fyzikálních reakcí vycházejí, kromě plyných spalin, vyredukováné houbovitě kujné železo a železářská struska o hmotnosti podle rovnice (1.2)

$$(1.2) Q_{Fe} \cdot x_{Fe}^{Fe} + Q_{Sp} \cdot (x_{Fe(Fe_2O_3)}^{Sp} + x_{Si(SiO_2)}^{Sp} + x_{Al(Al_2O_3)}^{Sp} + x_{Ca(CaO)}^{Sp} + x_{Mg(MgO)}^{Sp} + x_{Mn(MnO)}^{Sp} + x_{P(P_2O_5)}^{Sp}) \approx \\ \approx Q_R \cdot (x_{Fe(Fe_2O_3)}^R + x_{Si(SiO_2)}^R + x_{Al(Al_2O_3)}^R + x_{Ca(CaO)}^R + x_{Mg(MgO)}^{Sp} + x_{Mn(MnO)}^{Sp} + x_{P(P_2O_5)}^R),$$

která je ve shodě se zákonem zachování hmotnosti uvedených prvků stejná (v praxi pouze přibližně stejná) jako hmotnost týchž prvků v rudné vsázce. V železe  $Q_{Fe}$  je hmotnostní zlomek železa představován hodnotou  $x_{Fe}^{Fe} \rightarrow 1$ , neboť kujné železo, vyrobené přímo z rud, má velmi nízké obsahy uhlíku, křemíku, manganu, fosforu a síry, které je možno v prvním přiblížení zanedbat. Pro vyredukované kujné železo a obsahy železa v rudné vsázce a ve strusce lze napsat obdobnou rovnici

$$(1.3) Q_{Fe} \cdot x_{Fe}^{Fe} \approx Q_R \cdot x_{Fe(Fe_2O_3)}^R - Q_{Sp} \cdot x_{Fe(Fe_2O_3)}^{Sp},$$

která vyjadřuje hmotnost kujného železa jako funkci rozdílu hmotností železa v rudné vsázce a ve strusce. Předpokládáme-li dále, že kromě oxidů železa nedochází k redukci žádného z dalších uvedených oxidů (s výjimkou oxidu fosforečného  $P_2O_5$ ), potom je možno ve shodě se zákonem o zachování hmoty také napsat pro oxidy v rudné vsázce a ve strusce po ukončeném pochodu (tavbě) přibližně platící vztah

$$(1.4) Q_R \cdot (x_{Si(SiO_2)}^R + x_{Al(Al_2O_3)}^R + x_{Ca(CaO)}^R + x_{Mg(MgO)}^R) \approx Q_{Sp} \cdot (x_{Si(SiO_2)}^{Sp} + x_{Al(Al_2O_3)}^{Sp} + x_{Ca(CaO)}^{Sp} + x_{Mg(MgO)}^{Sp}),$$

z něhož plyne, že hmotnost prvků v rudné vsázce a ve strusce spolu navzájem koreluje. Této korelace lze využít a v rovnici (1.3) nahradit buď hmotnost  $Q_R$  nebo  $Q_{Sp}$  a poté určit podíl hmotností železa k hmotnosti prvků v rudné vsázce –  $Q_{Fe}/Q_R$ , popřípadě podíl hmotnosti železa k hmotnosti prvků ve strusce –  $Q_{Fe}/Q_{Sp}$ . V prvním případě získáme

$$(1.5) \frac{Q_{Fe}}{Q_R} \approx \frac{x_{Fe(Fe_2O_3)}^R - \frac{x_{Si(SiO_2)}^R + x_{Al(Al_2O_3)}^R + x_{Ca(CaO)}^R + x_{Mg(MgO)}^R}{x_{Si(SiO_2)}^{Sp} + x_{Al(Al_2O_3)}^{Sp} + x_{Ca(CaO)}^{Sp} + x_{Mg(MgO)}^{Sp}} \cdot x_{Fe(Fe_2O_3)}^{Sp}}{x_{Fe}^{Fe}},$$

tj. poměr vyredukovaného kujného železa k železu v rudné vsázce, ve druhém pak rovnici

$$(1.6) \frac{Q_{Fe}}{Q_{Sp}} \approx \frac{\frac{x_{Si(SiO_2)}^{Sp} + x_{Al(Al_2O_3)}^{Sp} + x_{Ca(CaO)}^{Sp} + x_{Mg(MgO)}^{Sp}}{x_{Si(SiO_2)}^R + x_{Al(Al_2O_3)}^R + x_{Ca(CaO)}^R + x_{Mg(MgO)}^{Sp}} \cdot x_{Fe(Fe_2O_3)}^{Sp} \cdot x_{Fe(Fe_2O_3)}^R}{x_{Fe}^{Fe}},$$

to znamená poměr hmotnosti vyredukovaného kujného železa k hmotnosti železa ve strusce.

Chování fosforu během redukčního pochodu přímé výroby železa z rud v dýmačce lze posoudit následovně. Za předpokladu, že veškerý fosfor z rudné vsázky se rozdělí mezi strusku a vyredukované kujné železo, je možno se zřetele zákona zachování hmoty fosforu napsat rovnici

$$(1.7) Q_{Fe} \cdot x_P^{Fe} \approx Q_R \cdot x_{P(P_2O_5)}^R - Q_{Sp} \cdot x_{P(P_2O_5)}^{Sp}.$$

Nyní lze stejným způsobem jako při předchozím kroku stanovit například poměr

$$(1.8) \frac{Q_{Fe}}{Q_{Sp}} \approx \frac{\frac{x_{Si(SiO_2)}^{Sp} + x_{Al(Al_2O_3)}^{Sp} + x_{Ca(CaO)}^{Sp} + x_{Mg(MgO)}^{Sp}}{x_{Si(SiO_2)}^R + x_{Al(Al_2O_3)}^R + x_{Ca(CaO)}^R + x_{Mg(MgO)}^R} \cdot x_{P(P_2O_5)}^R - x_{P(P_2O_5)}^{Sp}}{x_P^{Fe}},$$

v němž  $x_P^{Fe}$  je hmotnostní zlomek fosforu v redukovaném kujném železe. Poměr hmotnostních zlomků fosforu a železa nyní určíme dělením rovnic (1.8) a (1.6)

$$(1.9) \frac{x_P^{Fe} \cdot \frac{x_{Si(SiO_2)}^{Sp} + x_{Al(Al_2O_3)}^{Sp} + x_{Ca(CaO)}^{Sp} + x_{Mg(MgO)}^{Sp}}{x_{Si(SiO_2)}^R + x_{Al(Al_2O_3)}^R + x_{Ca(CaO)}^R + x_{Mg(MgO)}^R} \cdot x_{P(P_2O_5)}^R - x_{P(P_2O_5)}^{Sp}}{x_{Fe}^{Fe} \cdot \frac{x_{Si(SiO_2)}^{Sp} + x_{Al(Al_2O_3)}^{Sp} + x_{Ca(CaO)}^{Sp} + x_{Mg(MgO)}^{Sp}}{x_{Si(SiO_2)}^R + x_{Al(Al_2O_3)}^R + x_{Ca(CaO)}^R + x_{Mg(MgO)}^R} \cdot x_{Fe(Fe_2O_3)}^R - x_{Fe(Fe_2O_3)}^{Sp}}$$

## 2. Hmotnostní bilance výroby železa v dřevuhelné vysoké peci (DVP)

Předpokládejme, že do dřevuhelné vysoké pece je přísazována jako hlavní vsázka železná ruda o hmotnosti  $Q_R$  v [kg] tvořená v hlavní míře prvky  $Fe$ ,  $Si$ ,  $Al$ ,  $Ca$ ,  $Mg$ ,  $Mn$  a  $P$ .

Koncentraci jednotlivých prvků vyjádříme formou hmotnostních zlomků. Vápenec  $CaCO_3$ , který byl již od začátku 18. století do vsázek DVP přísazován, se při průchodu šachtou pece redukuje na oxid vápenatý, takže je možno jeho obsah ve vsázce stanovit též formou oxidu  $CaO$ . Hmotnost prvků v rudné vsázce lze vyjádřit ve tvaru rovnice

$$(2.1) Q_R \cdot (x_{Fe(Fe_3O_4)}^R + x_{Si(SiO_2)}^R + x_{Al(Al_2O_3)}^R + x_{Ca(CaO)}^R + x_{Mg(MgO)}^R + x_{Mn(MnO)}^R + x_{P(P_2O_5)}^R),$$

kde  $x_{M(MxOy)}^R$  jsou hmotnostní zlomky prvků  $Fe$ ,  $Si$ ,  $Al$ ,  $Ca$ ,  $Mg$ ,  $P$  vázaných v oxidických fázích, jejichž součet je běžně normován na jednotkovou hodnotu. Hmotnost  $Q_R$  tedy zahrnuje pouze hmotnost čistých prvků rudné vsázky. Chceme-li stanovit hmotnost tak, jak bývá obvyklé, potom je zapotřebí ji určit jako součet hmotnostních zlomků jednotlivých oxidických složek.

Předpokládejme, že kromě paliva, kterým je dřevěné uhlí téměř zcela prosté síry, nejsou do pece přísazovány žádné další přísady. Průchodem rudné vsázky DVP se spálí všechno dřevěné uhlí a pouze jistý podíl uhlíku se rozpustí v železe jako tuhý roztok a váže na karbid železa ( $Fe_3C$ ). Zbývající část uhlíku reaguje s kyslíkem a odchází ve formě spalin. V železné rudě se redukuje z oxidů vysoký podíl železa, malý podíl manganu, jistý podíl křemíku, téměř veškerý fosfor a síra (která se dostává do vsázky zpravidla ve formě pyritu  $FeS_2$ ). Výsledným primárním produktem je tudíž surové železo o hmotnosti  $Q_{Fe}$  o složení podle rovnice

$$(2.2) Q_{Fe} \cdot (x_{Fe}^{Fe} + x_{Si}^{Fe} + x_P^{Fe} + x_C^{Fe} + x_{Mn}^{Fe})$$

a sekundárním produktem struska o složení

$$(2.3) Q_{Sd} \cdot (x_{Fe(Fe_2O_3)}^{Sd} + x_{Si(SiO_2)}^{Sd} + x_{Al(Al_2O_3)}^{Sd} + x_{Ca(CaO)}^{Sd} + x_{Mg(MgO)}^{Sd} + x_{Mn(MnO)}^{Sd}),$$

kde pro skutečnou hmotnost strusky  $Q_{Sd}$  platí totéž, co v předešlém případě pro rudnou vsázku. Předpokládá se, že prakticky všechen fosfor z rudné vsázky přejde v redukčním pochodu, pro DVP charakteristickém, do surového železa a též všechna síra se redukuje a spálí.

Za těchto předpokladů je v prvním přiblížení možno psát, že pro součet hmotností vyjádřený rovnicemi (2.1) – pro rudnou vsázku, (2.2) – pro surové železo a (2.3) – pro strusku, bude podle zákona o zachování hmoty přibližně platit vztah

$$(2.4) Q_R = Q_{Fe} + Q_{Sd},$$

který vyjadřuje, že součet hmotností prvků v rudné vsázce, v surovém železe a ve strusce zůstává i po průchodu šachtou DVP a po odpichu přibližně stejný.

Průchodem rudné vsázky šachtou DVP nedochází téměř vůbec k redukcí oxidu hlinitého –  $Al_2O_3$ , vápenatého –  $CaO$ , a hořečnatého –  $MgO$ . Podle zákona o zachování hmoty, který i zde přibližně platí, je tak možno napsat rovnici svazující obsahy  $Al$ ,  $Ca$  a  $Mg$  v rudné vsázce a ve DVP strusce, neboť tyto tři prvky surové železo prakticky neobsahuje

$$(2.5) \quad Q_R \cdot (x_{Al(Al_2O_3)}^R + x_{Ca(CaO)}^R + x_{Mg(MgO)}^R) = Q_{Sd} \cdot (x_{Al(Al_2O_3)}^{Sd} + x_{Ca(CaO)}^{Sd} + x_{Mg(MgO)}^{Sd}) .$$

V souladu se zákonem zachování hmoty železa a křemíku (v rudné vsázce, železu a strusce) průcho- dem DVP lze také napsat rovnici (2.6), která svazuje obsah železa a křemíku v rudné vsázce, surovém železe a ve strusce z DVP

$$(2.6) \quad Q_R \cdot (x_{Fe(Fe_2O_3)}^R + x_{Si(SiO_2)}^R) = Q_{Fe} \cdot (x_{Fe}^{Fe} + x_{Si}^{Fe}) + Q_{Sd} \cdot (x_{Fe(Fe_2O_3)}^{Sd} + x_{Si(SiO_2)}^{Sd}) .$$

Tuto rovnici je možno se zvážením platnosti vztahu (2.5) převést do tvaru (2.7), který charakterizuje poměr hmotností prvků v surovém železe a v rudné vsázce

$$(2.7) \quad \frac{Q_{Fe}}{Q_R} \approx \frac{x_{Fe(Fe_2O_3)}^R + x_{Si(SiO_2)}^R - \frac{x_{Al(Al_2O_3)}^R + x_{Ca(CaO)}^R + x_{Mg(MgO)}^R}{x_{Al(Al_2O_3)}^{Sd} + x_{Ca(CaO)}^{Sd} + x_{Mg(MgO)}^{Sd}} \cdot (x_{Fe(Fe_2O_3)}^{Sd} + x_{Si(SiO_2)}^{Sd})}{x_{Fe}^{Fe} + x_{Si}^{Fe}} .$$

Analogicky je možno z rovnic (2.5) a (2.6) stanovit poměr hmotností prvků v surovém železe a ve strusce z DVP jako

$$(2.8) \quad \frac{Q_{Fe}}{Q_{Sd}} \approx \frac{\frac{x_{Al(Al_2O_3)}^{Sd} + x_{Ca(CaO)}^{Sd} + x_{Mg(MgO)}^{Sd}}{x_{Al(Al_2O_3)}^R + x_{Ca(CaO)}^R + x_{Mg(MgO)}^R} \cdot (x_{Fe(Fe_2O_3)}^R + x_{Si(SiO_2)}^R) - (x_{Fe(Fe_2O_3)}^{Sd} + x_{Si(SiO_2)}^{Sd})}{x_{Fe}^{Fe} + x_{Si}^{Fe}} .$$

Obě poslední rovnice je možno aplikovat pro odhad uvedených poměrů hmotnosti prvků při dřevou- helném vysokopecním pochodu v DVP i tehdy, jestliže k prvkům  $Fe$  a  $Si$  v surovém železe připočteme též uhlík a také fosfor, popřípadě i další prvky, například chróm aj. (viz rovnice 2.2). Fosfor za předpokladu, že jeho veškerý obsah v rudné vsázce se rozpustí v surovém železe, takže jeho obsah ve strusce bude blízký hodnotě  $x_{P(P_2O_5)}^{Sd} \rightarrow 0$ . V takovém případě je třeba hmotnostní zlomky obsahu fosforu  $x_{P(P_2O_5)}^R$ ,  $x_P^{Fe}$ , včetně hmotnostního zlomku uhlíku  $x_C^{Fe}$  popř. i dalších prvků v surovém železe zahrnout jako členy do rovnic (2.1) až (2.8) formou hmotnostních zlomků.

### 3. Hmotnostní bilance zkujňování surového železa ve výhních

Z hlediska základního chemického složení surového železa ve výhni patří k prvkům, které tvoří bázi zkujňované suroviny, obvykle železo, uhlík, křemík, fosfor, mangan a síra. Hliník a vápník se ze zpracová- vaných rud ve vysoké peci neredukují a další prvky, jako chróm, nikl a měď, jsou v běžně zpracovávaných železných rudách obsaženy zpravidla v malých množstvích a v surovém železe tvoří velmi malý podíl.

Mějme zkujňované surové železo v množství  $Q_S$  v kg o složení v hmotnostních zlomcích  $x_i^{Fe}$ , kde symbol  $Fe$  značí surové železo a symbol  $i$  platí pro prvky železo, uhlík, křemík a fosfor, které tvoří základ (bázi) surového železa v hmotnostních zlomcích. Vsázka do zkujňovací výhně tedy obsahuje množství surového železa v kg

$$(3.1) \quad Q_{Fe} \cdot (x_{Fe}^{Fe} + x_C^{Fe} + x_{Si}^{Fe} + x_{Mn}^{Fe} + x_P^{Fe} + x_S^{Fe}),$$

kde součet hmotnostních zlomků v závorce je zpravidla normován na hodnotu čísla jedna. Předpokládejme dále, že spolu se vsázkou surového železa se dále přisazuje jako palivo dřevěné uhlí a jisté minimum dalších přísad, například vápence aj., o hmotnostech  $Q_P$ ,  $Q_{CaCO_3}$ ,..., jejichž vliv kromě paliva je možno v prvním přiblížení zanedbat. Výsledkem zkujňovacího pochodu je potom závěrečná hmotnostní bilance

$$(3.2) \quad Q_{KFe} \cdot x_{Fe}^{KFe} + Q_{Sk} \cdot (x_{Fe(Fe_2O_3)}^{Sk} + x_{Si(SiO_2)}^{Sk} + x_{Al(Al_2O_3)}^{Sk} + x_{Ca(CaO)}^{Sk} + x_{Mn(MnO)}^{Sk} + x_{P(P_2O_5)}^{Sk}) = \\ = Q_{Fe} \cdot (x_{Fe}^{Fe} + x_C^{Fe} + x_{Si}^{Fe} + x_{Mn}^{Fe} + x_P^{Fe} + x_S^{Fe})$$

zkujněného surového železa  $KFe$ , kujnicí strusky  $Sk$  a výchozího (vsázkového) surového železa  $Fe$ . Obsahuje-li surové železo další příměsi, lze je formou hmotnostních zlomků zahrnout do předchozích rovnic (3.1) a (3.2) Ve zkujněném železe  $Q_{KFe}$  je hmotnostní zlomek železa představován hodnotou  $x_{Fe}^{KFe} \rightarrow 1$ , neboť zkujněné železo má velmi nízké obsahy uhlíku, křemíku, manganu, fosforu a síry. Část výrazu  $Q_{Sk}$  představuje hmotnost strusky tvořené hlavními oxidickými komponentami prvků vázanými na oxidy  $Fe$ ,  $Si$ ,  $Al$ ,  $Ca$ ,  $Mn$  a  $P$ , popř. i dalších prvků, s nimiž se v rovnicích počítá jako s čistými prvky. Ve zkujněném železe se zanedbává vliv uhlíku, křemíku, fosforu, manganu a síry a v kujnicí strusce v prvním přiblížení vliv sodíku a draslíku i dalších složek (některé přicházejí z popele, některé, jako například vápník, z přísad).

Veškerý křemík přejde ze surového železa do kujnicí strusky, takže ve shodě se zákonem zachování hmoty je možno napsat rovnici

$$(3.3) \quad Q_{Fe} \cdot x_{Si}^{Fe} \approx Q_{Sk} \cdot x_{Si(SiO_2)}^{Sk},$$

z níž plyne, že celková hmotnost vsázky surového železa násobená hmotnostním zlomkem v něm obsaženého křemíku se přibližně rovná celkové hmotnosti kujnicí strusky násobené hmotnostním zlomkem křemíku obsaženého v kujnicí strusce. Ze vztahu (3.3) plyne vztah pro odhad poměrných množství surového železa z množství strusky a obráceně.

Pro železo je možno ve shodě se zákonem zachování hmoty položit relaci

$$(3.4) \quad Q_{KFe} \cdot x_{Fe}^{KFe} + Q_{Sk} \cdot x_{Fe(Fe_2O_3)}^{Sk} \approx Q_{Fe} \cdot x_{Fe}^{Fe},$$

z níž plyne, že množství zkujněného železa spolu s množstvím železa obsaženého ve strusce se přibližně rovná množství surového železa přisazeného ke zkujnění. V tomto vztahu neznáme pouze hmotnost surového železa  $Q_{Fe}$ , neboť hmotnosti zkujněného železa a kujnicí strusky, tj.  $Q_{KFe}$ ,  $Q_{Sk}$  jsou v něm obsaženy. Z rovnic (3.3) a (3.4) plyne vztah

$$(3.5) \quad Q_{KFe} \cdot x_{Fe}^{KFe} \approx Q_{Sk} \cdot x_{Fe}^{Sk} - Q_{Sk} \cdot \frac{x_{Si}^{Fe}}{x_{Si(SiO_2)}^{Sk}} \cdot x_{Fe(Fe_2O_3)}^{Sk},$$

který umožňuje kvalifikovaně odhadnout poměr zkujněného železa k množství surového železa přisazeného do zkujňované vsázky, aniž bychom znali jednotlivá absolutní množství. Z rovnice (3.5) plyne přímo vztah pro posouzení účinnosti zkujňovacího pochodu daný vztahem

$$(3.6) \quad \frac{Q_{KFe}}{Q_{Fe}} \approx \frac{x_{Fe}^{Fe} - \frac{x_{Si}^{Fe}}{x_{Si(SiO_2)}^{Sk}} \cdot x_{Fe(Fe_2O_3)}^{Sk}}{x_{Fe}^{KFe}} \approx \eta_{zkuj},$$

kde  $\eta_{zkuj}$  je účinnost zkujňování. Účinnost zkujňovacího pochodu lze odhadnout tehdy, známe-li alespoň obsah železa a křemíku v základní vsázce zkujňovaného surového železa, popřípadě surového železa před zkujněním, obsah týchž prvků v kujnicí strusce a chemické složení zkujněného surového železa.

Ztrátu surového železa zkujňováním, označovanou jako *calo* (*kalo*), která se v minulosti pohybovala kolem 20 %, je možno odhadnout ze vztahu

$$(3.7) \quad \text{calo} \approx 1 - \eta_{zkuj}.$$

Uvážíme-li, že hmotnostní zlomek železa ve zkujněném surovém železe se blíží k hodnotě čísla jedna, tj.  $x_{Fe}^{KFe} \rightarrow 1$ , potom lze tak zvané *calo*, znamenající propal surového železa, vyjádřit jednodušším vztahem

$$(3.8) \text{ calo} \approx 1 - x_{Fe}^{Fe} + \frac{x_{Si}^{Fe}}{x_{Si(SiO_2)}^{Sk}} \cdot x_{Fe(Fe_2O_3)}^{Sk}$$

Z rovnice plyne, že ztráta železa zkujněním poroste s obsahem křemíku ve zkujňovaném surovém železe, bude se snižovat s obsahem křemíku v kujnici strusce a poroste s obsahem železa v téže strusce. Zároveň bude tím menší, čím větší byl obsah železa ve zkujňovaném surovém železe.

#### 4. Příklady aplikací hmotnostní bilance zaniklých pochodů

##### *Laténská redukční pec na keltském oppidu Staré Hradisko u Prostějova*

K ověření hmotnostní bilance přímé výroby železa v redukční laténské peci posloužila již v roce 1998 náhoda. Archeolog Aleš Drechsler našel při průzkumu hradiska na hutnické lokalitě datované do mladší doby laténské (druhá polovina 2. století BC) výchozí surovinu – železnou rudu i odpad – železářskou strusku, které s velkou pravděpodobností pocházely z téhož hutnického pochodu. K ověření hmotnostní bilance bylo stanoveno chemické složení železné rudy i strusky [1] uvedené v tabulce 1 a byla aplikována rovnice (1.5). Po dosazení příslušných parametrů do této rovnice získáme poměr hmotnosti vyredukovaného železa k rudné vsázce o hodnotě  $Q_{Fe} / Q_R \approx 1 : 1,85$ , což značí, že na jeden kg železa bylo zapotřebí (bez uvažování ztrát) necelé dva kg železné rudy uvedeného složení. Poměr hmotností vyredukovaného železa a strusky v této primitivní redukční peci lze odhadnout z rovnice (1.6), kde dosazením parametrů z tabulky 1 získáme poměr hmotností železa a strusky o hodnotě  $Q_{Fe} / Q_{Sp} \approx 1 : 0,44$ , což stejně jak v předchozím případě představuje mezní případ výtěžku korelujícího s tehdy použitou jakostní železnou rudou. Hmotnostní koncentraci fosforu v kujném železe lze odhadnout prostřednictvím rovnice (1.9). Dosazením změřených parametrů z tabulky 1 do uvedené rovnice odhadneme koncentraci fosforu v železe o hodnotě 0,00389 hm. zlomku, tj. 0,389 hm. %. Avšak tento postup výpočtu v sobě implicitně zahrnuje předpoklad, že značný podíl fosforu přechází během redukčního pochodu do kujného železa v němž je rozpuštěn ve formě tuhého roztoku.

##### *Dřevouhelná vysoká pec*

K ověření hmotnostní bilance dřevouhelné vysoké pece je třeba znát parametry v rovnicích (2.7) a (2.8), které se vztahují k chodu pece, do níž je zavážena rudná vsázka pokud možno stálého základního složení. Tento předpoklad je do jisté míry splněn u vysoké pece v Budčicích, u níž bylo možno očekávat, že zpracovávala převážně vsázku z železnorudného dolu na vrchu Fialník ve Vlastějovicích v Posázaví [3]. Zdroj jakostní železné rudy se nacházel necelé 2 km od budčické vysoké pece a spolu se zdejší železnou rudou byl analyzován také soubor vysokopecních strusek [3]. Parametry k číselnému stanovení hmotnostní bilance jsou uspořádány v tabulce 1. Vzorky surového železa nebyly při terénním průzkumu již dávno zaniklého hornicko-hutnického a slévárenského komplexu nalezeny, takže k přibližnému stanovení hmotnostní bilance bylo využito průměrné hodnoty chemického složení surových želez z patnácti vysokopecních lokalit vrchoviny [5]. Dosazením dat z tabulky 1 do rovnice (2.7) získáme poměr hmotností surového železa k rudné vsázce  $Q_{Fe} / Q_R \approx 1 : 3,97$ , což značí, že na jeden kg produkovaného surového železa připadalo kolem čtyř kg prvků v železné rudě. Analogicky získáme z rovnice (2.8) poměr hmotností



surového železa k vysokopecní strusce  $Q_{\text{Fe}}/Q_{\text{sd}} \approx 1 : 2,97$ , z níž plyne, že na jeden kg surového železa připadalo kolem tří kg prvků ve vysokopecní strusce. (Pokud jde o železnou rudu i strusku, uvažuje se v bilanci pouze hmotnost prvků v oxidické fázi bez započtení hmotnosti kyslíku).

### *Zkujňování ve výhni*

K ověření bilance zkujňování ve výhni je třeba získat přiměřeně spolehlivé parametry v rovnici (3.6), popřípadě (3.8). Shodou okolností pracovala v sousedství, necelý jeden km od budčické dřevouhelné vysoké pece, v tehdejší osadě Kovací Hamry, též kujnicí výheň. Chemické složení souboru kujnicích strusek z této hamerské osady je rovněž obsaženo v práci [3] a jejich průměrná hodnota byla zařazena do tabulky 1. Z dat v této tabulce plyne po dosazení hodnot do rovnice (3.6) poměr zkujňovaného železa k surovému železu přisazenému ke zkujňování  $Q_{\text{kFe}}/Q_{\text{Fe}} \approx 0,854$ , což dává podle rovnice (3.8) ztrátu zkujňováním, nazývanou jako calo (kalo), o hodnotě 0,146, to znamená přibližně 15 %. Uvedme, že Kruliš v publikaci Příspěvek k vývoji železářských zkujňovacích výhní [4] poznamenává – ve Vlastějovicích na Sázavě se vykovalo ze 110 liber (61,6 kg) surového železa 94 liber (52,6 kg) ráfů a obyčejného (asi hrubšího) železa. Propal tedy činil 14,54 %, a z toho vyplývá, že se zkujňovalo surové železo s nízkým obsahem grafitu, vytavené z tamních magnetitů.

## 5. Závěr

Předložená hmotnostní bilance zaniklých hutnických pochodů, ke kterým lze dnes počítat přímou výrobu železa z rud v redukčních pecích (dýmačkách), výrobu surového železa v dřevouhelných vysokých pecích (DVP) a pochod zkujňování ve výhni, umožňuje s jistou přibližností kvalifikovaně odhadnout hmotnostní poměry prvků mezi počáteční a konečnou fází zmíněných pochodů. K odhadu je zapotřebí znát složení výchozí rudné vsázky, příslušného druhotného odpadu, tj. strusky (z dýmačky – *primitivní* pece, dřevouhelné vysoké pece a kujnicí výhne) a také chemické (prvkové) složení konečného produktu (kujného železa z dýmačky, surového železa z DVP a též zkujňovaného surového železa).

K bilanci je však nutno zachovat podmínku, aby se všechny parametry určující chemické složení látek vstupujících do uvedených bilančních rovnic, vztahovaly k témuž hodnocenému pochodu. Tento základní předpoklad užití bilančních rovnic nebývá jednoduché na sledovaných zaniklých hutnických lokalitách zachovat. Předpoklad vyžaduje výběr charakteristických vzorků pochodu k prvkové analýze a také přiměřenou znalost metalurgické historie výroby na příslušné hutnické lokalitě. Ukazatelem nedovoleného užití bilančních vztahů mohou být v takovém případě záporné hodnoty číselných výsledných bilančních rovnic (1.5), (1.6), (1.9), (2.7), (2.8) a (3.8) a tím od tehdejší reality zcela odchylné výsledky.

## Literatura

- [1] STRÁNSKÝ, K. – REK, A. – DRECHSLER, A.: K otázce hmotnostní bilance pochodu přímé výroby železa z rud v laténských redukčních pecích. *Rozpravy NTM v Praze 161, Z dějin hutnictví 28*, Národní technické muzeum Praha 1999, s. 36–42. ISBN 80-7037-083-1, ISSN 0139-9810.
- [2] PLEINER, R. – KOŘAN, J. – KUČERA, M. – VOZÁR, J.: *Dějiny hutnictví železa v Československu 1*, Od nejstarších dob do průmyslové revoluce. ACADEMIA, Praha 1984, 296 s.

- [3] STRÁNSKÝ, K. sen. – STRÁNSKÝ, K. jn. – JANOVA, D. – BUCHAL, A. – STRÁNSKÝ, L.: K historii železářství v Posázaví – Vlastějovice, Budčice a Kovací Hamry. *Slévárství* 52, 2004, s. 498–504.
- [4] KRULIŠ, I.: Příspěvek k vývoji železářských zkušňovacích výhni. *Rozpravy Národního technického muzea v Praze* 63. Národní technické muzeum, Praha 1974, 201 s.
- [5] STRÁNSKÝ, K. – USTOHAL, V. – REK, A. – STRÁNSKÝ, L.: *Železné hamry a hutě Českomoravské a Dražanské vrchoviny*. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav materiálového inženýrství Františka Piška. Brno 2003, 109 s. ISBN 80-214-2431-1.

Objekt		MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Železná ruda R – latén (Staré Hradisko)	oxidy	0,06	1,00	5,94	0,68	0,14	91,40
	prvky*	0,036	0,529	2,777	0,270	0,100	66,137
Struska Sp – latén (Staré Hradisko)	oxidy	0,54	3,37	20,21	0,58	4,04	69,75
	prvky*	0,326	1,783	9,448	0,253	2,887	50,471
Železná ruda R (důl na vrchu Fialník)	oxidy	1,89	4,08	21,22	0,29	15,7	55,06
	prvky*	1,140	1,921	9,920	0,127	11,221	38,509
Struska Sd (DVP – Budčice)	oxidy	1,99	6,84	59,53	0,15	20,5	6,69
	prvky*	1,20	3,22	27,83	0,065	14,651	4,679
Kujnicí struska Sk (Kovací Hamry)	oxidy	0,96	4,06	27,31	1,910	2,015	59,65
	prvky*	0,579	2,149	12,870	0,860	1,537	41,720
Surové železo Fe (15 lokalit **)	prvky	C	Si	Mn	P	S	Fe
		3,44	2,37	0,27	0,45	0,09	93,51

Poznámky – \*) obsah prvku v oxidické složce; \*\*) průměrné složení vzorků surových želez z 15 železářských lokalit Českomoravské a Dražanské vrchoviny [4], normováno na 100 hm.% obsahu prvků v surovém železe.

Tab. 1. Složení železné rudy a redukční strusky – Staré Hradisko [1], vysokopecních strusek z hutnické lokality Vlastějovice – Budčice [3] a dřevouhelných surových želez zaniklých hutí Českomoravské a Dražanské vrchoviny [5] [hm.%].