

Do wykorzystania na lekcjach:  
chemii, geografii.

## Wytop żelaza dawniej i dziś

Marcin Jaworski, Małgorzata M. Jaworska

Żelazo to piąty pod względem rozpowszechnienia pierwiastek skorupy ziemskiej. Jego zawartość szacuje się na 4,15-4,7% skorupy zewnętrznej. Wraz z niklem stanowi główny składnik jądra ziemskiego. W przyrodzie żelazo rodzime jest spotykane niezmiernie rzadko, częściej w postaci rud: magnetytu ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), hematytu ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), limonitu ( $\text{FeO} \cdot \text{OH}$ ), syderytu ( $\text{FeCO}_3$ ), piryty ( $\text{FeS}_2$ ).

### PODAJĘ

Podaję chemiczne nazwy minerałów żelaza.

### ZNAJDUJĘ

Znajduję miejsca wydobywania rud żelaza na świecie i w Polsce. Jakie jest światowe wydobycie rud żelaza?

Pierwsze ślady wytopu żelaza stwierdzono w Egipcie około 3000 roku p.n.e., w Europie około 1000 roku p.n.e., a na terenach Polski około IV wieku p.n.e. Żelazo odegrało tak ważną rolę w życiu ówczesnych ludów, że nazwano od niego całą epokę w rozwoju ludzkości.

### PODAJĘ

Opisuję periodyzację epoki żelaza, ze szczególnym uwzględnieniem ziem polskich, a także charakterystykę poszczególnych okresów.

### ZNAJDUJĘ

Znajduję drogi handlowe, którymi żelazo rozprzestrzeniło się po terenach ówczesnego świata.

Szukam, gdzie w Polsce znajdowały się główne ośrodki wytopu żelaza (Góry Świętokrzyskie, okolice Opola, Warszawy i Wrocławia, roczna produkcja 40 – 80 t żelaza dymarkowego rocznie).

W rejonie Brwinowa na terenie aglomeracji warszawskiej, w trakcie badań archeologicznych, odsłonięto pozostałości wielkiego piecowiska złożonego z tysięcy dymarek. Pozostałościami po wytopach są odsłaniane bryły żużla zastygniętego w kotlinkach dymarek. To właśnie one wskazują, gdzie znajdowały się pojedyncze piece.

W sąsiedztwie pieców hutniczych w trakcie archeologicznych prac wykopaliskowych odkrywane są kopalnie rudy darniowej, kopalnie gliny, piece wapiennicze, a także warsztaty kowalskie. Drewno pochodziło z pobliskich lasów.



foto. M. Ostrowski

*Część wierzchnia brył żużla pozostałych po wytopie (przekrój poziomy jednego z piecowisk, składającego się z tysięcy pieców).*



foto. M. Ostrowski

*Część dolna pojedynczej bryły żużla pozostałego w dymarce po spuście surówki (widoczna w przekroju pionowym w odkrywce archeologicznej).*

Pieczę wapiennicze (wapienniki) dostarczały wapna palonego, niezbędnego w procesie metalurgicznym. Wypalano w nich kamień wapienny ( $\text{CaCO}_3$ ), który pod wpływem temperatury ( $900^\circ\text{--}1200^\circ\text{C}$ ) rozkładał się do  $\text{CaO}$  i  $\text{CO}_2$ . Uzyskiwany w ten sposób tlenek wapnia (wapno palone) dodawany był do rudy darniowej przy wytopie stali. W trakcie wytopu pełnił rolę topnika (związku obniżającego temperaturę topnienia skały płonej, a szczególnie  $\text{SiO}_2$ ) oraz rolę związku odsiarczającego rudę.

Ruda darniowa zawiera niewielkie ilości żelaza w postaci limonitu. Ma ona postać pylistą lub gruzełkową, ale czasem tworzy spore, twarde, lite płyty. Występuje zazwyczaj pod darnią, w zakolach rzek i wszędzie tam, gdzie ziemia ma wyraźny czerwony kolor. Ruda darniowa żelaza jest rudą samoodnawialną.

## MYŚLĘ

Jak wygląda darniowa ruda żelaza i jakie związki (i w jakim stopniu utlenienia) nadają jej barwę? Jakie warunki muszą być spełnione, aby z darniowej rudy żelaza uzyskać czysty metal? Czy jest możliwe wytopienie żelaza z rudy w ognisku? Czy jest możliwe przeprowadzenie takiego eksperymentu w laboratorium chemicznym? Jaką rolę odgrywa węgiel podczas wytopu żelaza – czy służy tylko do uzyskania wysokiej temperatury, czy spalając się, odbiera tlen i redukuje metal, czy też jest jednym z istotnych składników powstającego produktu?

## DZIAŁAM

Przynoszę na lekcję kawałki rudy znalezione w terenie lub zapoznaję się z nimi w zbiorach geologicznych (w Muzeum Państwowego Instytutu Geologicznego lub w Muzeum Ziemi). Oznaczam chemicznie zawartość żelaza w konkretnych próbkach rudy darniowej.

Zapisuję reakcje chemiczne, które zachodzą w procesie wytrącania się jonów żelaza z wody w postaci nowych, nierozpuszczalnych w wodzie związków i tworzenia się rudy żelaza w środowisku naturalnym. Potrafię określić procentową zawartość Fe w rudzie żelaza.

### Technologia wytopu żelaza

Wytopu żelaza dokonywano w dymarskich piecach typu kotlinkowego (początek naszej ery) lub w dymarkach (okres średniowiecza). Najpierw wydobyte bryły rudy darniowej suszono i wypalano w ognisku, otrzymując w ten sposób małe kawałki, nadające się do wytopu w dymarce; temperatura w ognisku jest zbyt niska do wytopienia żelaza z rudy, gdyż topi się ono dopiero w temperaturze powyżej  $1530^\circ\text{C}$ .

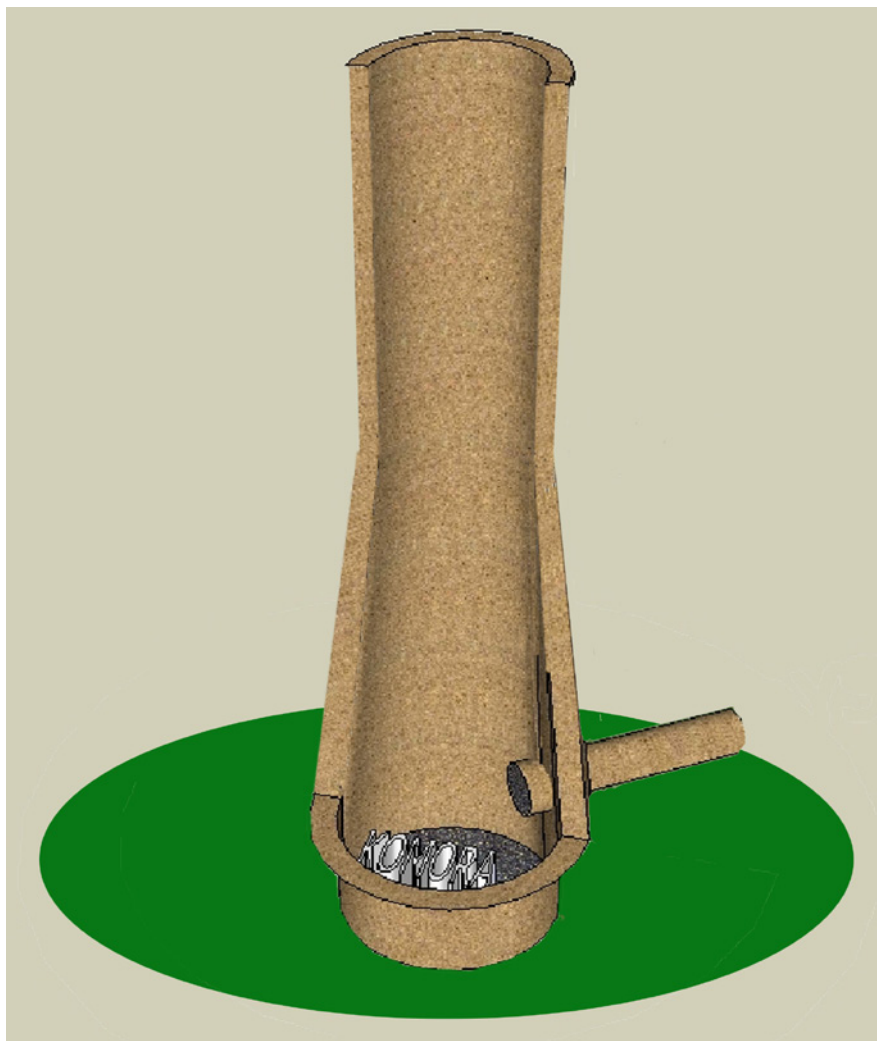
Dymarski piec szybowy typu kotlinkowego składał się z jamy wykopanej w ziemi o średnicy około 45 cm i głębokości 30–80 cm oraz postawionego nad nią komina o wysokości 50–150 cm. W dolnej części komina umieszczone były otwory doprowadzające powietrze.

## ZADANIE

BUDUJĘ według schematu model dymarki z plasteliny lub modeliny (patrz: [http://welniaczki.nazwa.pl/Wolow\\_eu-Dymarki/index.php?option=com\\_content&task=view&id=22&Itemid=39](http://welniaczki.nazwa.pl/Wolow_eu-Dymarki/index.php?option=com_content&task=view&id=22&Itemid=39)).

Na dnie pieca tworzą ruszt z grubego węgla drzewnego lub wysuszonych, ustawionych pionowo szczap drewna. Następnie sypano rozżarzony węgiel drzewny, aby rozgrzać wnętrze pieca. Do rozżarzonego pieca wsypywano na przemian warstwy węgla drzewnego i rudy żelaza. Na wysokości wlotu powietrza utrzymywano temperaturę  $1100\text{--}1200^\circ\text{C}$ . W tak wysokiej temperaturze zachodziły procesy utleniania i redukcji.

Schemat dymarki został przedstawiony na następnej stronie.

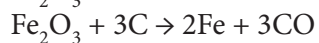
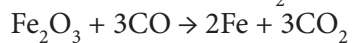
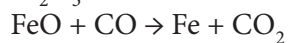


Schemat prostej dymarki do wytopu żelaza.

## ZAPOZNAJĘ SIĘ

Zapoznaję się z pojęciami „utlenianie” i „redukcja”.

Reakcje zachodzące w piecu:



## WSKAZUJĘ

Wskazuję utleniacz i reduktor.

## PROPONUJĘ

Proponuję inne reakcje utleniania i redukcji. Które z poznanych do tej pory typów reakcji są reakcjami redox?

## UCZĘ SIĘ

Uczę się dobierać współczynniki w reakcjach redox.

Po kilkunastu godzinach pracy (najpóźniej po jednej dobie) dymarkę wygaszano, zalewając jej wnętrze wodą. Po wystudzeniu piec rozbijano i wydobywano z dna łupkę. Było to miękkie żelazo z żużlem, otrzymywane w postaci ciastowatej bryły, w której stal poprzerastana była węglem drzewnym i żużlem. Jej masa dochodziła do 20 kg. Łupka była rozgrzewana i zbijana w bryły o masie około kilograma, a następnie kilkakrotnie przekuwana w celu usunięcia zanieczyszczeń z węgla. Otrzymywano w ten sposób stal węglową, z której wykuwano narzędzia, broń lub ozdoby.

Piec dymarkowy był wykorzystywany jednorazowo. Po zakończeniu wytopu niszczone go podczas rozbijania i wyjmowania wsadu, a do następnej partii rudy budowano kolejny piec. Po wytopie pozostawały tylko wgłębienia w ziemi wypełnione żużlem. Żużel to szklista masa, zbita lub perforowana, gąbczasta, powstająca w trakcie wytopu metali z rud lub jako produkt uboczny spalania węgla.

### Technologie wytopu w wielkim piecu

Współcześnie wytop żelaza odbywa się w urządzeniu zwanym wielkim piecem. Jest to konstrukcja o wysokości 30 m i pojemności kilkuset metrów sześciennych, wyłożona od środka materiałem ogniotrwałym. Do pieca ładuje się od góry przez gardziel na przemian rudę i koks. Do rudy dodawane są topniki. Topniki to dodatki, które mają na celu usunięcie zanieczyszczeń towarzyszących rudzie żelaza. Jeżeli zanieczyszczenia mają charakter kwaśny (są bogate w  $\text{SiO}_2$ ), dodawane są topniki zasadowe (np. wapno palone), jeżeli zanieczyszczenia mają charakter zasadowy (wapień, dolomit), dodawane są topniki kwaśne (glina, skalenie).

Od dołu do wielkiego pieca wdmuchiwane jest powietrze potrzebne do spalania koksu. W miarę postępu procesu wytopu uzyskuje się płynną surówkę i pływający po jej powierzchni żużel. Powstające ze spalania koksu gazy są bogate w tlenek węgla (do 25% CO), będący reduktorem w procesie wytopu. Z tego względu są one mieszane z wysokoenergetycznym gazem i zawracane do wielkiego pieca.

Procesy zachodzące w wielkim piecu zależą od temperatury: w górnej części, gdzie temperatura wynosi 100–200°C następuje odwodnienie i osuszenie wkładu. Niżej, gdy temperatura wzrośnie do 400°C, rozpoczyna się redukcja żelaza z  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , a następnie z  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  do FeO (reduktorem w obu procesach jest tlenek węgla).

## PISZĘ

Piszę równania stechiometryczne opisanych reakcji redukcji.

W miarę dalszego wzrostu temperatury tlenki żelaza ( $\text{FeO}$  i  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) redukowane są do metalu (reduktorem jest CO).

Piszę równania stechiometryczne redukcji tlenków żelaza do metalu.

Po osiągnięciu temperatury powyżej 1100°C żelazo zaczyna się topić i spływa do dolnej części pieca, zwanej garem. W regularnych odstępach czasu (mniej więcej co 6 godzin) zawartość wielkiego pieca jest spuszczana. Uzyskuje się płynne żelazo pokryte warstwą żużla, zwane surówką. Wielki piec pracuje w sposób ciągły: jest opróżniany i załadowywany w regularnych odstępach czasu.

Surówka otrzymana w wielkim piecu zawiera około 4% węgla, 3% krzemu, 6% manganu, 2% fosforu oraz 0,05% siarki. W zależności od sposobu chłodzenia otrzymuje się różne rodzaje surówki: surówkę białą (szybkie chłodzenie, surówka w postaci cementytu  $\text{Fe}_3\text{C}$ ), surówkę szarą (chłodzenie powolne, surówka w postaci krystalicznych ziaren czystego żelaza, ferrytu oraz płatków grafitu).

Czyste żelazo jest kruche i nie ma odpowiednich właściwości mechanicznych. W celu poprawienia tych właściwości wytwarza się stopy żelaza z węglem lub innymi metalami, otrzymując różne rodzaje stali. W trakcie przerobu surówki na stal wypalane są niepożądane pierwiastki (węgiel, siarka, fosfor) oraz wprowadzane dodatkowe pożądane składniki.

## WYMIENIAM

Wymieniam rodzaje produktów żelaza zależnie od warunków wytopu, umiem określić ich właściwości chemiczne, fizyczne. Wiem, czym się różni surówka od żelaza i stali.

## ZNAJDUJĘ

Znajduję w „Roczniku Statystycznym” głównych producentów surówki, stali i wyrobów żelaznych.

### Bibliografia

Bieleński A., *Chemia ogólna i nieorganiczna*, PWN, Warszawa 1977.

Rutkowski M., *Żelazne łąki*, „Wiedza i Życie” 5/2001, <http://archiwum.wiz.pl/2001/01050500.asp>  
<http://pl.wikipedia.org>

<http://www.platnerz.com/platnerz-com/scriptorium/faq/zelazodymarkowe/tekst/tekst.html>

[http://welniaczki.nazwa.pl/Wolow\\_eu-Dymarki/index.php?option=com\\_content&task=view&id=12&Itemid=29](http://welniaczki.nazwa.pl/Wolow_eu-Dymarki/index.php?option=com_content&task=view&id=12&Itemid=29)

<http://encyklopedia.interia.pl/haslo?hid=70862>

### **Marcin Jaworski**

Uniwersytet Warszawski

Instytut Archeologii

Praca wykonana w ramach zajęć z Varsavianistyki

e-mail: harvezd@O2.pl

### **dr inż. Małgorzata M. Jaworska**

Politechnika Warszawska

Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej

e-mail: jaworska@ichip.pw.edu.pl