

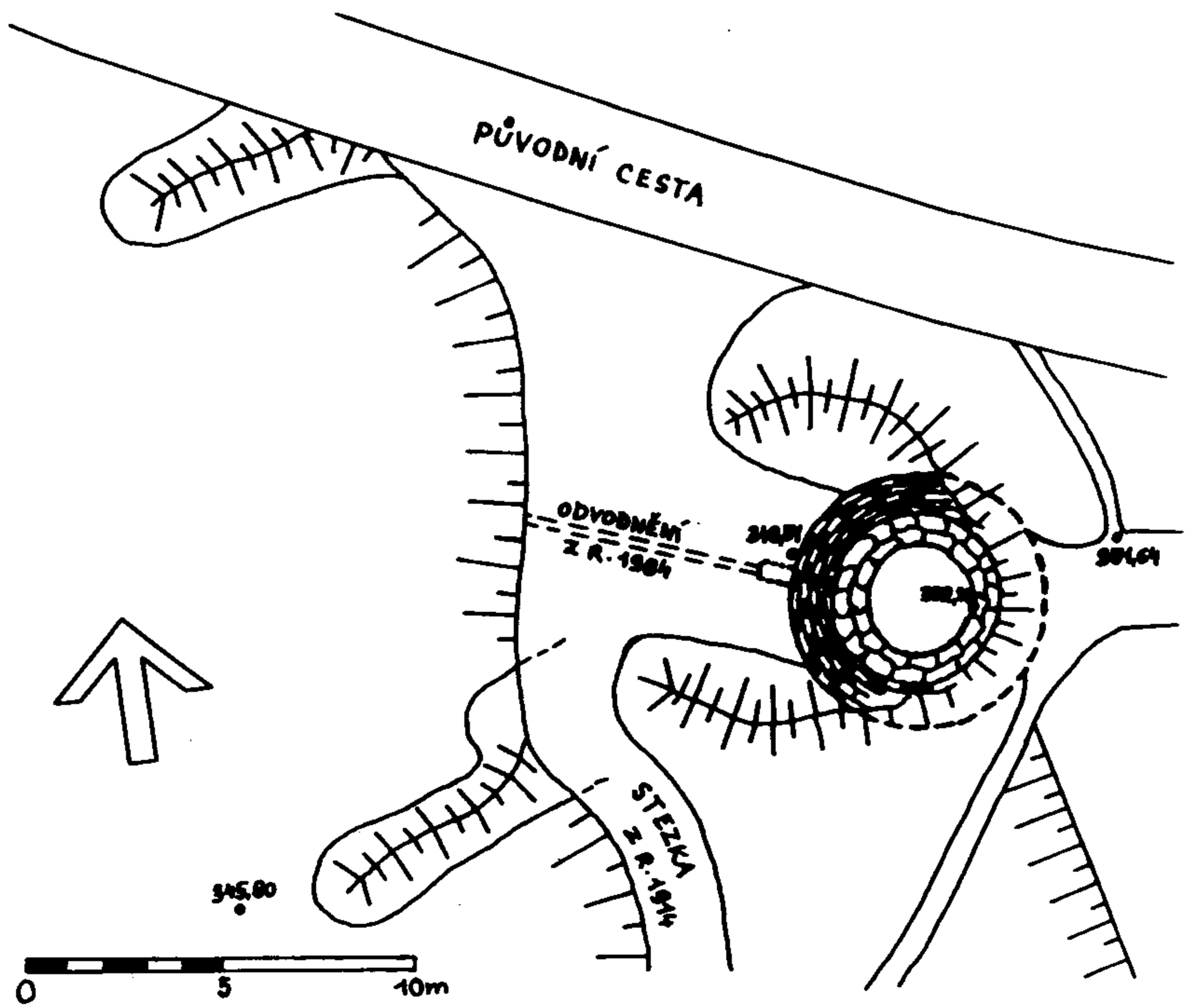
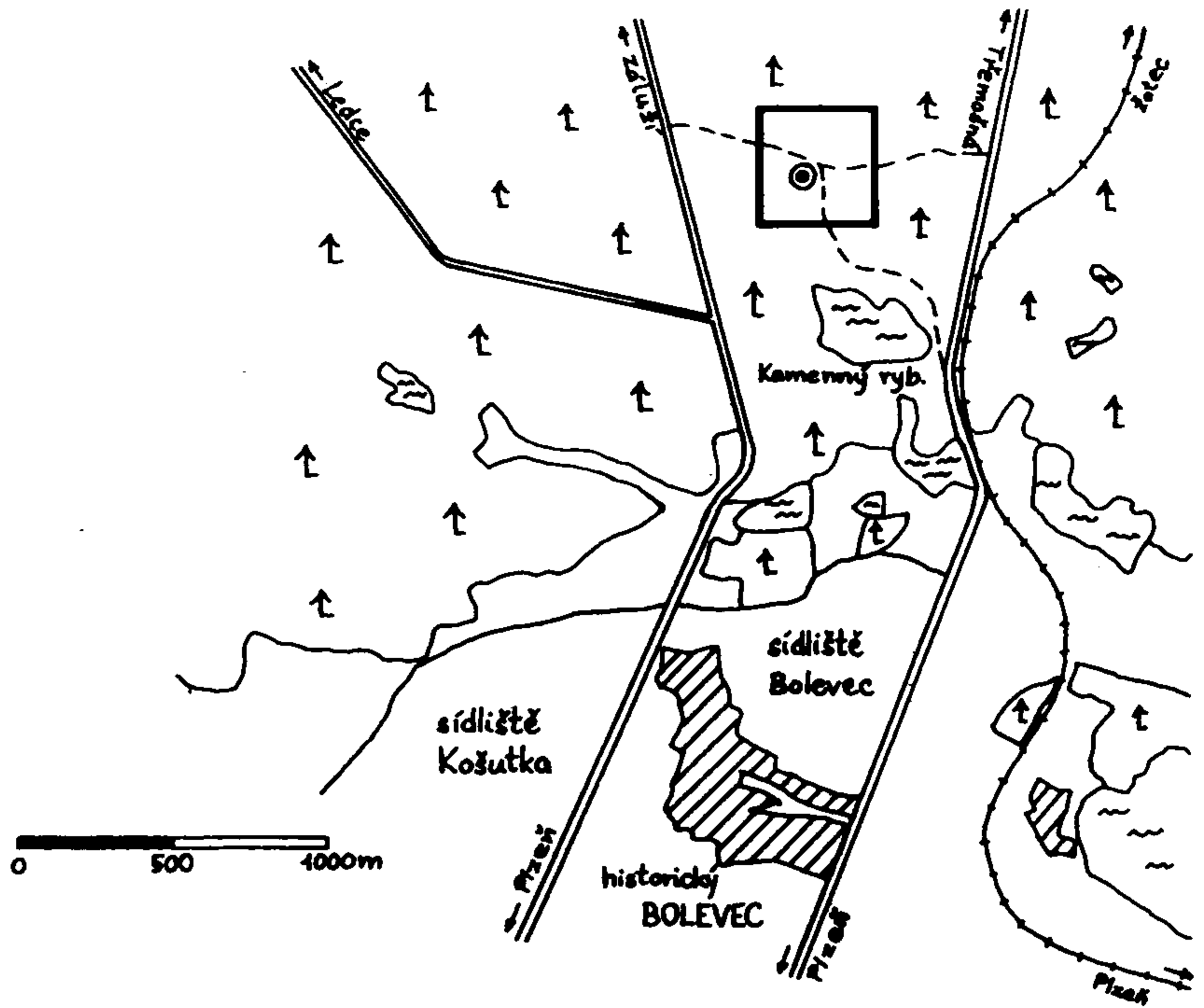
Vladimír J a n o u š e k , Ústřední výzkumný ústav Škoda  
Josef Č i h á k , Český svaz ochránců přírody Plzeň

Laboratorní testování procesů v kolomazných pecích  
v souvislosti s úpravami pece u Plzně - Bolevce

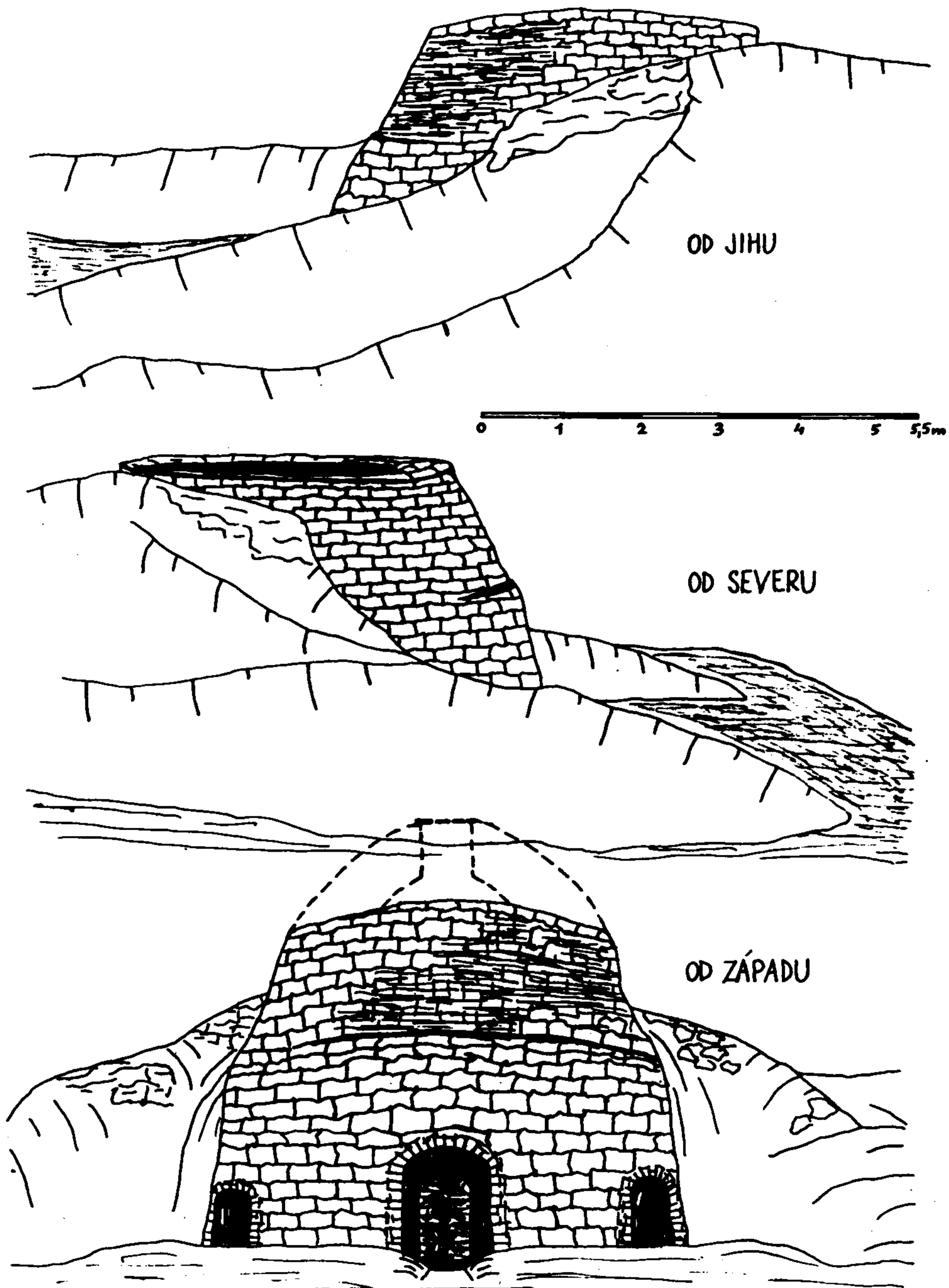
## Úvod

Kolomazná pec za Kamenným rybníkem na katastrálním území Bolevec, okres Plzeň - město je pravděpodobně nejzachovalejším pozůstatkem svého druhu v Československu. Pochází údajně z poloviny 18. století a je jako technická památka zapsána ve Státním seznamu nemovitých památek. Dochovala se větší část vnějšího pláště z lomového pískovce s cihelnými vysprávkami, řemeslně kvalitní cihelnou podlahou, zaklenutým vstupním otvorem a dvěma menšími krajními otvory u vyústění obvodového žlábků mezi vnějším a nezachovaným vnitřním pláštěm. Podlaha i žlábek jsou spádovány směrem k otvorům na západní straně. Pec byla původně asi o 1 metr vyšší. Na severní a jižní straně pece jsou valy se zbytky zdiva předpokládaného přístavku před pecí. Pec se používala asi do poloviny 19. století. Během provozu byla běžně opravována, k další větší opravě došlo někdy po r. 1937.

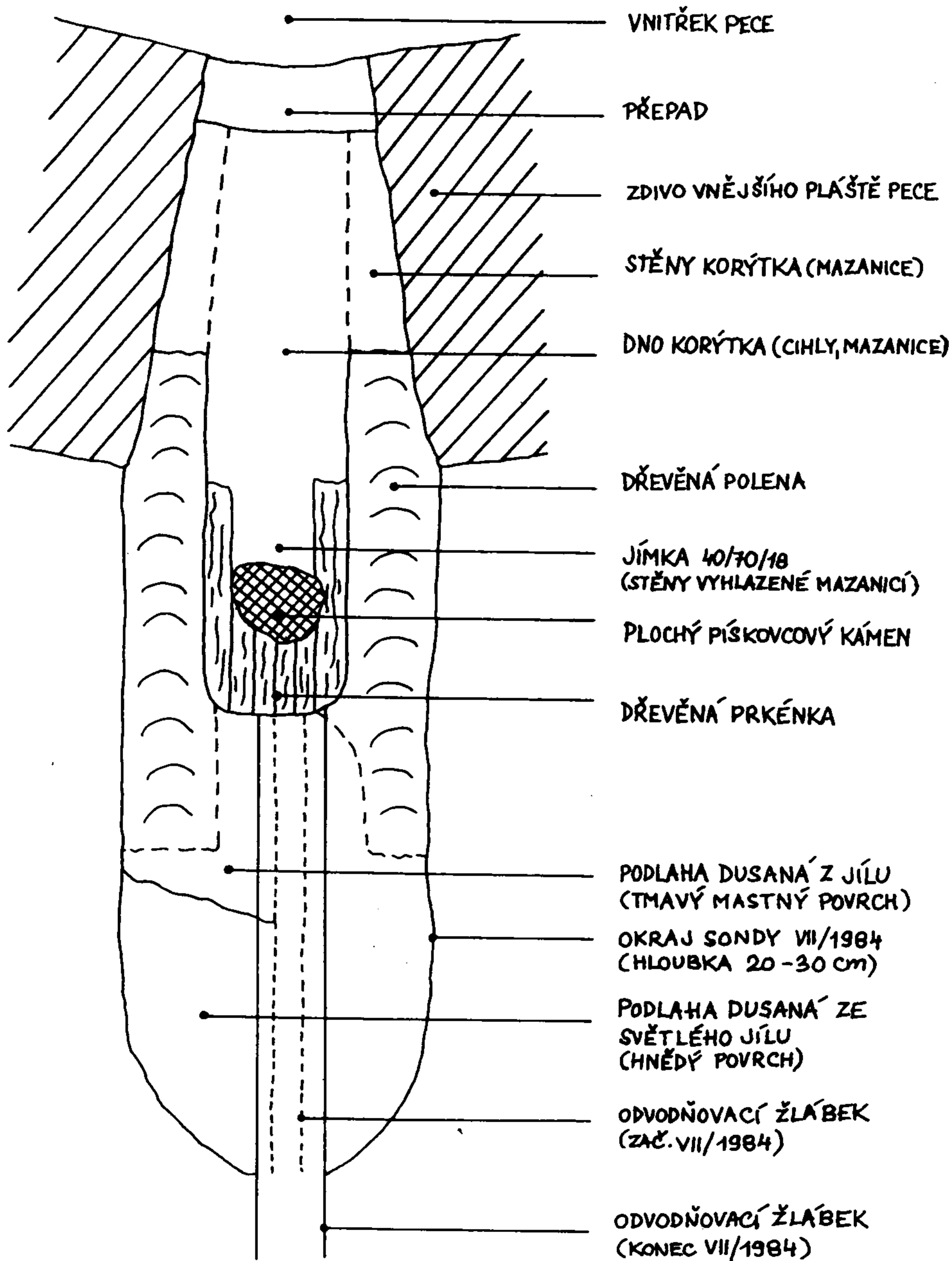
Plzeňská organizace Českého svazu ochránců přírody připravuje s ObvNV Plzeň I v rekreační oblasti Boleveckých rybníků zřízení naučné stezky pojmenované po významném lesníku J. Sigmondovi. Jednou ze zastávek bude i bolevecká kolomazná pec. Protože byl objekt po poslední opravě značně porušen a zarostlý vegetací, provedl ČSOP v letech 1984 - 85 podle pokynů KSSPPOP v Plzni nejnutnější zajištění a úpravy. Při snižování nánosů sutin před pecí a zřizování nutného žlábků pro odvodnění dnes nezastřešeného objektu byla odkryta, zdokumentována a opět zakryta původní středová jámka před pecí. Při průzkumu okolí pece byla zjištěna v přilehlém rašeliništním prameništi pramenná jámka a zbytky zpevněné stezky k ní přes rašeliniště, dále stopy původních vozových cest k peci. Situace okolí pece byla polohopisně i výškopisně zaměřena (Urbanistické středisko města



Obr. 1



Obr. 2



0 50 100cm

Obr. 3

JÍMKA PŘED STR.  
OTVOREM

Plzně). Amatérské opravy se omezily na naléhavé zajištění objektu, který potřebuje komplexní opravu včetně odborného archeologického průzkumu a zasloužil by alespoň hmotovou rekonstrukci.

Současně s terénními pracemi byla shromažďována literatura pro text na zastávce a pro průvodcovskou brožuru budoucí naučné stezky. Základem se staly prameny z pozůstalosti L. Lábka, uložené v národopisném oddělení Zpč. muzea. Zájem o boleveckou pec přitom přerostl v zájem o dehtářství obecně. Literatura byla zčásti soustředěna, zčásti získány údaje o dalších možných pramenech. Zatím nebyl proveden průzkum místních archivních dokumentů, který by měl přinést objasnění dalších souvislostí o dehtářství na Plzeňsku. Údaje zatím využitě literatury se v mnohém shodují, často jsou ale neúplné, náznakové nebo i rozporné zejména v technologii. Z těchto důvodů předešlo dalšímu studiu literárních pramenů experimentální ověření některých pravděpodobných procesů v kolomazné peci (obr. 1 - 3).

## 2. Procesy v kolomazné peci

### 2.1 Procesy popsané v literatuře

Princip výroby kolomazi byl odedávna založen na získávání dřevného dehtu tepelným (tavicím) procesem, tzv. suchou destilací dřeva za nepřístupu vzduchu. Zdrojem dřeva bývala obvykle dřeva borová, nebo smolné kořeny, příp. pryskyřice vyteklá ze stromů.

Popis jednotlivých produktů a jejich pořadí, v jakém vycházely z kolomazné pece, je řadou autorů uváděn různě. Některé údaje si i odporují. Tabulka č. I uvádí popis jednotlivých frakcí vznikajících suchou destilací dřeva, včetně jejich pořadí vzniku, tak jak byly nalezeny v šesti literárních odkazech.

### 2.2 Suchá destilace dřeva

Podrobný popis průběhu suché destilace dřeva ve starší literatuře nenalzáme. Při objasňování tohoto procesu bylo proto čerpáno v Naučném slovníku lesnickém,<sup>26</sup> cenné informace uvádí ve své monografii<sup>15</sup> i Nikitin. Průběh rozkladu borového dřeva v závislosti na teplotě uvádí tabulka č. II. Zajímavý poznatek týkající se množství vznikajících plynů a tvorby uhlíku ve dřevě v procesu destilace je zanesen v tabulce č. III.

číslo frakce	cit. 6	cit. 13	cit. 22	cit. 5	cit. 31	cit. 18
1	kolomazná voda (jejím vyvařením se získává la bednářská smola)	čirá pryskyřice = terpentýn	pryskyřice moudové barvy (rychle tuhla na vzduchu), obsahovala kalafunu a bednářskou smolu	kyselá voda (silným zahřátím zahuštěna na kolomaz)	dřevný ocet	uvolnění vodních par a plynů
2	čistý prohavý olej do barev = terpentýn	žlutá pryskyřice = kalafuna + smola bednářská	pot (opar) = průhledná olejovitá tekutina = terpentýn	žlutohnědá tekutina	dehet	dehtová voda = surový terpentýn = řídká frakce
3	čistá smola	černá smola ševcovská	ševcovská smola	černá tekutina = dehet	dřevěné uhlí (zbytek)	pryskyřice = hustší frakce
4	hnědá kolomaz	kolomaz = smola + saze + kopt + jiné látky	mazlavá olejovitá tekutina, začerněná sazemí (po zředění olejem vznikla kolomaz)	v peci zůstala bílá smola (z ní se připravovala kalafuna)		smola
5	černá ševcovská smola					dehet (někdy se mu říkalo kolomaz), na vzduchu tuhl

Tabulka č. I

Tab. č. II

Teplota, °C	Proces (cit.26)	Teplota, °C	Proces (cit. 15)
100-120	- ztráta vody	100-200	- ztráta vody
do 170	- barva se nemění, pak hnědne	200-280	- plyny (CO + CO <sub>2</sub> )
do 200	- pozvolný rozklad	270-380	- hlavní tekutý destilát
nad 200	- zřetelný rozklad	380-400	- zbytek = těžký dehet
270-280	- bouřlivý rozklad	700-900	- vodík
280-330	- červené uhlí, boha- té na smolu		
330-1500	- černé dřevěné uhlí (s rostoucí teplotou se více zbavuje orga- nických látek a ob- sahuje jen minerální látky)		

Tab. č. III (cit. 15)

Teplota destilace (°C)	Objem vznikajících plynů (m <sup>3</sup> /100 kg)	Obsah uhlíku ve dřevě (%)
110	-	50,6
200	0,4	54,5
280	3,1	-
300	-	72,8
350	7,8	-
400	9,5	80,2
450	11,0	-
500	12,8	89,0
600	14,3	94,3
700	16,1	95,5
800	-	96,9
1500	-	99,7

### 2.3 Produkty suché destilace dřeva

Produkty suché destilace jakéhokoliv dřeva bývají látky plynné, kapalné a pevné. Plynné zplodiny bývají zastoupeny především vodní parou a oxidy uhlíku. Kapalný produkt pak tvoří z velké části voda a kapalné organické zplodiny suché destilace. Vodná fáze obsahuje rozpuštěné kyseliny (octovou), alkoholy (methanol), ketony, aldehydy, estery a uhlovodíky (xylen, kumen). Kapalný organický podíl, nazývaný také dehet, obsahuje převážně kyseliny (pimarová, abietová, palmitová, olejová) a terpeny (pineny). V menší míře pak alkoholy, fenoly a jejich deriváty, uhlovodíky (benzen, toluen), furany.

Konečným podílem suché destilace dřeva bývá dřevěné uhlí = pevný produkt.

Tabulka č. IV přináší některé údaje týkající se konkrétního zastoupení některých produktů vznikajících při destilaci borového dřeva.

Tab. č. IV

<u>%</u>	<u>Produkt destilace</u>	<u>Lit. dokaz</u>
35	dřevěné uhlí	8
7	dřevný dehet (olej, dehet, kresol)	
5	dřevný ocet (kyselina octová, methanol)	
35	dřevěné uhlí	9
8	dehet	
6	kyselina octová	
2	methanol a aceton	
37,8	dřevěné uhlí	15
22,3	voda	
11,8	těžký dehet	
8,0	rozpustný dehet	
10,1	oxid uhličitý	
3,7	oxid uhelnatý	
3,5	kyselina octová	
0,9	methanol	
0,6	methan	
0,2	ethylen	
0,2	aceton	
0,1	methylacetát	
0,8	ztráty	



## 2.4 Definice základních pojmů

V předchozích odstavcích bylo uvedené několik termínů týkajících se produktů suché destilace dřeva, které jsou však, podle našeho názoru, chápány různými autory odlišně. Z tohoto důvodu jsou následovně uvedeny některé tyto pojmy tak, jak jsou definovány v dostupné technické literatuře.<sup>15,29,30</sup>

### Dřevný dehet

Kapalný produkt při karbonizaci dřeva. Obsahuje parafinické uhlovodíky (dehtové oleje), fenoly, kyselinu mravenčí, octovou a vyšší kyseliny (homology kyseliny octové), methanol, ketony, estery.

### Dřevný líh

Surový methanol získaný destilací dřevného octa. Obsahuje ještě aceton, aldehydy, ketony, vyšší alkoholy, oleje.:

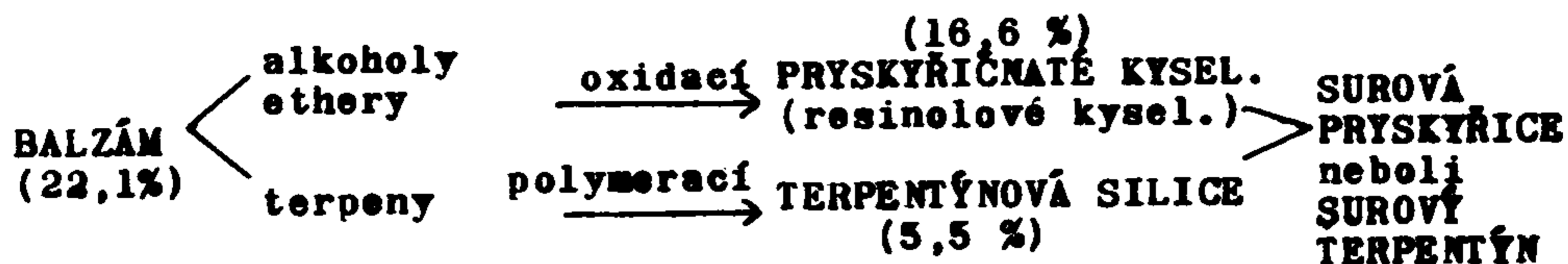
### Dřevný ocet - dehtová voda

Destilační zplodiny dřeva rozpustné i nerozpustné ve vodě (kyseliny, aldehydy, alkoholy). Jde o kapalný produkt při karbonizaci dřeva, který je těkavější než dehet. Obvykle obsahuje 6% kyseliny octové a 1% methanolu.

### Pryskyřice

V dřevině borového dřeva se tvoří balzám, který obsahuje především alkoholy, ethery a terpeny. Naříznutím dřeva vytéká tato směs na povrch, přičemž se alkoholy a ethery oxidují na kyseliny, které se ihned esterifikují za vzniku pryskyřičnatých kyselin nazývaných obecně pryskyřice (kalafuna). Rovněž terpeny na vzduchu reagují - polymerují a vytvářejí těkavou terpentýnovou silici (nesprávně olej), jejíž hlavní součástí je -pinen. Směs terpentýnové silice a pryskyřičnatých kyselin se nazývá surová pryskyřice nebo také terpentýn. Tato směs na vzduchu tuhne. Terpentýnovou silici lze od pryskyřice oddělit destilací s vodní parou.

Uvedený proces tvorby surové pryskyřice lze tedy znázornit takto: uvnitř dřeva



Údaje o % obsahu jsou převzaty z monografie<sup>9</sup> podle Matyáše.

### Smola

Zbytek po destilaci černouhelného dehtu (koksárenského) s teplotou varu nad 360°C.

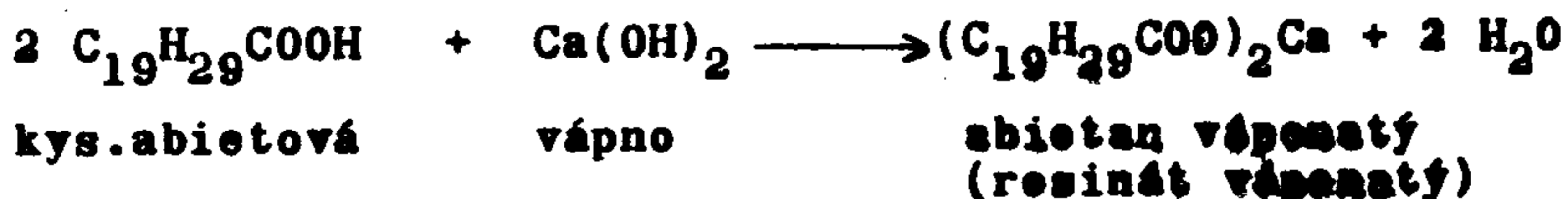
V našem případě jde tedy zřejmě o dřevnou smolu = pryskyřici.

### 2.5 Chemie základních složek

Objasněním základních pojmů týkajících se produktů, které vznikají při tepelném zpracování dřeva, je zřejmé, že převládajícími produkty, které budou určovat charakter kolomazi, jsou organické látky vznikající rozkladem surové pryskyřice obsažené ve dřevě. Jde tedy o objasnění chemické podstaty pryskyřičnatých kyselin a terpentýnové silice.

#### Pryskyřičnaté (resinolové) kyseliny<sup>15,23</sup>

Hlavní složkou resinolových kyselin je kalafuna. V našich podmínkách, kde roste převážně borovice obecná (*Pinus silvestris*) nalézáme kalafunu německou. Kalafuna obsahuje přibližně 90 % kyselin, z nichž převažuje kyselina abietová. Dále bývají přítomny kyselina -pimarová a kyselina proabietová. Všechny tyto kyseliny obsahují dvě dvojně vazby a proto na vzduchu podléhají oxidaci a hnědnou. Neutralizací s práškovým hydroxidem vápenatým (vápnem) vznikají hnědě zbarvené sole pryskyřičnatých kyselin (rezináty), které mají charakter pečetuhých mýdel. Příkladem může být tato reakce:



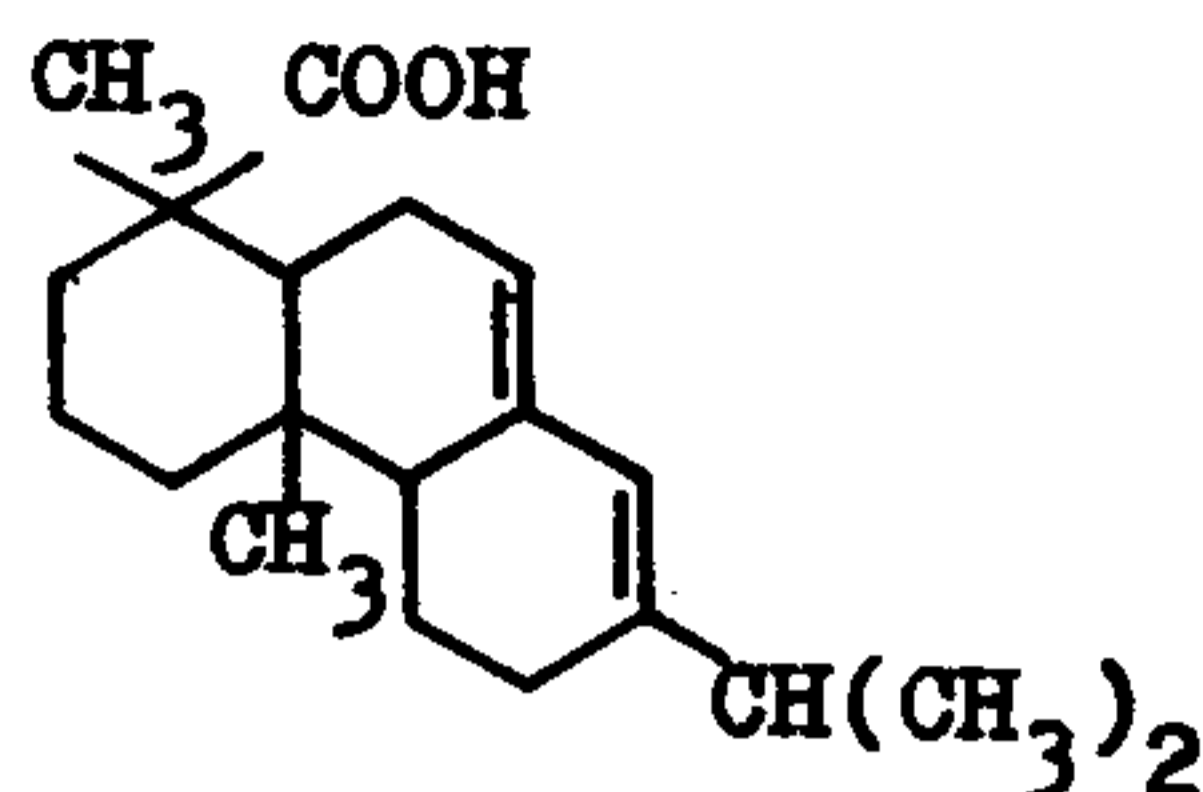
#### Kyselina abietová

Vzniká z primárních pryskyřičných kyselin (-sabinové a levopimarové) působením teploty.

Sumární vzorec:  $C_{19}H_{29}COOH$

Bod tání: 80 - 110°C

Bod varu: 255 - 258°C při 13 Torrech



Terpentýnová silice<sup>2,15,23</sup>

Terpentýnová silice je nažloutlá kapalina, která je na světle nestálá. Podléhá oxidaci a polymeraci za vzniku produktů s vyššími body varu, které nepříjemně páchnou po aldehydu a kafru.

Po chemické stránce jde o směs terpenů, především -pinenu (cca 60 %) s -pinenem, -karenem a limonenem.

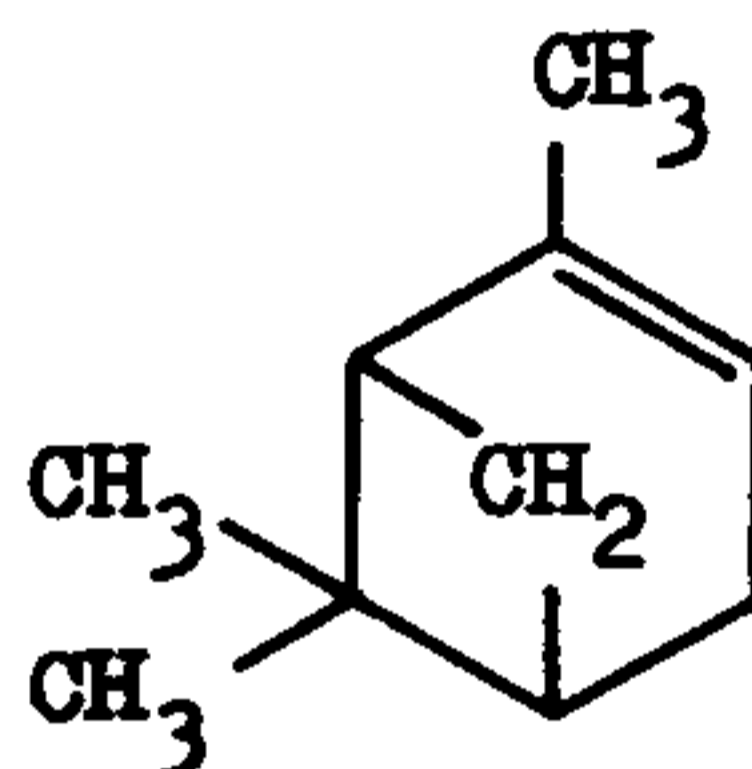
-pinen = 2,6,6-trimethylbicyklo/3,1,1/hept-2-en

Je to bezbarvá nebo nažloutlá olejovitá kapalina, slabě rozpustná ve vodě.

Sumární vzorec:  $C_{10}H_{16}$

Bod tání: - 50°C

Bod varu: 156,2°C



## 2.6 Teoretický průběh suché destilace v kolomazné peci

Studiem literárních odkazů a jejich kombinací s informacemi získanými při studiu chemických procesů probíhajících při suché destilaci dřeva lze odvodit pravděpodobný proces výroby kolomazi v kolomazné peci - viz tab. č. V:

Tabulka V

Teplota (°C)	Proces	Množství (%)
100 - 150	- ztráta vody (tzv. kolomazná, dehtová, kyselá voda)	22
	- kyselina octová (5%), methanol (1%)	6
	- strhávání terpentýnové silice (na principu destilace s vodní parou)	1
150 - 270	- terpentýnová silice (čistý prchavý olej do barev, surový terpentýn, pot neboli opar)	5
	- plyny (oxid uhličitý a uhelnatý)	3

270 - 380	- hlavní rozklad = roztavená kalafuna a její oxidační a rozkladné produkty (čistá smůla, žlutohnědá tekutina, pryskyřice)	17
	- plyny	5
380 - 400	- zbytek = dřevný, černý dehet (mazlavá olejovitá tekutina), obsahuje rozkladné produkty kalafuny, oleje a vyšší aromatické uhlovodíky. Udáváno jako "kolomaz"	8
	- plyny	2
	- dřevěné uhlí	37
	- ztráty	1

### 3. Laboratorní testování procesů v kolomazné peci

#### 3.1 Model kolomazné pece

Aby bylo možné modelovat suchou destilaci borového dřeva v podmínkách alespoň částečně blízkých kolomazné peci, byl vyroben celoskleněný model, který je znázorněn na obrázku č. 4. Tento model tak umožnil v laboratorním měřítku nejenom pozorovat proces destilace uvnitř modelu, ale i odebírat jednotlivé frakce vznikající v průběhu zahřívání.

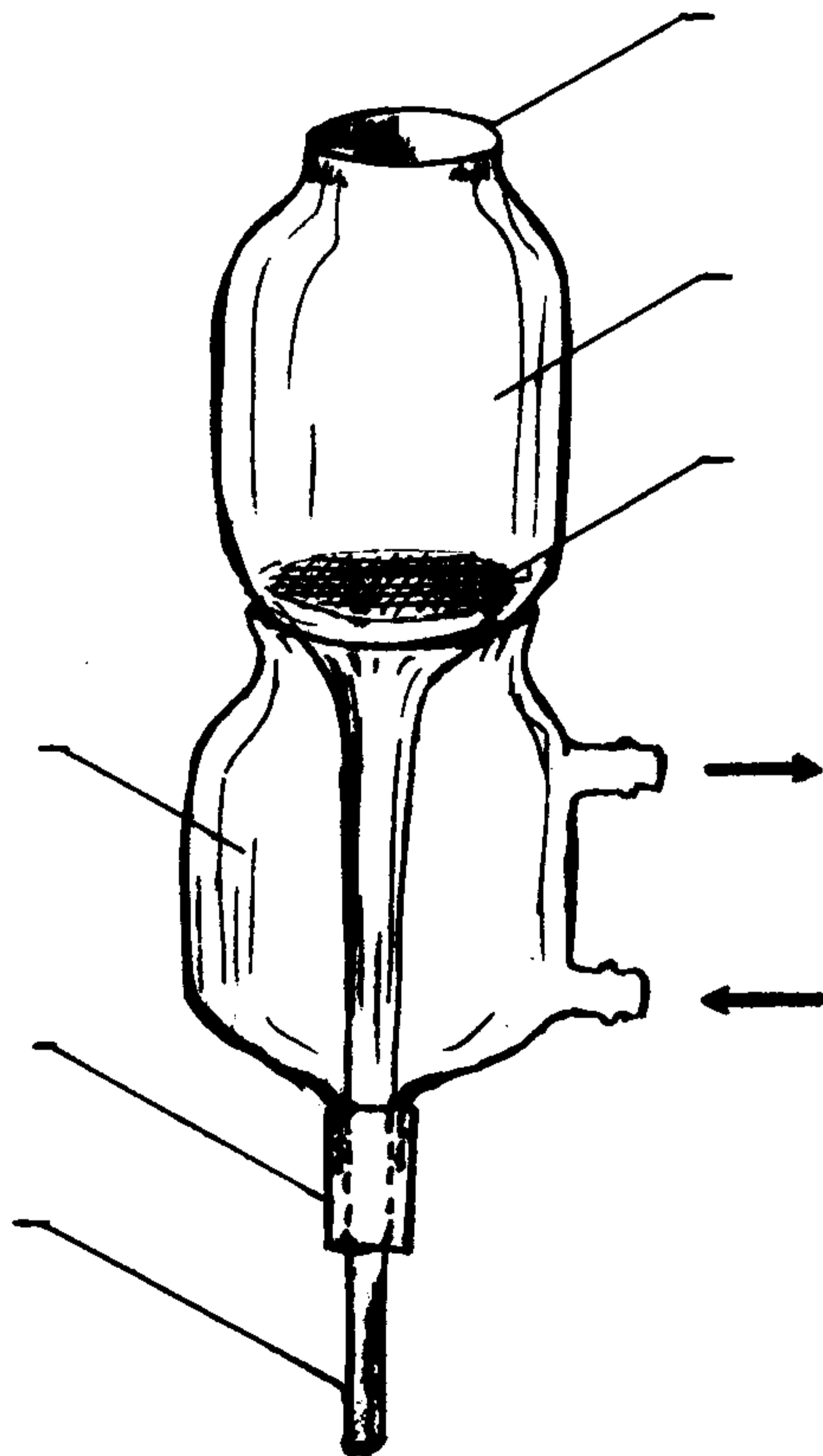
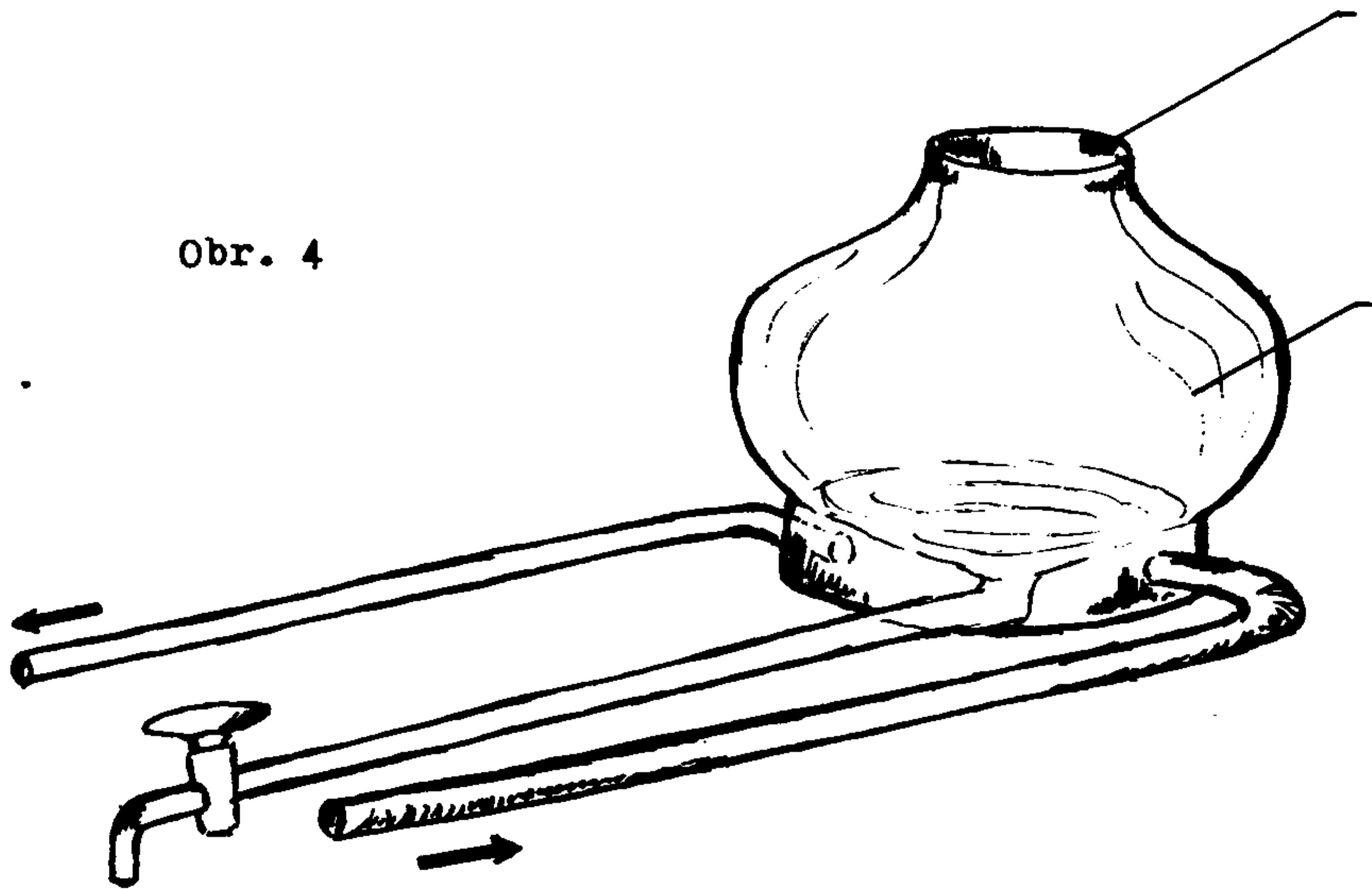
Při vlastním provádění zkoušky se postupovalo následovně. Horním otvorem 1 se prostor pece 2 naplnil kousky borového dřeva o velikosti cca 4 až 5 cm a tloušťce 0,5 cm. Otvor se zakryl platinovým víčkem a celý model se umístil do muflové elektrické pece tak, aby přívod i odvod vody 3 a výtoková trubice 4 byly mimo prostor pece. Potom se připojilo chlazení vodou a zapnulo se topení el. pece.

V důsledku suché destilace dřeva kondenzovaly kapalně produkty destilačního procesu u konického dna modelu pece a odcházely výtokovou trubicí ven, což bylo umožněno i mírným sklonem trubice 4. Jednotlivé frakce byly pak v závislosti na teplotě jímány do připravených nádobek mimo prostor pece.

Tento model kolomazné pece se však osvědčil pouze do teplot cca 350°C, kdy v důsledku rozdílného pnutí skla na chlazeném rozhraní došlo k poškození modelu.

Jelikož výroba modelu, u kterého by nedocházelo k rozdíl-

Obr. 4



Obr. 5

nému pnutí skla, tzn. celokřemenného, byla nad naše možnosti, bylo v dalším přistoupeno k sestrojení nového modelu pece se stejnými funkčními schopnostmi. Tento model je znázorněn na obrázku č. 5.

Před zahájením zkoušky se horním otvorem 1 umístila do dolní části pece 2 kovová síťka 3 a poté se prostor pece naplnil kousky borového dřeva. Na výtokovou trubici 4 se nasadil chladicí plášť 5 s přívodním a odvodním otvorem 6. Spojení pece, která byla vyrobena z křemene, a chladicího pláště, který byl z normálního skla, bylo zajišťováno převlečným prstencem 7, který byl vyroben ze silikonového kaučuku. Po naplnění pece dřevem se horní otvor zakryl destičkou z azbestu a celý model se vsunul do obrácené el. kelímkové pece tak, aby mimo tuto pec byla pouze chladicí část s výtokovou trubicí 4. Připojilo se chlazení vodou a zapnulo se topení el. pece. V průběhu suché destilace dřeva odcházely veškeré produkty výtokovou trubicí, přes chladicí plášť, do připravených nádobek.

### 3.2 Zpracování vzorků získaných z modelů kolomazné pece

#### 3.2.1 Čištění

Po změření objemu jednotlivých frakcí, příp. i jejich zvažení, byla každá frakce převedena do malé dělicí nálevky, kde byla organická fáze extrahována do chloroformu. Současně došlo k oddělení vody. Extrakty organických látek v chloroformu byly potom měřeny infračervenou spektrometrií.

#### 3.2.2 Infračervená spektrometrie

1 - 2 kapky organického extraktu byly nanесeny na dvě skla z bromidu draselného a po odpaření chloroformu byl odparek měřen jako film mezi dvěma skly. Spektrum látky bylo registrováno vždy v rozsahu  $4000 - 200 \text{ cm}^{-1}$  na infračerveném spektrometru SP3-300 fy Pye Unicam. Pro srovnání byla změřena i spektra těchto látek: kalafuna (při  $20^{\circ}\text{C}$ ), kalafuna (zahříváná na  $110^{\circ}\text{C}$ ), kalafuna (zahříváná na  $300^{\circ}\text{C}$ ), smola pivovarská a terpentýnový olej.

#### 3.2.3 Elementární analýza

Zbytky nespáleného dřeva v modelu pece byly analyzovány z hlediska obsahu uhlíku na CHN-600 snalyzátoru, fy Leco. Pro

srovnání byl obsah uhlíku stanoven i v původním vzorku dřeva.

### 3.3 Další analýzy

#### 3.3.1 Analyzátor povrchového uhlíku

Na analyzátoru RC-212 fy Leco byl zahříván původní vzorek dřeva lineární rychlostí  $67^{\circ}\text{C}/\text{min}$  až do  $800^{\circ}\text{C}$ . Registrován byl vývoj plynných zplodin na bázi uhlíku (oxid uhelnatý a uhličitý, uhlovodíky).

#### 3.3.2 Termogravimetrie

Na analyzátoru STA-429 fy Netzsch byla provedena vysokoteplotní analýza původního vzorku borového dřeva. Dřevo bylo ohříváno v statické atmosféře vzduch + argon lineární rychlostí  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  do teploty  $650^{\circ}\text{C}$ . Po celou dobu analýzy byly zaznamenávány hmotnostní úbytky vzorku.

### 3.4 Zjištěné výsledky

#### 3.4.1 Suchá destilace dřeva v modelu kolomazné pece

Průběh destilačního procesu v modelu kolomazné pece znázorněné na obrázku č. 4 bylo možno pozorovat po celou dobu zkoušky. Výsledky pozorování lze shrnout následovně:

<u>Teplota</u>	<u>Pozorováno</u>
$120^{\circ}\text{C}$	- rosa u dna pece
$175^{\circ}\text{C}$	- na povrchu dřeva se objevují kapky roztavené pryskyřice, dřevo začíná mírně hnědnout (především na okrajích je cítit slabý zápach dřeva)
$190^{\circ}\text{C}$	- do spodního otvoru pece začíná stékat první voda
$210^{\circ}\text{C}$	- horní polovina dřeva (neochlazovaná) začíná hnědnout, zřetelně je cítit spálené dřevo
$230^{\circ}\text{C}$	- do spodního otvoru pece stéká kalná (slabě nažloutlá) voda
$240^{\circ}\text{C}$	- horní polovina dřeva je tmavohnědá
$260^{\circ}\text{C}$	- začíná hnědnout dolní polovina dřeva
$290^{\circ}\text{C}$	- vytéká oranžová voda s tmavočervenou kapalinou, která se od vody odděluje (tvorí horní vrstvu)

Teplota	Pozorováno
300 <sup>o</sup> C	- horní polovina dřeva je černá, dolní polovina je tmavohnědá
340 <sup>o</sup> C	- dřevo je zuhelnatěno ze 3/4
355 <sup>o</sup> C	- model pece praskl (další frakce se nejspíš ředí chladicí vodou)
370 <sup>o</sup> C	- uhelnatění spodní vrstvy, výbuchy, praskání na výtoku frakce zřejmě vlivem vody
400 <sup>o</sup> C	- téměř všechno je zuhelnatěno
430 <sup>o</sup> C	- výtok tmavočervené frakce slábne
450 <sup>o</sup> C	- konec pokusu

Pořadí jednotlivých frakcí v závislosti na teplotě destilace, včetně jejich hmotnosti, příp. objemu, uvádí pro jednotlivé modely tabulky VI a VII. V tabulce VIII jsou pak zaneseny výsledky suché destilace dřeva v modelu pece podle obrázku č.5, avšak za přítomnosti oxidu vápenatého.

Tabulka VI (pro model pece podle obr. 4)

Č.frakce	Čas (min.)	Teplota (°C)	Vodná fáze (ml)	Organ.fáze (ml)	Celkem ml	Celkem g
1	20	185	0,6	-	0,6	0,7
2	25	230	0,5	-	0,5	0,6
3	10	245	0,6	0,1	0,7	0,8
4	15	280	0,5	0,1	0,6	0,7
5	15	300	0,6	0,2	0,8	0,9
6	15	330	1,2	0,4	1,6	1,7
7	5	350	1,3	0,4	1,7	1,8
8	20	400	1,4	1,2	2,6	2,7

Celkem 120 min 6,7 ml 2,4 ml 9,1 9,9

Navážka dřeva: 30 g

Zbytek (uhlí): 13 g

Výsledek:

dřevěné uhlí - 43 %

vodný podíl - 22 %

organický podíl - 10 %

plyny - 25 %



Tabulka VII (pro model pece podle obr. 5)

Č. frakce	Čas (min)	Teplota (°C)	Vodná fáze (ml)	Organ. fáze (ml)	Celkem (ml)
1	55	210	0,7	0,1	0,8
2	5	220	1,3	0,3	1,6
3	30	250	1,2	0,3	1,5
4	15	300	1,0	0,3	1,3
5	15	380	0,8	0,4	1,2
6	30	500	0,2	0,3	0,5

Celkem 150 min 5,2 ml 1,7 ml 6,9 ml

Navážka dřeva: 12,8 g

Zbytek (uhlí): 2,3 g

Výsledek

dřevěné uhlí - 34 %

popel - 26 %

vodný podíl - 32 %

plyny - 8 %

Tabulka VII (pro model pece podle obr. 5 + CaO)

Č. frakce	Čas (min)	Teplota (°C)	Vodná fáze (ml)	Organ. fáze (ml)	Celkem (ml)
1	20	260	0,8	-	0,8
2	20	360	2,6	-	2,6
3	35	500	0,1	-	0,1

Celkem 75 min 3,5 ml 3,5 ml

Navážka dřeva: 10,9 g

Oxid vápenatý: 2,5 g

Zbytek (uhlí): 3,7 g

Zbytek (vápený popel): 2,8 g

Výsledek:

dřevěné uhlí - 34 %

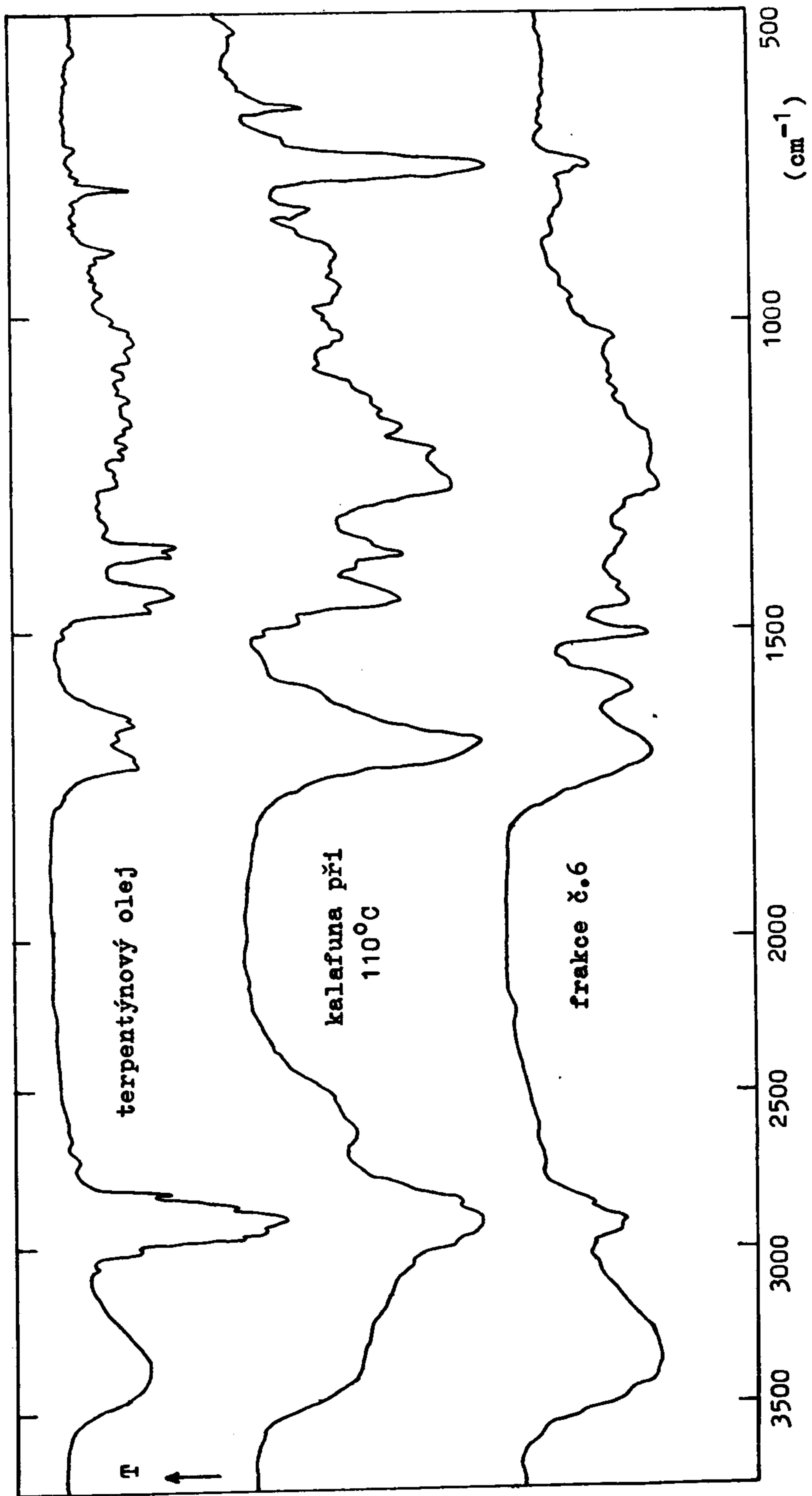
popel - 26 %

vodný podíl - 32 %

plyny - 8 %

### 3.4.2 Infračervená spektrometrie

Metoda infračervené spektrometrie umožňuje identifikovat neznámou látku na základě porovnání jejího spektra se spektrem předpokládané standardní látky. V detailním přiblížení umožňuje také posouzení přítomnosti určitých funkčních skupin v molekule.



Obr. 6  
Infračervená spektra

V našem případě byla srovnávána spektra některých frakcí, získaných z obou modelů kolomazných pecí, se standardy, které byly k dispozici, tedy především s kalafunou a terpentýnovým olejem. Obrázek č. 6 je ukázkou těchto spekter spolu se spektrem frakce č. 6 (po oddělení vodné fáze).

Přesné posouzení podobnosti změřených spekter bylo však velmi obtížné. Ve spektrech některých frakcí byly nalezeny pásy, které nebylo možné identifikovat. Mohlo jít o složky typické pro daný druh dřeva. Neznámý rovněž zůstal i druh kalafuny, která byla k dispozici, šlo zřejmě o surovinu ze zahraničního zdroje a tudíž se značně odlišnými vlastnostmi po chemické stránce. Kalafunu pocházející z borovice obecné se nepodařilo sehnat. V případě terpentýnového oleje nebylo možné posoudit jeho stupeň zestárnutí (degradace) ani přítomnost dalších složek (např. inhibitorů stárnutí) vnesených do oleje výrobcem (šlo o přípravek pro malbu, výrobce n.p. Koh-i-noor).

### 3.4.3 Elementární analýza

Aplikace elementární organické analýzy při rozboru zbytků nespáleného dřeva. To je charakterizováno procentickým zastoupením uhlíku v dřevěném uhlí.

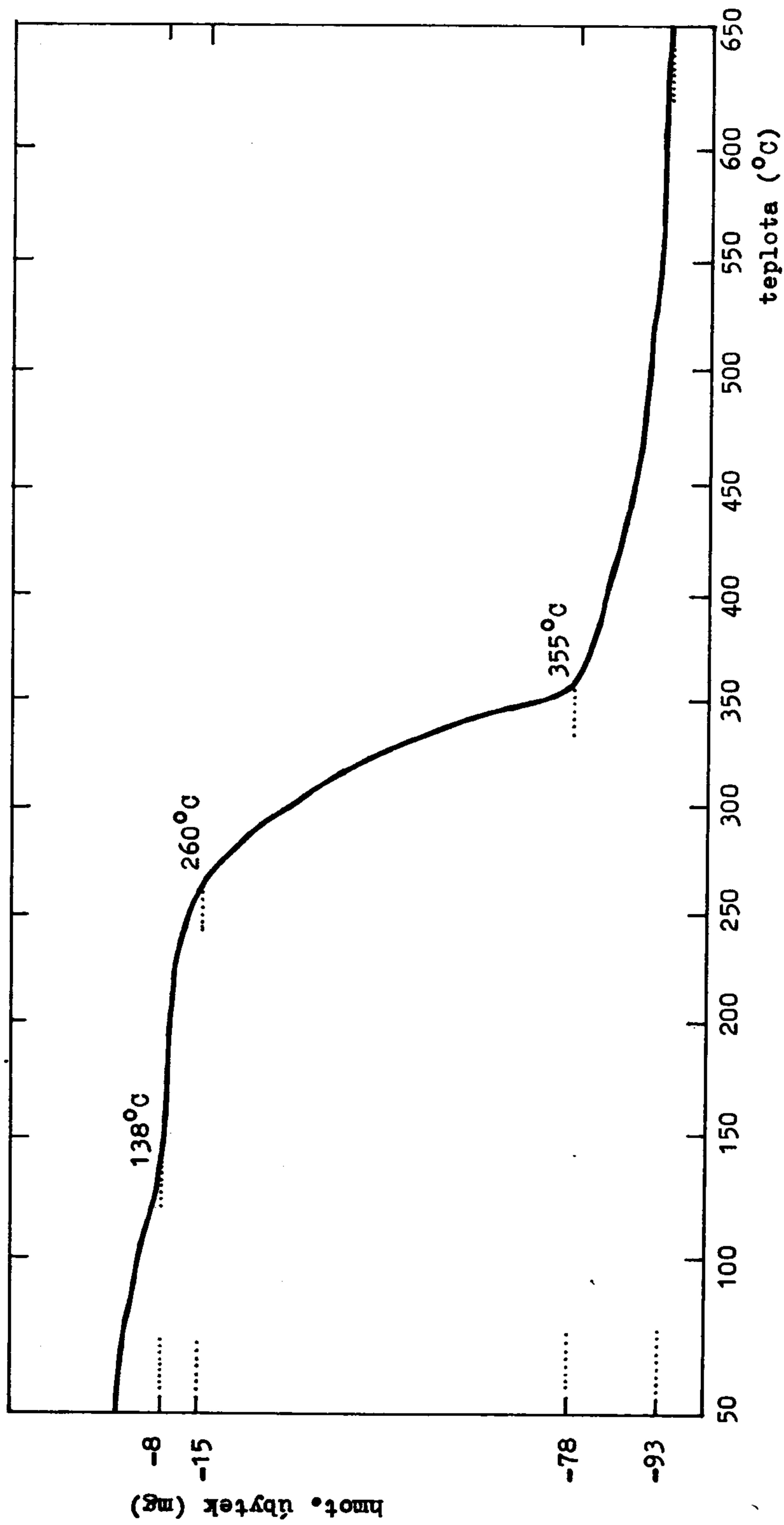
Tabulka č. VIII uvádí obsah elementárního uhlíku jak ve zbytcích dřeva z obou modelů, tak i ve zbytku po termogravimetrické analýze. Pro srovnání je uveden i rozbor syrového dřeva a orientačně jsou uvedeny i hodnoty obsahu vodíku.

Tabulka č. VIII

Vzorek dřeva	Spalovací teplota	% C	% H
syrové dřevo	-	49,03	6,6
model na obr. 4	415°C	78,33	4,0
model na obr. 5	500°C	86,10	2,5
po termogravimet.	650°C	93,20	2,4

### 3.4.4 Analyzátor povrchového uhlíku

Zahřívání syrového vzorku dřeva lineárně rostoucí teplotou umožnilo posoudit míru vzniku plynných produktů (pouze na bázi



Obr. 7

Termogravimetrická analýza borového dřeva (navážka: 124 mg)

uhlíku)' jako jsou oxid uhelnatý a uhličitý. Analýzou bylo zjištěno, že k maximálnímu vývinu těchto plynů dochází v intervalu teplot 260 - 425°C.

### 3.4.5 Termogravimetrie

Průběh termogravimetrické analýzy vzorku původního dřeva je patrný z obrázku 7. První zřetelný úbytek hmotnosti lze přisoudit ztrátě vlhkosti, příp. i terpentýnové silice. Hlavní úbytek hmotnosti, který se projevil v rozmezí teplot 260 - 355°C lze považovat za okamžik ztráty většiny organických složek včetně kalafuny (pryskyřičných kyselin).

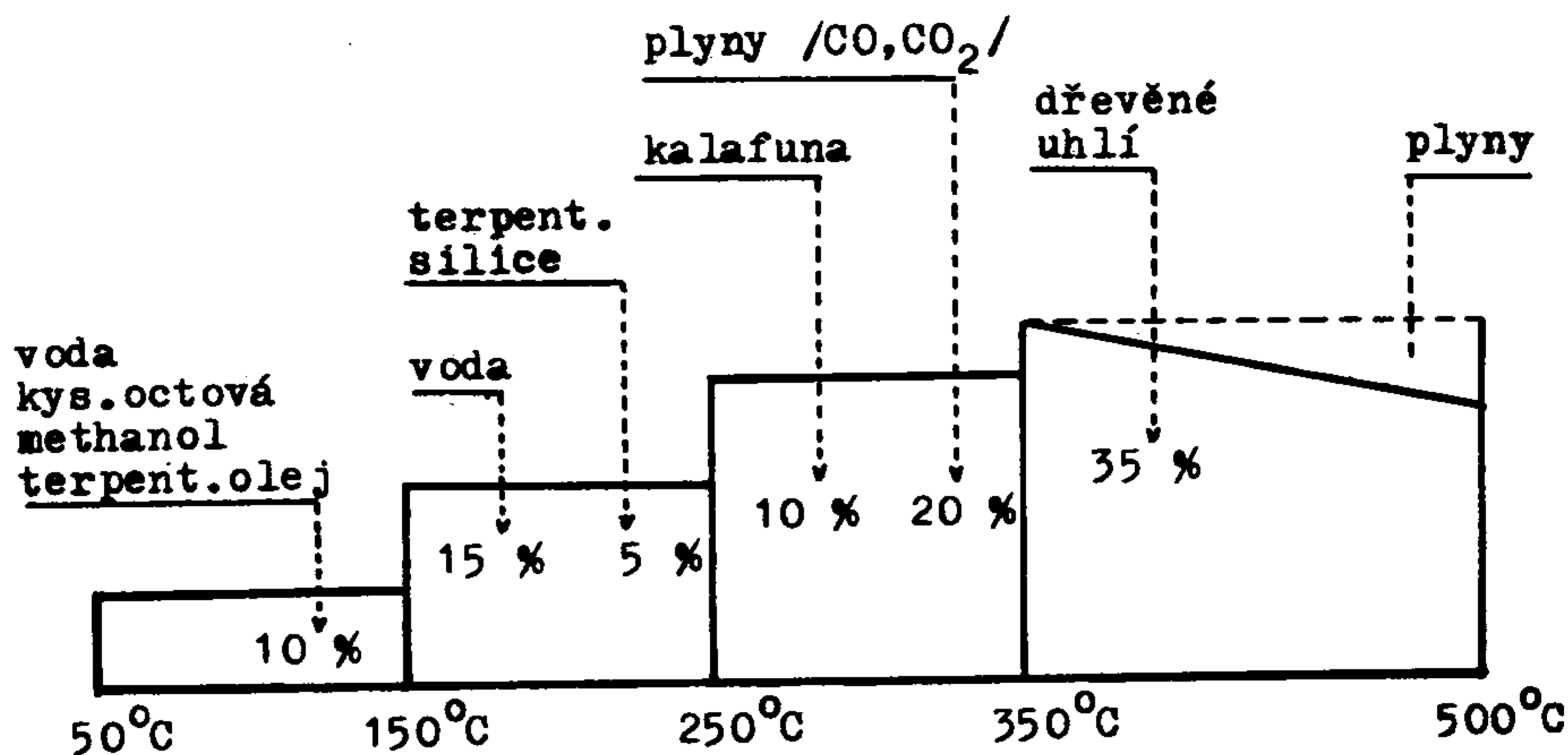
Podrobný průběh termogravimetrické analýzy je zřejmý z tabulky č. IX.

Tabulka IX

Čas (min)	Teplot.intervál (°C)	Teplot.dif. (°C)	Hmot.úbytek (mg)	Úbytek v %
19,6	40-138	98	- 8	6,45
16,4	138 - 220	82	- 1,5	1,21
8,0	220 - 260	40	- 5,5	4,43
16,0	260 - 340	80	- 31	25,00
3,0	340 - 355	15	- 32	25,81
59,0	355 - 650	295	- 15	12,10
122 min			- 93 mg	75,00 %

### 4. Závěr

Na základě souhrnu veškerých experimentálních výsledků získaných prostřednictvím modelů kolomazných pecí a pomocí dostupných analytických metod lze usuzovat na pravděpodobný průběh procesu, ke kterému docházelo při suché destilaci dřeva ve skutečné kolomazné peci. Tento proces je znázorněn následujícím diagramem:



Proces v kolomazné peci začíná ihned po zahřátí na cca 40°C pomalým uvolňováním vlhkosti z dřeva. Voda je tak první frakcí, která při suché destilaci dřeva vzniká.

Při teplotě cca 100°C odchází z pece s vodou také "dřevný líh" (methanol) a "dřevný ocet" (kyselina octová), obojí však v zanedbatelném množství.

Při teplotě cca 150°C ještě destiluje voda, která však na principu destilace s vodní parou strhává s sebou terpentýnovou silici. Ta je částečně rozpustná ve vodě, ve větší míře však plave na jejím povrchu. Terpentýnová silice byla z této směsi, nazývané zřejmě "opar" nebo "pot" sbírána a shromažďována jako tzv. "surový terpentýn" nebo "prchavý terpentýn" ("olej do barev"). Při této teplotě dochází zřejmě i k roztavení pryskyřičných kyselin a ty ještě v tepelně nezměněné formě vytékají jako světlá, žlutohnědá kapalina. Pravděpodobně jde o čistou formu kalafuny, nazývanou "žlutá pryskyřice" či "smola bednářská".

S rostoucí teplotou v peci dochází k postupné degradaci pryskyřičných kyselin, což se projevuje jejich postupnou změnou barvy od oranžové přes červenohnědou až k černé. Samotné chemické složení maziva zvaného "kolomaz" zůstává však i nadále otevřenou otázkou. Poslední frakcí, která byla vždy získána při suché destilaci dřeva v modelech kolomazné pece, byla tmavá červenohnědá až černá kapalina, olejovité konzistence. Tato

kapalina charakteristického zápachu však kromě pryskyřičných kyselin bude obsahovat i řadu jiných příměsí (dehty, oleje, fenoly, vyšší organické sloučeniny atd.). Tato skutečnost pak vysvětluje i tekutý stav této frakce (čistá kalafuna je za normální teploty pevná látka). Připadá nám však málo pravděpodobné, že by se tato kapalina používala přímo jako mazivo - "kolomaz", a to především proto, že nemá konzistenci plastickeho maziva (tuku). Tato frakce je nejenom tekutá, ale i lepkavá, což by asi dobré mazivo nebylo. Nejedná se právě v tomto případě spíše o lepkavou tzv. "ševcovskou smolu"? Není však vyloučeno i to, že tato frakce je schopna stáním na vzduchu samovolně zhoustnout. Tento děj ověřován nebyl.

Informační tabule u plzeňské kolomazné pece informuje turisty o procesu výroby kolomazi v peci za přítomnosti vápna. Logický předpoklad vzniku vápenatého mýdla ve formě rezinolátu vápenatého přímo v průběhu suché destilace dřeva nás vedl k myšlence vyzkoušet tento proces v laboratorním modelu kolomazné pece. Zkouška, která proběhla za přítomnosti ovlhčeného oxidu vápenatého (vzniklo tedy vápno = hydroxid vápenatý) nepřinesla však pozitivní výsledek. Předpokládáme, že pryskyřičné kyseliny (kalafuna) zreagovaly zřejmě v peci s vápnem za vzniku tvrdých rezinátů, které se buď tepelně rozloží nebo zůstanou v popelu. To vysvětluje i tu skutečnost, proč byla v průběhu pokusu získána pouze jediná fáze - alkalická voda.

Výroba skutečné a pravé kolomazi se tedy s největší pravděpodobností odehrávala mimo pec. A to tak, jak je uvedeno v některých literárních pramenech.<sup>20</sup> Tmavá směs roztavených pryskyřičných kyselin, která vytékala jako hlavní i poslední frakce z pece, byla po dodatečném přidání vápna (příp. vody) ponechána tak dlouho, až došlo k procesu zmýdelnění - tj. vzniklo vápenaté mýdlo pryskyřičné kyseliny (kalafuny). Tento proces se mohl urychlit i zahřátím. K vzniklému mýdlu, vlastně již tuhému mazivu, se pak mohl přimíchat ještě vhodný prostředek (olej, lůj, terpentýn), aby se dosáhlo správné mazací konzistence. A tak vznikala nejspíše skutečná "kolomaz".

V dosud provedených teoretických i praktických pracích bude nutno i nadále pokračovat. Z obecného hlediska lze pova-

žovat za zásadní tu skutečnost, že se podařilo soustředit řadu informací o literárních pramenech o výskytu zbytků pecí, jejich stavebních typech, o technologii a užití produktů.

Byli bychom rádi, kdyby se centrem pro shromažďování všech informací mohlo stát národopisné oddělení Zpč. muzea nebo KSSPPOP v Plzni. Zároveň uvítáme i všechna upozornění či nové poznatky z tohoto oboru. Jelikož nejsme odborně historicky fundovaní, stanou se všechny rady a připomínky cennou pomocí pro nás.

### Literatura

1. Birner, Z.: Okolí Plzně, 195, Olympia Praha 1980.
2. Červinka, O. - Dědek, V.: Organická chemie, SNTL Praha 1969.
3. Kovář, J.: Kolomazná pec Plzeň - Bolevec, Evidenční karta St. seznamu nemov. památek KSSPPOP v Plzni, Plzeň 1962.
4. Lábek, L.: Kolomazná pec u Plzně, Kronika památek, Plzeňsko X, (4), 80, (1928).
5. Landa, M.: Z historie výroby kolomazi, Lesnická práce 55, (1) 37-38, SZN Praha 1976.
6. Mach, A.: Kolomazníci, Vlastivědný sborník Rakovnicka s Křivoklátskem, Kralovicka s Manětínskem II, (7 a 8), 99-102 a 117-120 (1932).
7. Malinovi, R. a J.: Vzpomínky na minulost, 162-164, Profil Ostrava 1982.
8. Matoušek, A.: Lesní těžba, 417-419, SPN Praha 1959.
9. Matyáš, K.: Lesní těžba, 177, 198-203, SPN Praha 1953.
10. Ministr, J.: Historický průzkum lesů LHC Plzeň I a III - 2. cyklus, ÚHÚL pobočka Plzeň 1962.
11. Moravec, B.: Světem jdoucí, Český lid IV, 235-237, 1895.
12. Moravec, B.: Zaniklé živnosti, Brdský kraj II, 169-170, Rokycany 1910.
13. Moravec, B.: Kolomazná pec, Národopisný věstník československý VII, 38-39, Praha 1912.
14. Náhlovský, F.: Pálení kolomazi, Vlastivědný sborník českého jihovýchodu IV, (10), 159-160, Pacov 1925-6.
15. Nikitin, N.J.: Chemie dřeva, SNTL Praha 1956.
16. Nový, L. a kol.: Dějiny techniky v Československá (do konce 18.st.), 55 a 251-252, Academia Praha 1974.



17. Petrán, J. a kol.: Dějiny hmotné kultury, 758 a 783-784, SPN Praha 1985.
18. Šaurová, D.: Výzkum dehtařských pecí na výrobu kolomazi, Sborník 2. semináře 11.12.1979 "Zkoumání výrobních objektů a technologií archeologickými metodami", 33-47, Technické muzeum Brno, 1982.
- Šíma - Trojanský, F.: Kolomazníci, Zálesí - Vlastivědný sborník okr. humpoleckého VII, 106, Humpolec 1925-6.
20. Štěpina, V. - Dyk, A.: Mazací tuky a jejich použití, 62-67, SNTL Praha 1953.
21. Tausch, K.: Kolomazná pec Plzeň - Bolevec, Pravda, Plzeň 5.5.1985.
22. Trčka, B.: Jak vypadaly smolárny, České lesnické rozhledy VI, (8), 123, J.V.Rozmara Písek 1905.
23. Večeřa, M. - Gasparič, J.: Chemické tabulky organických sloučenin, SNTL Praha 1969.
24. Wraný, A.: Geschichte der Chemie, 397, F. Řivnáč Prag 1902.
25. Model kolomazné pece na panství Olešná u Rakovníka dle dokumentace z r. 1838, expozice lesnického oddělení Zemědělského muzea Ohrada u Hluboké.
26. Naučný slovník lesnický, ČSAZ, SZN Praha 1959-60.
27. O záchranu plzeňské památnosti, Nová Doba, 1937.
28. O záchranu staré památky, novinový výstřižek, 1930?
29. Slánský, B.: Technika v malířské tvorbě, SNTL Praha 1976.
30. Technický naučný slovník, SNTL Praha 1973 a 1984.
31. Kořán, J.: Uhlířství a dehtařství, Dějiny techniky v Československu (do konce 18. století), str. 251-252, Academia Praha 1974.

Další literatura (nebyla k dispozici při přípravě článku)

- Bialeková, D.: Slovanské příbytky a dehtařské jamy v Bojniciach, Archeol. rozhledy 14, 823, 1962.
- Dombrowski, R.: Allgemeine Enzyklopädie der gesammten Forst- und Jagdwissenschaften, I - VIII Teil, Wien u. Leipzig 1886 - 1894.
- Duchoň, J.: ABC mladých techniků a přírodovědců, 29,(14), 1985.
- Feldeck, J.V.: Kern einer vollständigen Haus- und Landes-Wirtschaft, Ausgabe II, Leipzig u.Brünn 1730.

- Fischer, K. (český překlad Barner): *Oeconomia suburbana*, 1706.
- Chadt - Ševětínský, J.E.: *Dějiny lesů a lesnictví v Čechách, na Moravě a ve Slezsku*, 1913.
- Jahn, J.: *Chemie nerostná pro vyšší školy české*, Praha 1874.
- Mehler, J.: *Die Landwirtschaft des Königreich Böhmen*, 1795.
- Neumann, K.A.: *Lehrbuch der Chemie mit besonderer Hinsicht auf Technologie*, Prag 1810.
- Pleiner, R.: *Středověké dehtárny v Krásné Dolině u Rakovníka*, *Archeol. rozhledy* 13, 197-200, 202-213, 217-218, 1961.
- Poppe, J.H.M. - český překlad Presl, J.S. - *Technologie všeobecná a obzvláštní, díl II., sv. 1*, 418-420, Praha 1837.
- Šafařík, V.: *Základové chemie čili lučby*, Praha 1860.
- Šaurová, D.: *Výzkum kolomazných pecí na Vyškovsku*, *Vlastivědný sborník moravský* 18, 1966.
- Šaurová, D.: *Výzkum dehtařských pecí*, *Archeol. rozhledy* 20, 1968.
- Wald - Forst - und Jägerei Lexikon, Praha asi 1760.