

Ipotesi sulle condizioni termodinamiche del processo etrusco per la riduzione del minerale di ferro

C. Mapelli, W. Nicodemi

Per mezzo di dati ottenuti dall'analisi micrografica e dalla composizione chimica di minerale parzialmente ridotto e di scorie antiche, prelevati nell'area di Populonia e dell'Isola d'Elba, si sono formulate delle ipotesi riguardanti alcuni aspetti delle modalità di funzionamento dei bassi-fuochi etruschi: modalità di riduzione, potenziale di ossigeno, contenuto di carbonio finale, caratteristiche della scoria.

INTRODUZIONE

Gli scritti redatti da diversi autori, quali Plinio il Vecchio, Strabone e Diodoro Siculo, testimoniano l'intenso sfruttamento dei giacimenti minerari in età etrusca e romana nelle aree tirreniche della toscana meridionale e sottolineano in termini elogiativi l'elevata qualità del minerale proveniente dall'Elba e da Populonia. Le ingenti quantità di scoria, che si ritrovano nell'area del Golfo di Baratti e sul litorale elbano, evidenziano l'intensità dello sfruttamento dei giacimenti minerari di questa regione, tanto che secondo lo storico Strabone già in età ellenistica si potevano osservare nei pressi di Populonia accumuli di scoria alti sino a 20 metri. D'altro canto risultano molto scarse le notizie riguardanti le pratiche operative seguite, le esatte dimensioni dei sistemi e degli strumenti impiegati per la riduzione, se non pochi resti di non facile interpretazione.

Il sistema impiegato in età etrusca [1] sembra assimilabile al processo di riduzione con impiego di un forno a basso-fuoco a volta coperta alto circa 1,5 metri [fig.1], con immissione di aria dal basso.

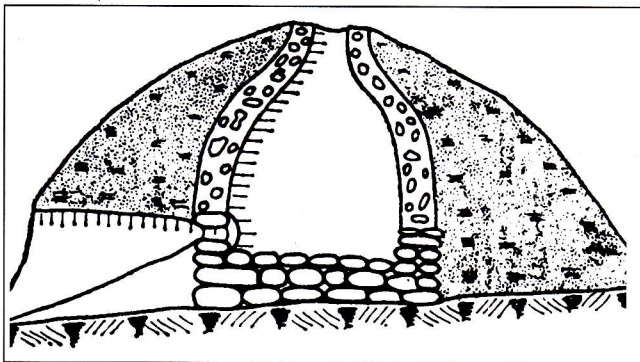


Fig. 1 - Schema di un basso-fuoco etrusco.

Fig. 1 - Representation of an ancient etruscan furnace.

E' chiaro che tale sistema per la riduzione non può raggiungere le condizioni di efficienza termica e chimica dei mezzi di riduzione con un maggiore sviluppo verticale e questo è evidenziato dall'ingente quantità di ossido di ferro ancora presente nelle scorie. Dalla bocca superiore del basso-fuoco, da cui fuoriescono i fumi, si carica il minerale ferroso ed il

carbone di legna, mentre l'ossigeno, contenuto nell'aria soffiata dal basso, produce la combustione del carbone e lo sviluppo del monossido di carbonio che esplica la sua azione riducente nell'entrare in contatto con il minerale nella risalita verso l'apertura superiore.

La difficoltà di cogliere le reali condizioni di funzionamento degli antichi mezzi di riduzione è legata al fatto che non si hanno a disposizione campioni di metallo particolarmente significativi derivanti da tale processo. Il risultato della riduzione è la spugna di ferro e non il metallo allo stato liquido, poiché le temperature raggiungibili con i sistemi suddetti non sono tali da portare a fusione il metallo. La spugna di ferro, impregnata della scoria formatasi durante il processo, con la quale era rimasta a contatto, viene martellata energeticamente, per espellerne le parti non metalliche.

Abbiamo a disposizione grosse quantità di scoria che, dati i lunghi tempi e le temperature elevate del processo di riduzione, si può ritenere fosse in una condizione prossima all'equilibrio termodinamico con il metallo. Un'analisi delle scorie che si accompagna alla valutazione dell'equilibrio scoria-metallo è in grado di fornirci utili indicazioni circa il reale funzionamento dei bassi-fuochi etruschi per la definizione del potenziale di ossigeno raggiunto nel forno durante il suo funzionamento e le conseguenze che esso implica relativamente al tenore di carbonio presente nel prodotto della riduzione.

MATERIALE SPERIMENTATO

Nell'area di Populonia sono stati prelevati 3 campioni di scoria e di materiale ridotto solo parzialmente. Le scorie ed il semi-ridotto sono stati sezionati, levigati e lucidati. Successivamente si è condotta un'analisi in microscopia elettronica a scansione, al fine di riconoscere le diverse fasi presenti nei campioni.

La concentrazione delle diverse specie presenti è stata individuata con un'analisi quantitativa EDS (Energy Dispersive Spectroscopy).

RISULTATI DELLE ESPERIENZE

1. Il campione di materiale semiridotto

L'analisi del campione semi-ridotto ha mostrato una struttura caratterizzata dalla presenza di due fasi [fig.2]:

- il cuore, dalla caratteristica brillantezza e con una struttura a scaglie tipica dell'ematite (Fe_2O_3);
- lo strato più esterno, più opaco, con presenza di bolle e di una struttura tipicamente metallica, che ha subito un'incipiente fusione e successiva solidificazione; si evidenziano

C. Mapelli, W. Nicodemi

Dipartimento di Meccanica, Politecnico di Milano

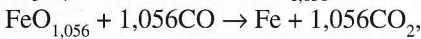
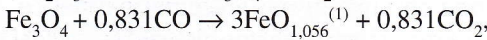
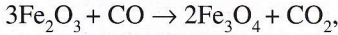
Memoria presentata al Seminario Internazionale "La via europea del ferro", Populonia 8-10 ottobre 1999, organizzato da AIM

delle fasi più scure, aventi un superiore contenuto di ossigeno rispetto alle zone circostanti [fig.2].

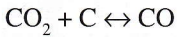
Queste constatazioni ci portano a proporre due valutazioni :

- per portare ad incipiente fusione una struttura di $Fe\alpha+FeO$ è necessario raggiungere temperature dell'ordine almeno dei $1350^{\circ}C-1400^{\circ}C$, come evidenziato dal diagramma di equilibrio Fe-O [fig.3];
- la definizione del potenziale di ossigeno dei gas riducenti all'interno del basso-fuoco risulta particolarmente complessa, in quanto è necessario tenere conto dei fenomeni diffusivi locali connessi con il processo riducente.

Le reazioni di riduzione del minerale :



si verificano sempre per azione del CO, ma quel che ne governa il procedere è la reazione:



nota come reazione di Boudouard.

⁽¹⁾ Non esiste l'ossido con composizione stechiometrica FeO, poiché il reticolo della wüstite è carente di ioni Fe^{2+} ed il rapporto Fe^{3+} / Fe^{2+} cresce al crescere del contenuto di ossigeno. La wüstite saturata con Fe mostra comunque un rapporto O / Fe costante, corrispondente alla formula ampiamente impiegata $FeO_{1,056}$.

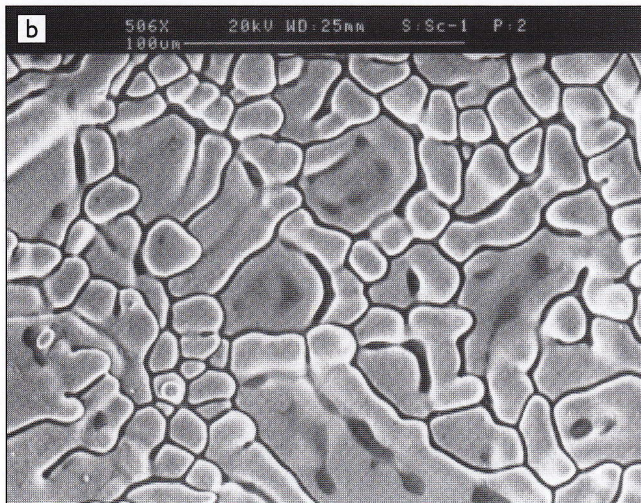
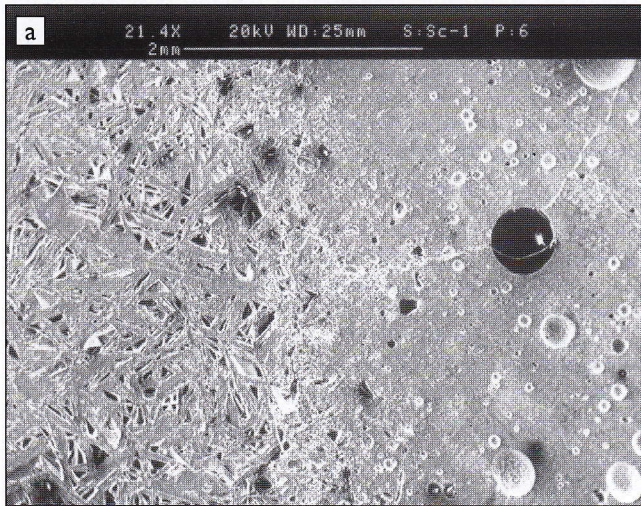


Fig. 2 - (a) Interfaccia tra l'ematite (a sinistra) ed il materiale parzialmente ridotto. (b) Particolare del materiale parzialmente ridotto.

Fig. - 2 (a) The interface between hematite (on the left) and partially reduced iron. (b) Partially reduced material.

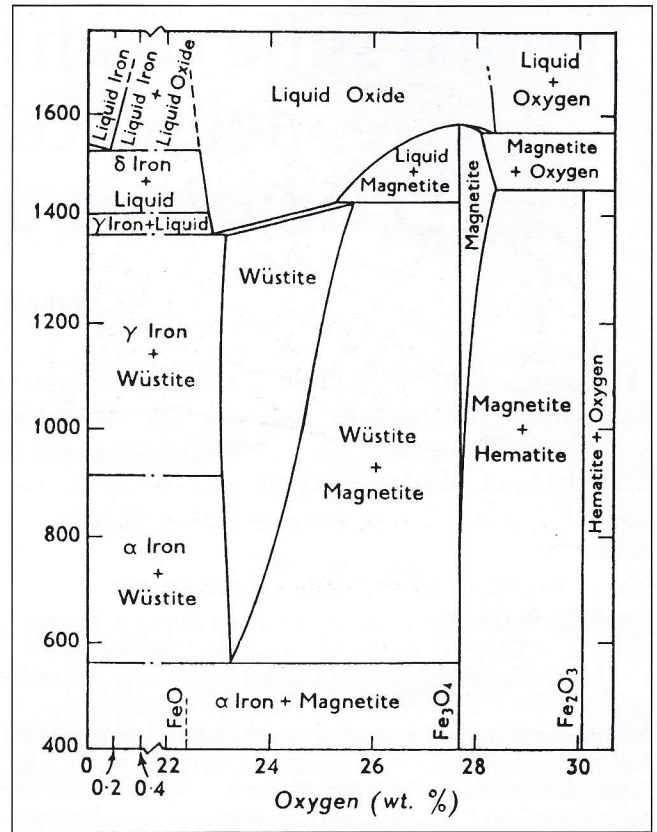


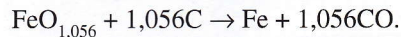
Fig. 3 - Diagramma di equilibrio Fe-O [2].

Fig. 3 - Equilibrium phase diagram of Fe-O [2].

In assenza di carbonio, il CO_2 risulta stabile anche sino a $2300^{\circ}C$, ma la presenza di C in corrispondenza di elevate temperature, lo rende instabile e fa procedere la reazione di Boudouard nel modo seguente:



Tale reazione è fortemente endotermica ($+172,45MJmol^{-1}$), quindi è favorita da elevate temperature e nel contempo tende a calmierare quelle del processo di riduzione. Al di sopra dei $950^{\circ}C$, la reazione di riduzione dell'ossido superiore del C avviene rapidamente e la reazione di Boudouard risulta del tutto spostata in questa direzione [3]. Se a titolo di esempio si scrive la reazione complessiva di riduzione diretta della wüstite, risultante dalla somma della reazione di riduzione con quella di Boudouard per alte temperature, si ottiene:



Questa reazione va sotto il nome di riduzione diretta, poiché dal formalismo chimico sembra che sia direttamente il C ad operare la reazione di riduzione, nonostante nella realtà sia sempre il CO l'agente riducente. Tuttavia questo mira a rendere conto del fatto che il CO_2 , formatosi durante la riduzione può rigenerare rapidamente gas riducente appena entra in contatto con C, che viene così consumato. Ad una temperatura di esercizio che possiamo ipotizzare fosse almeno $1350^{\circ}-1400^{\circ}C$ per il processo etrusco con impiego del basso-fuoco, le reazioni di riduzione degli ossidi di ferro dovevano avvenire tutte secondo la modalità diretta.

Il fatto che i fenomeni di riduzione siano dipendenti da fenomeni diffusivi del gas riducente e dell'ossigeno del minerale porta alla formazione di strutture a strati, ciascuno dei quali possiede un differente contenuto di ossigeno [fig.4], che comporta la presenza di differenze nel potenziale di ossigeno anche a livello locale, non solo fra le diverse zone del forno di riduzione, ma anche all'interno del materiale stesso che sta subendo il processo di riduzione. Nella fattispecie,

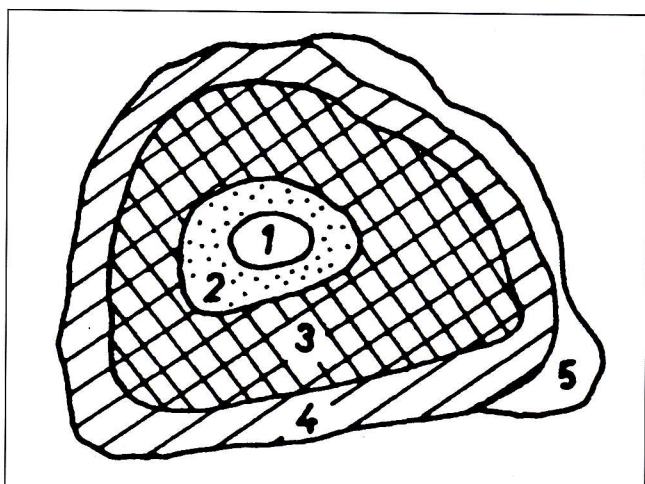


Fig. 4 - Diverse interfacce presenti su un minerale durante la riduzione.

Fig. 4 - The different interfaces within an iron ore during the reduction process.

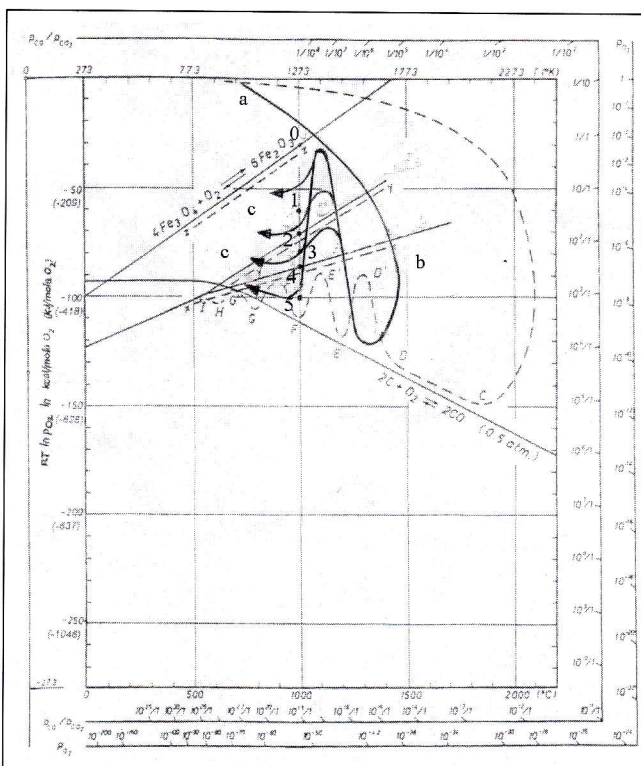


Fig. 5 - Evoluzione del potenziale di ossigeno dei gas durante il processo riducente.

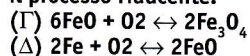
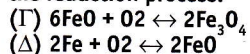


Fig. 5 - Evolution of the oxygen potential of the gas during the reduction process.



queste tipiche strutture sono dovute al CO che si deve insinuare all'interno delle cavità del minerale, per svolgere l'azione riducente e spostare sempre più all'interno l'interfaccia ossido-metallo.

Zoia [4] ha mostrato come sia possibile strutturare un modello descrittivo di queste variazioni del potenziale di ossigeno dei gas del basso-fuoco e la loro evoluzione attraverso l'impiego del diagramma di Richardson [fig.5]. Sul diagramma riportato si può seguire l'evoluzione del potenziale

di ossigeno di una porzione di gas per un moderno alto-forno (linea tratteggiata) e quella ipotizzabile in prima approssimazione per un basso-fuoco etrusco (linea continua).

La piccola porzione di atmosfera immessa nel basso-fuoco a regime possiederà una pressione parziale di ossigeno (p_{O_2}) pari a 0,21 atm, pari alla concentrazione atmosferica dell'ossigeno. In seguito al contatto con il carbone di legna ardente si realizzerà una drastica riduzione del potenziale di ossigeno dovuta alla combustione del C, da cui deriva CO_2 , che per le elevate temperature di esercizio e la presenza di C si ridurrà rapidamente a CO (tratto a-b). La temperatura massima del gas del basso-fuoco sarà almeno tra 1350°C e 1400°C, dopo di che comincia a decrescere durante la risalita verso la bocca superiore, mentre il suo potenziale oscillerà, in quanto il gas entrerà in contatto alternativamente con porzioni di minerale (ogni volta che accade il potenziale di ossigeno del gas sale, poichè si sarà realizzata la riduzione del minerale a spese di un'ossidazione del gas) e con porzioni di carbone (ogni volta che accade il potenziale di ossigeno del gas scende). Chiaramente il numero di oscillazioni del potenziale di ossigeno del gas nel basso-fuoco sarà inferiore a quello dell'altoforno per due ragioni:

- il percorso del gas all'interno del basso-fuoco sarà inferiore rispetto a quello di un alto-forno, date le dimensioni notevolmente diverse;
- la cinetica del processo di riduzione del gas ossidato ad opera del carbone di legna è inferiore a quella tipica dell'interazione gas-coke.

La rappresentazione del diagramma di evoluzione del potenziale di ossigeno aggiunge un elemento di ulteriore complicazione, ossia la considerazione del potenziale di ossigeno del gas all'interno dei pezzi in riduzione. L'atmosfera interna al pezzo avrà un potenziale di ossigeno diverso a seconda delle interfacce, su cui si trova e i cui diversi punti rappresentativi sono:

- punto 5 spugna di ferro,
- punto 4 interfaccia $Fe-FeO_{1,056}$,
- punto 3 $FeO_{1,056}$,
- punto 2 interfaccia $FeO_{1,056} - Fe_3O_4$,
- punto 1 Fe_3O_4 ,
- punto 0 interfaccia $Fe_2O_3 - Fe_3O_4$,

presentati in figura 5. Poiché con sviluppi verticali di appena 1,5 m o poco più, i gas escono a temperature elevate (punti c), dopo aver ceduto il loro calore al materiale di carica, si realizza una scarsa efficienza termica. Presumibilmente, il gas abbandonava la massa di carbone e di materiale in riduzione a temperature intorno ai 950°C-1000°C, anche se sarebbe necessario svolgere misurazioni precise su modelli sperimentali, per chiarire meglio questo aspetto.

2. I campioni di scoria

In tab. 1 vengono riportate le analisi chimiche delle scorie analizzate [fig.6]. E' immediatamente evidente l'elevata presenza di Fe_2O_3 , dove con tale dicitura si vogliono includere sia gli ossidi di Fe^{3+} che quelli di Fe^{2+} , i quali potevano essere presenti alla temperatura di esercizio del basso-fuoco.

	FeO	SiO2	Al2O3	CaO	K2O
Sc. 1	56	30	2	11	1
Sc. 2	70	23,5	5,5	0,5	0,5
Sc. 3	68	25	0,6	6	0,4

Tab. 1 - Analisi chimica delle scorie (concentrazione molare).

Tab. 1 - Chemical analysis of the slags (molar concentration).

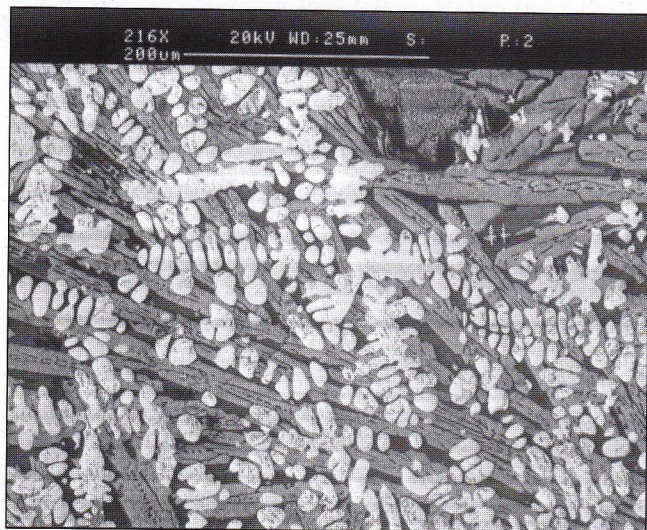


Fig. 6 - Struttura morfologica della scoria 2: wustite (fase chiara), fayalite (fase grigia), olivine (fase scura).

Fig. 6 - Morphological structure of the slag 2: wustite (clearest phase), fayalite (grey phase), olivine (dark phase).

La composizione delle scorie è governata fondamentalmente da due fattori:

- la ganga del minerale di partenza, per quanto riguarda gli ossidi non ferrosi,
- il contenuto di ossidi di Fe è determinato principalmente dal potere riducente dei gas.

Le scorie analizzate mostrano una composizione che può essere ritenuta assimilabile al sistema $FeO-SiO_2-Al_2O_3$, dove quelle che possiedono i punti di fusione inferiori si collocano in prossimità all'angolo FeO fino ad un contenuto di Al_2O_3 pari al 25%-30% sulla linea binaria $SiO_2-Al_2O_3$ [fig.7]. Le scorie di questo tipo hanno punti di fusione inferiori ai 1300°C, ma per rapporti Al_2O_3/SiO_2 superiori a 0,3-0,4, i punti di fusione salgono rapidamente.

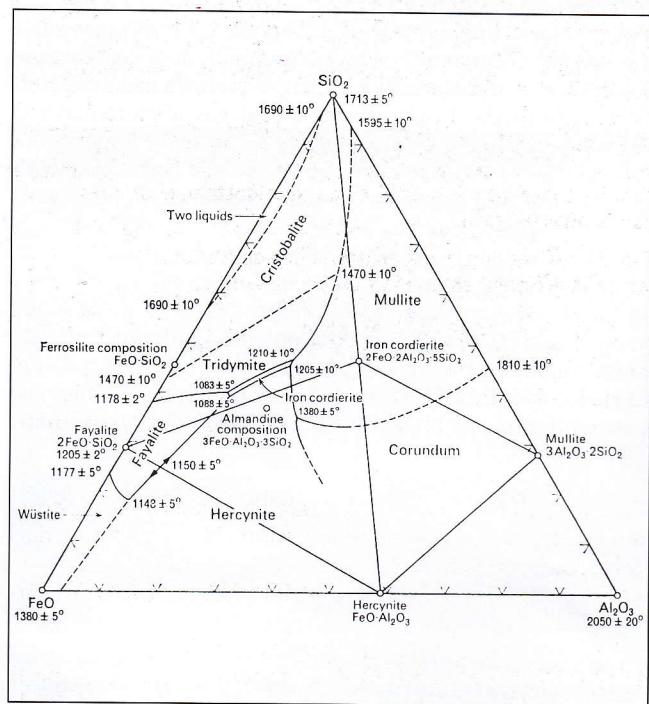


Fig. 7 - Diagramma di fase ternario del sistema $FeO-SiO_2-Al_2O_3$ [5].

Fig. 7 - Ternary phase diagram $FeO-SiO_2-Al_2O_3$ [5].

Alle temperature di esercizio ipotizzate per il basso-fuoco, le scorie analizzate avrebbero dovuto essere fluide e questo comportava una cinetica migliorata nell'interazione scoria-metallo. Se a ciò si aggiunge che il processo, una volta raggiunte le condizioni di regime, durava diverse ore, è possibile studiare le interazioni scoria-metallo per mezzo di un approccio all'equilibrio e da questa approssimazione, che appare del tutto plausibile, arrivare a formulare con maggiore dettaglio le ipotesi riguardanti le condizioni termo-chimiche di esercizio del basso-fuoco.

E' di particolare interesse valutare:

- a) il potenziale medio di ossigeno e quello massimo che possono essere ipotizzati per i gas del basso-fuoco;
- b) il contenuto massimo di C nel metallo;
- c) il contenuto in scoria di Fe^{3+} che consegue dal potere riducente dei gas, ossia dal rapporto pCO/pCO_2 .

Si valuteranno in dettaglio i singoli punti.

a) Il potenziale di ossigeno dei gas del basso-fuoco

Se consideriamo il sistema all'equilibrio, allora è possibile imporre [6]:

$$(Fe_xO)/[a_o] = K_1 \text{ dove } \log K_1 = 6320/T - 2,756^{(2)},$$

da cui si può ricavare l'attività dell'ossigeno nella fase metallica. Sulla base di questa attività si può ricavare la pressione parziale di ossigeno e il rapporto pCO/pCO_2 nei gas del basso-fuoco:

$$pO_2^{1/2}/[a_o] = K_2 \text{ dove } \log K_2 = 5832/T + 0,356,$$

$$pO_2^{1/2} pCO/pCO_2 = K_3 \text{ dove } \log K_3 = -14667/T + 4,51.$$

Con queste relazioni è possibile calcolare il potenziale di ossigeno medio dei gas del basso-fuoco durante il processo di riduzione, in quanto esso è pari a $RT \ln pO_2$. E' bene sottolineare che si tratta solo del potenziale medio di ossigeno, che è quello che determina la composizione della scoria e non dei limiti superiore ed inferiore della forcella all'interno della quale oscilla il potenziale di ossigeno del gas riducente. Comunque, se quello calcolato è il valore medio e si suppone che il valore minimo del potenziale di ossigeno corrisponda a quello della reazione di Boudouard, si può ricavare il limite massimo come:

$$(RT \ln pO_2)_{max} = 2 * (RT \ln pO_2)_{medio} - (RT \ln pO_2)_{min}$$

In tab.2, tab.3, tab.4 si riportano i valori suddetti, calcolati in corrispondenza delle temperature di interesse per le scorie analizzate.

T (°C)	a _o	PO ₂	PCO/PCO ₂	RTlnpO ₂ Medio (KJ/mol)	RTlnpO ₂ Max (KJ/mol)
1250	0,022	2,19E-12	5,091	-364,721	-242,68
1300	0,030	7,04E-12	5,74	-360,307	-224,892
1350	0,040	2,11E-11	6,44	-355,892	-207,103
1400	0,053	5,91E-11	7,16	-351,478	-189,314
1450	0,068	1,56E-10	7,93	-347,064	-171,526

Tab. 2 - Scoria 1.

Tab. 2 - Slag 1.

(2) Dove si indicano () i componenti della scoria, con [] quelli disciolti nella fase metallica e la temperatura T è espressa in Kelvin.

T (°C)	a _o	PO ₂	PCO/PCO ₂	RTlnpO ₂ Medio (KJ/mol)	RTlnpO ₂ Max (KJ/mol)
1250	0,028	3,4E-12	4,08	-358,727	-230,693
1300	0,038	1,09E-11	4,61	-354,116	-212,510
1350	0,050	3,28E-11	5,16	-349,505	-194,328
1400	0,066	9,18E-11	5,75	-344,894	-176,146
1450	0,085	2,42E-10	6,36	-340,283	-157,964

Tab. 3 - Scoria 2.

Tab. 3 - Slag 2.

T (°C)	a _o	PO ₂	PCO/PCO ₂	RTlnpO ₂ Medio (KJ/mol)	RTlnpO ₂ Max (KJ/mol)
1250	0,02	3,2E-12	4,21	-359,562	-232,361
1300	0,03	1,03E-11	4,75	-354,978	-214,234
1350	0,04	3,08E-11	5,32	-350,394	-196,107
1400	0,06	8,63E-11	5,92	-345,811	-177,979
1450	0,08	2,28E-10	6,55	-341,227	-159,852

Tab. 4 - Scoria 3.

Tab. 4 - Slag 3.

Il risultato indica che il sistema oscilla fra il potenziale di ossigeno della reazione di Boudouard e la regione prossima alla linea che indica l'interfaccia di riduzione Fe₃O₄-FeO_{1,056}, ma è leggermente superiore ad essa [fig.8]. Questo risultato consente di formulare due considerazioni:

- una prima possibilità è che il materiale utilizzato come materia prima fosse costituito da minerale magnetitico, Fe₃O₄;
- una seconda possibilità, più plausibile, risiede nel fatto che, se si lavora alle temperature ipotizzate, la riduzione Fe₂O₃ → Fe₃O₄ risulta completamente spostata verso Fe₃O₄ e favorita dal punto di vista cinetico rispetto alla riduzione Fe₃O₄ → FeO_{1,056} [7], quindi sarà quest'ultima, che impegna il sistema per durate maggiori, quella che influisce maggiormente sulla definizione del potenziale medio di ossigeno e sulla conseguente composizione della scoria.

b) Il contenuto massimo di C nella spugna di Fe

Lavorare con tali potenziali medi di ossigeno, a cui corrisponde a_o calcolata per il metallo, fissa dei vincoli sul massimo contenuto di C che è possibile mantenere disciolto nella fase metallica.

La relazione C_{in Fe} + O_{in Fe} → CO_(gas) è governata dall'equilibrio K₄ = pCO/a_ca_o, dove log K₄ = -1160/T-2. Se si suppone che si sviluppi CO puro (come proverebbe la presenza di numerose bolle gassose presenti sul materiale semi-ridotto in fig. 2), così da poter imporre pCO = 1, allora i tenori massimi di C delle spugne di ferro decrescono progressivamente al crescere dell'attività dell'ossigeno, tanto da scendere al di sotto del tenore massimo che limita la possibilità di ottenere Fe dolce (C = 0,08%) [tab. 5].

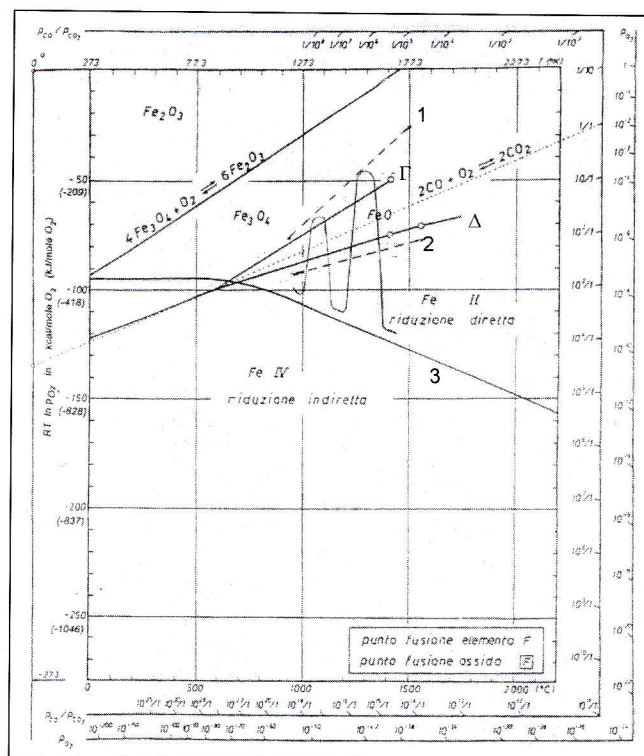


Fig. 8 - Forcella di oscillazione del potenziale di ossigeno del gas all'interno del basso-fuoco.

Fig. 8 - Range of the values assumed by the oxygen potential of the gas during the reduction process in the studied ancient Etruscan furnace.

T(°C)	Scoria 1	Scoria 2	Scoria 3
1250	0,076	0,061	0,063
1300	0,059	0,047	0,049
1350	0,047	0,037	0,039
1400	0,037	0,030	0,031
1450	0,030	0,024	0,025

Tab. 5 - Contenuto di %C nel materiale ridotto in equilibrio con le diverse scorie.

Tab. 5 - %C content in the material in equilibrium with the different slags after the reduction.

c) La quantità di Fe³⁺ nella scoria

La quantità di Fe³⁺ presente nella scoria è funzione [8]:

- del potere riducente del gas, ossia dal rapporto pCO₂/pCO;
- della basicità della scoria.

Yang e Belton [9] hanno sviluppato un modello che descrive la dipendenza dell'equilibrio di ossido-riduzione del Fe dalle suddette variabili:

$$\log(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,3(\pm 0,02)Y + 0,45(\pm 0,01)\log(p\text{CO}_2/p\text{CO}) - 1,24(\pm 0,01),$$

per temperature comprese fra 1300°C e 1500°C.

Dove Y rappresenta l'indice di basicità, espresso come il rapporto fra la concentrazione molare delle basi e quella della SiO₂.

Si pone il problema di come definire la concentrazione molare delle basi presenti. Se si segue l'ipotesi che la scoria

analizzata sia una soluzione ionica ideale, allora si può approssimare la concentrazione molare di basi secondo la seguente relazione è [10]:

$N_{O_2} = N_{CaO} + N_{Fe_2O_3} + 0,5N_{K_2O} - 3N_{Al_2O_3} - 3N_{Fe_2O_3}$ dove con $N_{Fe_2O_3}$ si è voluto indicare la concentrazione molare di Fe, presente sia in forma trivalente (con comportamento acido) che in forma divalente (con comportamento basico).

Se si opera in questo modo, è necessario ricorrere ad una procedura di calcolo iterativa:

$$Y_0 = (N_{CaO} + N_{Fe_2O_3} + N_{K_2O} - 3N_{Al_2O_3}) / N_{SiO_2}$$

$$\log(Fe^{3+}/Fe^{2+})_0 = 0,3(\pm 0,02)Y_0 + 0,45(\pm 0,01) \log(pCO_2/pCO) - 1,24(\pm 0,01)$$

da cui si può ricavare $N_{Fe_2O_3}^0$

$$Y_1 = (N_{CaO} + N_{Fe_2O_3} + N_{K_2O} - 3N_{Al_2O_3} - 3N_{Fe_2O_3}^0) / N_{SiO_2}$$

$$\log(Fe^{3+}/Fe^{2+})_1 = 0,3(\pm 0,02)Y_1 + 0,45(\pm 0,01) \log(pCO_2/pCO) - 1,24(\pm 0,01)$$

da cui $N_{Fe_2O_3}^1$, iterando fino ad ottenere la convergenza dei valori.

I risultati di tale procedura sono riportati in tab. 6.

T(°C)	Scoria 1	Scoria 2	Scoria 3
1250	6,90	10,38	9,43
1300	6,87	10,35	9,40
1350	6,84	10,33	9,37
1400	6,81	10,30	9,34
1450	6,78	10,28	9,32

Tab. 6 - $[Fe^{3+}/(Fe^{2+} + Fe^{3+})] \cdot 100$ nelle scorie (1300°C-1500°C).

Tab. 6 - $[Fe^{3+}/(Fe^{2+} + Fe^{3+})] \cdot 100$ in the slags (1300°C-1500°C).

Per il tipo di scoria studiato, tali valori sono tipici di ambienti in cui l'operazione di riduzione del minerale risulta piuttosto difficoltosa.

CONCLUSIONI

In base alla struttura del materiale semi-ridotto e alla composizione chimica della scoria si è formulata l'ipotesi che la temperatura raggiunta durante i processi realizzati dagli Etruschi, fosse almeno 1350°C-1400°C e che a questi livelli

avviene solo la riduzione secondo la modalità diretta. E' stato calcolato il valore teorico del potenziale medio di ossigeno dei gas del basso-fuoco e, sulla base di tale valore, è stata definita la forcella di variazione del potenziale di ossigeno durante il processo di riduzione.

E' anche stato valutato il valore teorico del C che poteva rimanere disciolto nel metallo nelle condizioni termodinamiche imposte dell'equilibrio scoria-metallo che, secondo i risultati, consente solo la produzione di ferro dolce.

Infine si è stimato il rapporto $Fe^{3+}/(Fe^{2+} + Fe^{3+})$ della scoria alle temperature di esercizio e per il rapporto pCO_2/pCO , stimato sulla base dell'equilibrio scoria-metallo.

RINGRAZIAMENTI

Un vivo ringraziamento al Prof. G.Caironi, al Sig. G.Done-da e al Sig. G.Brambilla per il reperimento del materiale analizzato ed al Sig. P. Pellin per le osservazioni in microscopia elettronica a scansione e le analisi chimiche.

BIBLIOGRAFIA

- [1] G. Camporeale et al., "Massa Marittima, Lago dell'Accesa", L'Etruria Mineraria, Milano, 1985, pp.127 ss.
- [2] L. S. Darken, R. W. Gurry, "The system iron-oxygen", J. Am. Chem. Soc., 67, 1946, pp. 1398-1412.
- [3] N. Sano, W. K. Lu, P. V. Maeda, Advanced Physical Chemistry for Process Metallurgy, Academic Press, London, 1997, pp. 309-345.
- [4] R. Zoia, I Potenziali Chinici, Libreria Editrice Politecnica Tamburini, Milano, 1960, pp.34-44.
- [5] E. F. Osborn, A. Muan, Phase Diagrams for Ceramists, Amer. Ceram. Soc., 1964.
- [6] C. Bodsworth, H. B. Bells, Physical Chemistry of Iron and Steel Manufacture, 2nd Ed., Longman, 1972, pp. 195-204.
- [7] W. Nicodemi, Siderurgia, AIM, Milano, 1994, p. 106.
- [8] E. T. Turkdogan, Physico-Chemical Properties of Molten Slags and Glasses, The Metal Society, London, 1983, pp. 253-248.
- [9] L. Yang, G. R. Belton, "Iron Redox Equilibria in CaO-Al₂O₃-SiO₂ and MgO-CaO-Al₂O₃-SiO₂ Slags", Metall. Mat. Trans. B, 29, Aug. 1998.
- [10] C. Bodsworth, H. B. Bells, Physical Chemistry of Iron and Steel Manufacture, 2nd Ed., Longman, 1972, p. 96.

ABSTRACT

HYPOTHESIS ABOUT THE THERMO-CHEMICAL CONDITIONS OF THE ETRUSCAN PROCESS FOR REDUCTION OF THE IRON ORES

The thermo-chemical reducing conditions of the ancient etruscan process for the reduction of the iron ores have been investigated. The experimental procedure involved several semi-reduced ores and three slags of etruscan age that have been studied by SEM and EDS analysis to understand the structures and the chemical compositions of these samples. From the observations of the samples it is possible to formulate some hypotheses about the thermo-dynamical conditions typical of the ancient etruscan furnace (fig.1). The structure of the semi-reduced ores shows a typical layer structure (fig.2a) and a morphology due to an incipient melting process (fig.2b). In the reduced material there are still

some phases which are the darkest with a greater content of oxygen (FeO) than the clearer ones (Fe). This implies that the temperature reached within the furnace was about 1350°C-1400°C, because only at this temperature a solid solution of Fea and FeO can melt (fig.3) [2]. Because of this temperature the reducing process can happen only through the direct reduction process with the related consumption of C [3].

It is also possible to calculate the approximated values assumed by the oxygen potential of the gas during the reduction process, on the basis of the observed particular structure of the semi-reduced ore (fig.4). The oxygen potential of the reducing gas tilts between the Boudouard reaction curve and the curve describing the reduction of the iron oxides, so it needs to consider the different interfaces that form within the ores, in fact every interfaces (hematite-magnetite, ma-

gnetite-wustite, wustite-iron) is characterised by its own oxygen potentials.

On the graph showed in figure 5 the gas is supposed to abandon the furnace at 1000°C-950°C (points c), causing a poor thermal efficiency, but other more precise measurements have to validate this last aspect.

From the microanalysis and chemical analysis of the slags (fig.6) (tab.1) we can conclude that they are fluidified at the process temperature, so the kinetic of the ore-metal-slag is favoured and it is possible to approximate the conditions of the system with the ones imposed by the thermo-dynamical equilibrium. Thus, from the chemical data about the slags, it is possible to calculate the thermo-dynamical conditions that influence the quality of the final product of the etruscan reducing process.

a) Average and maximum oxygen potential of the gas within the furnace [tab.2,3,4]. On the basis of these computation it is possible to define the curve for the potential drawn in figure 8, that in its upper values is near to the line describing the reduction from magnetite to wustite.

Therefore, two hypotheses can be considered:

- the magnetite ores were used to produce iron,
- but is more probable that this result is due to thermo-dynamical and kinetic reasons. The hematite'magnetite reduction is greatly favoured than the magnetite'wustite one at the working temperature of the process, so it is the average oxygen potential of magnetite'wustite reaction that mainly influences the system, because this reaction takes more time to the system [7].

b) Content of carbon of the final product in equilibrium with the oxygen solved in the sponge iron [tab.5].

The computation showed that the thermo-chemical conditions of the reduction process allow the production of iron with very little carbon content.

c) The content of Fe^{3+} in the slag at the temperatures of the reduction process [tab.6].

The Fe^{3+}/Fe^{2+} content depends on pCO/pCO_2 and on the basicity of the slag [8]. An iterative procedure is implemented under the hypothesis that the slag is an ideal ionic solution, to find the ratio $Fe^{3+}/(Fe^{2+} + Fe^{3+})$ [10].