

SÔBRE A CONSTITUIÇÃO DAS ESCÓRIAS DOS FORNOS DE CUBA DE REDUÇÃO DE SINTERS DE CHUMBO (1)

Eng.º Tharcisio D. de Souza Santos (2)

O trabalho versa sôbre a constituição das escórias dos fornos de cuba resultantes da redução de cargas constituídas por sinters de chumbo e fundentes. Estudam-se os requisitos a que devem satisfazer as escórias e as influências dos seguintes fatores: temperatura de formação, temperatura de fusão, viscosidade, pêso específico, imiscibilidade e teôr de óxido de chumbo. A evolução do conhecimento sôbre a constituição das escórias nos últimos anos conduz a modificar as idéias acêrca da escorificação de óxidos presentes, como óxido de zinco e alumina. Apresenta finalmente o autor novas composições de escórias decorrentes de dados experimentais por êle obtidos na Usina de Chumbo de Apiaí.

INTRODUÇÃO

Escória é a fase líquida não-metálica de menor pêso específico obtida nos fornos de redução, constituída principalmente por solução de sílica, óxido ferroso e cal, praticamente imiscível com as outras fases líquidas metálicas presentes no cadinho resultantes da redução da carga.

Tendo em vista a grande importância que desempenham as escórias no funcionamento dos fornos de cuba de redução, procurou o autor estudar suas características e sua constituição depois de apresentar um apanhado sôbre a evolução do conhecimento científico nesse ramo da metalurgia de produção. O trabalho versa sôbre as escórias do fornos de cuba de redu-

(1) Trabalho apresentado ao 2.º Congresso Anual da Associação Brasileira de Metais, Belo Horizonte, maio de 1946.

(2) Professor interino de Metalurgia dos Metais Não-Ferrosos, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo; Eng.º Chefe da Divisão de Metalurgia, Instituto de Pesquisas Tecnológicas. São Paulo.

ção, resultantes do tratamento de cargas de chumbo, constituídas por sinter fluxado ou não e pelos fundentes necessários. Não compreende o trabalho as *escórias cinzentas* resultantes da ganga das cargas de alto teor em chumbo reduzidas nos fornos baixos de inter-reação, nem as escovias de redução de cargas constituídas predominantemente por sucata de chumbo, como são as de metalurgia secundária do chumbo.

Nos fornos de cuba de redução de sinters de chumbo produzem-se, no caso mais geral, quatro fases líquidas, que na ordem crescente dos seus pesos específicos são: escória, matte, speiss e chumbo de obra. Nos processos de redução de cargas de outros metais não-ferrosos é sempre menor o número de fases líquidas. Assim, nos fornos de redução de minérios oxidados de cobre existem no caso mais geral três fases líquidas; escória, matte e cobre preto; nos de cassiterita, escória estanho bruto e *hard head*; nos de cargas sinterizadas ou não, mas ustuladas parcialmente, de concentrados de sulfuretos de níquel e de cobre, escória e matte, sendo excepcional a formação de speisses. A escória é a única fase não-metálica e é na realidade uma solução líquida de óxidos em que predominam SiO_2 , FeO e CaO ; as outras fases são metálicas: metal contendo elementos em solução (chumbo de obra, cobre preto e estanho bruto) e soluções de compostos metálicos e soluções sólidas (mattes e speisses).

Destinam-se os fundentes do leito de fusão a fornecer à ganga da carga de sinter os constituintes essenciais, sílica, óxido ferroso e cal, para que a escória satisfaça aos requisitos que vão ser estudados a seguir. Desde que na grande maioria dos casos os sinters apresentam excesso de óxido ferroso e/ou de sílica (resultantes de ganga de ferro e/ou sílica dos concentrados obtidos a partir dos minérios) há necessidade de se utilizar calcáreo no leito de fusão, além de fundentes que contenham óxidos de ferro e sílica, para que a escória a ser obtida corresponda aos característicos necessários.

REQUISITOS DE UMA ESCÓRIA.

A escória deve satisfazer aos seguintes requisitos para um bom comportamento durante o funcionamento do forno de redução: 1) ter a mais baixa temperatura de formação; 2) exigir a menor temperatura de fusão; 3) apresentar a menor viscosidade nas temperaturas reinantes na zona de redução e no cadinho; 4) ter menor o peso específico; 5) ser imiscível com as outras fases líquidas do cadinho; 6) conter o menor teor de óxido do metal de obra combinado ou em solução, e, finalmente, 7) exigir o leito de fusão mais econômico.

E' evidentemente difícil a escolha de uma escória que satisfaça a todos esses requisitos. Ver-se-á por exemplo, que a condições de mínima viscosidade e mínimo peso específico são irreduzíveis, bem como as condições de

mínimo ponto de fusão (e também de temperatura de formação) são incompatíveis com as de menor pêso específico. Por essa razão, os requisitos devem ser considerados em conjunto, para que, devidamente balanceados, da escolha resulte a melhor escória para o forno de redução.

Examinam-se a seguir os diversos característicos das escórias.

1. — Temperatura de formação.

Resultando as escórias da solubilização dos seus óxidos constituintes, é natural que seja de importância primordial a temperatura mínima a partir da qual é formada a escória líquida, temperatura de formação. A temperatura de formação é sempre superior à de fusão, variando o intervalo com a composição.

Desde que o materiais da carga consistem em mistura mecânica de óxidos e não de escória já formada, não existirá escória líquida quando a carga atingir a temperatura de fusão da escória; a carga deve ser aquecida à temperatura de formação para que se forme a escória líquida. Convém notar aqui que a velocidade de formação da escória depende da temperatura de formação e do estado físico dos seus constituintes. É por isso mais rápida a formação das escórias nos sinters fluxados, em virtude do melhor contacto e mesmo de incipiente escorificação.

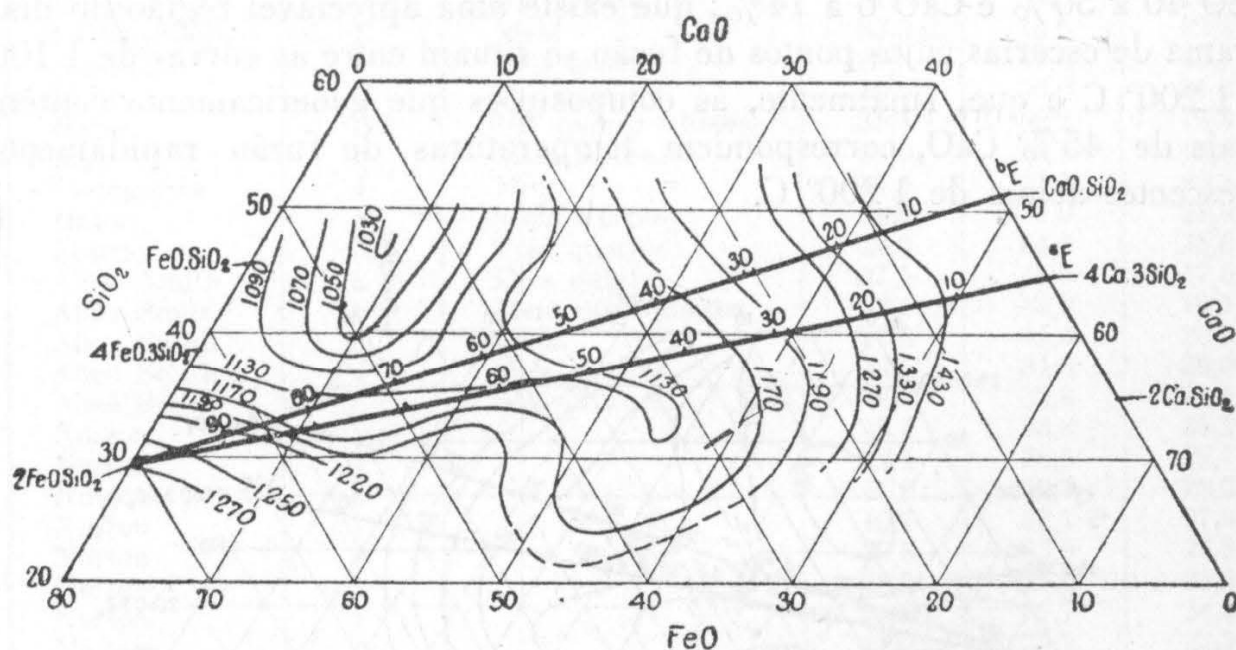


Fig. 1 — Curvas de igual temperatura de formação de escórias puras do sistema $\text{SiO}_2\text{-FeO-CaO}$.

Na (fig. n.º 1) foram representadas no diagrama ternário $\text{SiO}_2\text{-FeO-CaO}$ as curvas de iguais temperaturas de formação pela união dos pontos representativos de escórias puras de mono-silicatos, sesqui-silicatos e bi-silicatos ferro-cálcicos, a partir dos dados das tabelas correspondentes de

Hofman (1). Ver-se-á logo adiante que o andamento das curvas de igual temperatura de formação acompanha o das curvas de igual ponto de fusão. As curvas mostram, no campo do diagrama ternário estudado, uma região bastante extensa delimitada pela curva de 1270° C, a qual deve ser considerada como limite para a escolha das escórias dos fornos de cuba de chumbo. Mostra ainda a existência de uma região de baixas temperaturas de formação, que atingem o mínimo de 1030° C, correspondente às misturas de bi-silicatos com CaO entre 7 e 9%.

2. — Temperatura de fusão.

Desde que são relativamente baixas as temperaturas reinantes nos fornos de cuba de redução e que as condições de equilíbrio entre as três fases líquidas matálicas no cadinho conduzem à conveniência de manutenção de temperaturas baixas (2), as escórias devem apresentar as mais baixas temperaturas de fusão.

As temperaturas de fusão das escórias puras do sistema $\text{SiO}_2\text{-FeO-CaO}$ têm sido determinadas por numerosos experimentadores (3) e a (fig. n.º 2) representa as curvas de igual ponto de fusão das escórias no campo mais utilizado do diagrama ternário. O diagrama mostra que as temperaturas mínimas de fusão se localizam na região SiO_2 40 a 50%, FeO 40 a 50% e CaO 6 a 14%; que existe uma apreciável região do diagrama de escórias cujos pontos de fusão se situam entre as curvas de 1100 e 1200° C e que, finalmente, às composições que genericamente contêm mais de 45% CaO , correspondem temperaturas de fusão rapidamente crescentes acima de 1200° C.

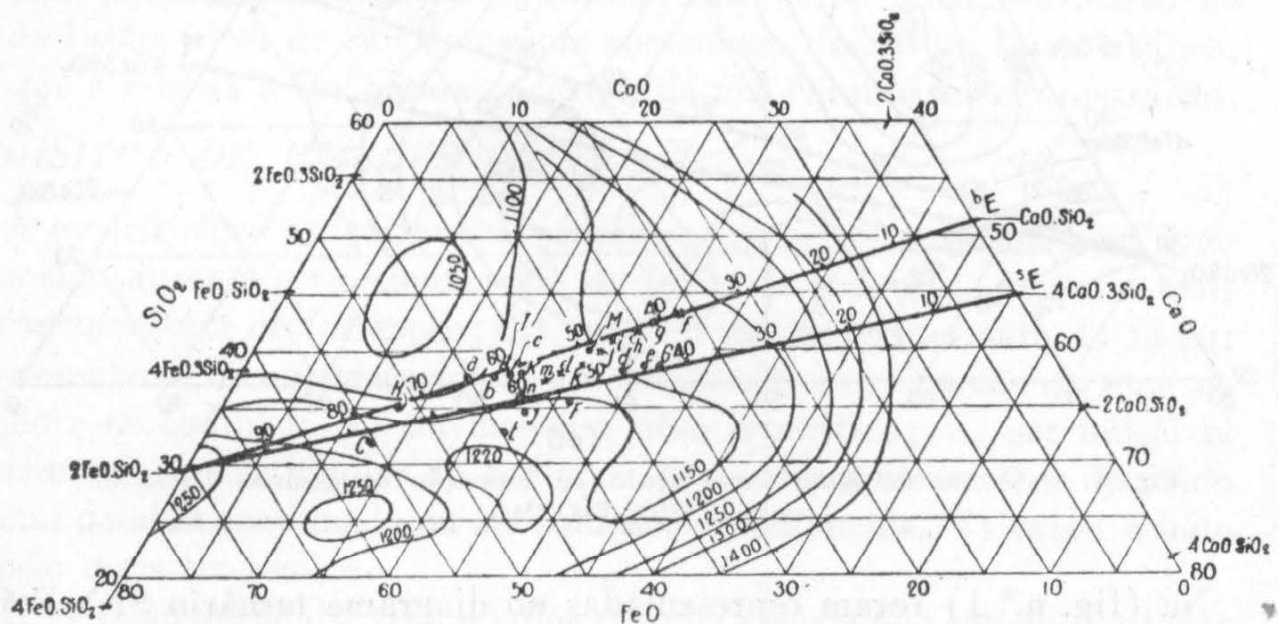


Fig. 2 —

Fig. 2 — Curvas de igual temperatura de fusão de escórias puras do sistema $\text{SiO}_2\text{-FeO-CaO}$ (seg Bray) e escórias típicas da tab. n.º 1

As escórias típicas recomendadas por Hofman (1) foram recalculadas de forma a soma de SiO_2 , FeO e CaO ser 100 e figuram na (tab. n.º 1). Serão examinados mais adiante os motivos de se considerar os outros óxidos constituintes das escórias como simplesmente dissolvidos, ao contrário do que faziam os autores, que, como Hofman, limitam a 90 ou a 95% a porcentagem global dos constituintes essenciais. Na mesma tabela figuram as escórias aconselhadas por Allen Smith (4) e empregadas com êxito em usinas do Oeste dos Estados Unidos. Inclue a Tabela n.º 1 ainda as composições das escórias preconizadas por Norton (5) contendo teores crescentes de ZnO e baseadas nas experiências das usinas da American Smelting & Refining Co., nos Estados Unidos e no México; suas composições foram também recalculadas, de forma a só serem consideradas os constituintes essenciais.

TABELA N.º 1

TEORES DE CONSTITUINTES ESSENCIAIS EM ESCÓRIAS TÍPICAS

(composições recalculadas para os constituintes essenciais)

Autoridade	Tipo	Designação	SiO_2 %	FeO %	CaO %
Eilers	C	Um quarto	31,0	55,5	13,5
LaPise-Eilers	E	Meia	33,3	44,5	22,2
Schneider	F	Três quartos	35,5	37,8	26,7
Raht	G	Um para um	39,0	30,0	31,0
Hahn	H	Um quarto silicosa	35,5	52,2	12,3
Page	I	Meia silicosa	39,0	42,2	18,8
Livingstone	J	Meia	34,5	42,2	23,3
Hahn	K	Meia silicosa	38,0	41,0	21,0
Murray	M	Três quartos	40,0	34,4	25,6
Allen Amith	a	Dois quintos	37,5	45,0	17,5
Allen Smith	b	Meia dois quintos	37,6	43,9	19,1
Allen Smith	c	Meia	37,8	41,6	20,6
Allen Smith	d	Três quartos	38,5	34,6	26,9
Allen Smith	e	Sete oitavos	38,6	32,8	29,6
Norton	f		43,1	26,8	30,1
Norton	g		42,4	28,5	29,1
Norton	h		41,5	30,3	28,2
Norton	j		40,7	32,1	27,6
Norton	j		39,8	33,9	26,3
Norton	k		38,9	35,6	25,5
Norton	l		38,0	37,7	24,3
Norton	m		37,0	39,7	23,3
Norton	n		36,0	41,7	22,3

Os tipos de escórias (tab. n.º 1) foram representados no diagrama ternário SiO_2 - FeO - CaO (fig. n.º 2), bem como as composições dos diversos silicatos de cálcio e de ferro.

A (fig. n.º 2) mostra que: 1) tôdas as escórias-tipo estudadas têm suas temperaturas de fusão compreendidas entre as curvas de 1 100° C e de 1 200° C; 2) não existem escórias recomendadas na região de menores temperaturas de fusão, delimitada pela curva de 1 100° C; 3) a grande maioria das escórias têm composições-base compreendidas entre SiO₂ 32,5 e 45%, FeO entre 25 e 55% e CaO entre 12,5 e 32,5%, e, finalmente, 4) ficam quasi tôdas, com a exceção apenas de quatro escórias, encerradas entre as retas que definem as misturas de mono-silicato de ferro (2 FeO.SiO₂) com bi-silicato de cálcio (CaO.SiO₂) e sesqui-silicato de cálcio (4CaO.3SiO₂), respectivamente.

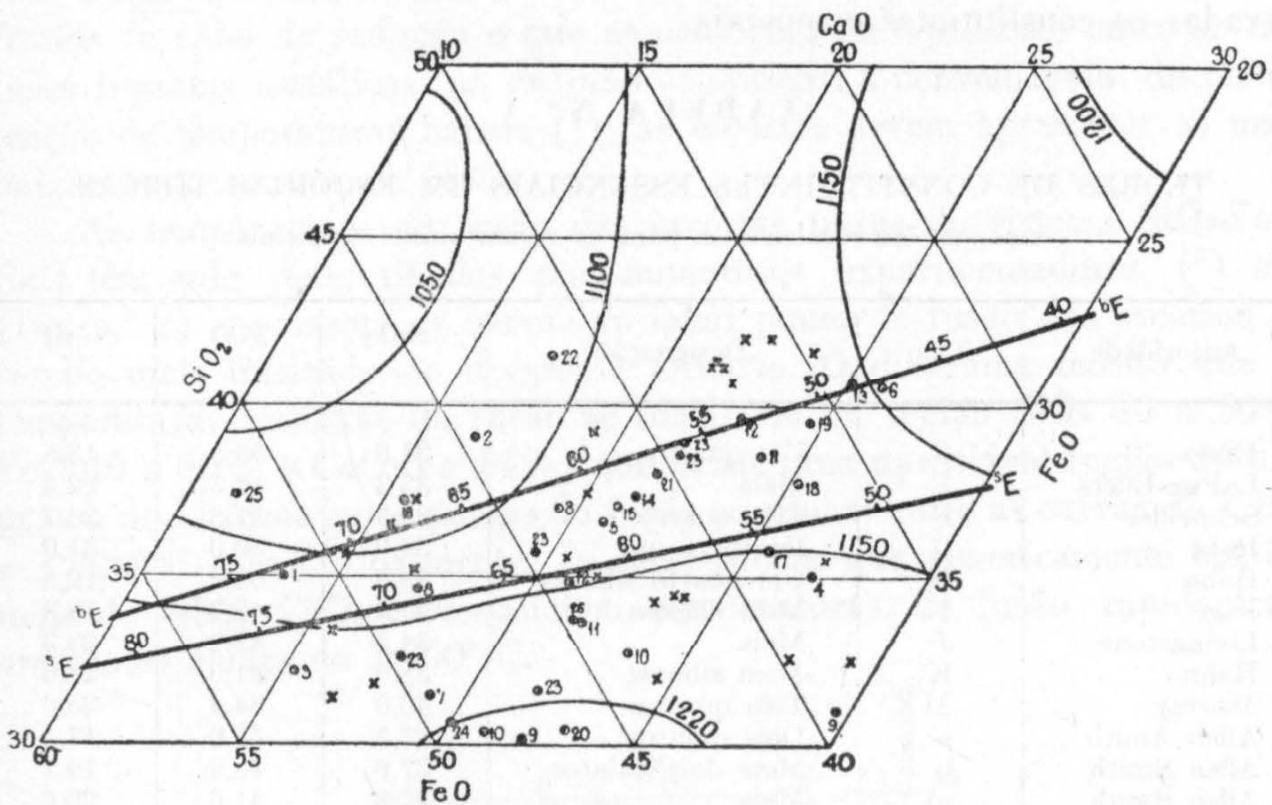


Fig. 3 — Região do diagrama SiO₂-FeO-CaO e escórias recalculadas para seus constituintes essenciais de usinas estrangeiras (tab. n.º 2) e de Usina de Chumbo de Apiaí (tab. n.º 3) (x).

A (fig. n.º 3) representa região detalhada do diagrama ternário para o campo SiO₂ 30 a 50%, FeO 20 a 60% e CaO 10 a 30%. Nela foram representadas as composições recalculadas para os constituintes essenciais de 31 escórias de grande número de usinas estrangeiras (tab. n.º 2) bem como 29 escórias empregadas com êxito pelo autor na Usina de Chumbo de Apiaí (tab. n.º 3) durante o período em que esteve em funcionamento sob sua direção, até novembro de 1942.

TABELA N.º 2

TEORES DE CONSTITUINTES ESSENCIAIS EM ESCÓRIAS DE
USINAS ESTRANGEIRAS(recalculados para $\text{SiO}_2 + \text{FeO} + \text{CaO} = 100$)

Escória N.º (fig. 3)	Usina	$\text{SiO}_2 + \text{FeO} + \text{CaO}$ na escória %	Constituintes essenciais $\text{SiO}_2 + \text{FeO} + \text{CaO} = 100$			Refer.
			SiO_2 %	FeO %	CaO %	
1	Kellogg, Id, E.U.	69,8	30,2	50,2	19,6	(6)
2	Kellogg, Id, E.U.	79,8	21,6	48,8	29,6	(6)
3	Trail, B.C., E.U.	59,1	32,1	52,6	15,3	(7)
4	Herculaneum, Mo. E.U.	76,6	35,0	38,0	27,0	(7)
5	Collinsville, Ill, E.U.	79,3	36,7	42,5	20,8	(7)
6	Midvale, Utah, E.U.	84,0	40,7	33,0	26,3	(7)
7	East Helena, Id, E.U.	79,0	31,5	49,4	29,1	(7)
8	Federal, Ill, E.U.	81,0	34,6	48,1	17,3	(7)
9	Kellogg, Id, E.U.	71,0	31,0	39,4	29,6	(7)
10	Selby, Cal, E.U.	82,0	32,8	43,8	23,9	(7)
11	Leadville, Colo, E.U.	83,0	33,7	44,5	21,8	(7)
12	Murray, Utah, E.U.	86,0	34,9	44,2	20,9	(7)
13	Midvale, Utah, E.U.	84,0	40,5	33,2	26,3	(8)
14	Salida, Colo, E.U.	83,3	37,2	41,3	21,5	(8)
15	Herculaneum, Mo. E.U.	87,4	37,0	42,0	21,0	(8)
16	Tooele, Utah, E.U.	84,4	37,2	47,2	15,6	(8)
17	Leadville, Colo, E.U.	85,8	35,6	38,8	26,6	(8)
18	E. Helena, Id, E.U.	88,2	37,8	37,0	26,2	(8)
19	Trail, B.C., Canadá	81,5	39,5	35,6	25,9	(8)
20	Boolaroo, N.G. Sul	78,0	30,5	46,5	13,0	(8)
21	Northport, Wash, E.U.	84,0	38,1	40,5	21,4	(8)
22	Kellogg, Id, E.U.	82,5	41,3	41,3	17,4	(8)
23	Midvale, Utah, E.U.	85,1	38,8	39,1	22,1	(9)-1916
"	Midvale, Utah, E.U.	84,6	38,6	39,3	22,1	(9)-1920
"	Midvale, Utah, E.U.	84,1	35,8	44,8	19,4	(9)-1924
"	Midvale, Utah, E.U.	85,3	36,0	45,4	18,6	(9)-1928
"	Midvale, Utah, E.U.	81,1	32,7	49,7	17,6	(9)-1932
"	Midvale, Utah, E.U.	80,6	31,6	46,8	21,6	(9)-1935
24	Kellogg, Id, E.U.	73,6	30,3	49,5	20,2	(10)
25	Herculaneum, Mo, E.U.	71,7	37,4	51,3	11,3	(11)
26	Broken Hill, Austrália	66,3	33,6	44,6	21,8	(12)

A grande maioria dessas escórias, tanto de usinas estrangeiras como as obtidas em Apiaí, se situa entre as retas das misturas $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ e $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2 - 4\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$; outras se situam exteriormente ao campo delimitado por essas misturas. Estas composições menos comuns serão discutidas mais adiante.

TABELA N.º 3

TEORES DOS CONSTITUINTES ESSENCIAIS EM ESCÓRIAS DA
USINA DE CHUMBO DE APIAÍ(recalculados para $\text{SiO}_2 + \text{FeO} + \text{CaO} = 100$)

Análise n.º	SiO ₂ +FeO+CaO na escória %	Constituintes essenciais SiO ₂ +FeO+CaO = 100		
		SiO ₂ %	FeO %	CaO %
884	83,9	39,2	41,5	19,3
784	77,1	37,4	42,6	20,0
775	74,8	34,5	41,8	23,7
773	74,5	31,2	46,2	22,6
780	75,2	35,5	44,0	20,5
768	80,5	34,9	45,5	19,6
765	90,3	38,0	42,8	19,2
766	91,3	35,1	46,0	18,9
687	76,0	34,6	41,7	23,7
623	86,0	31,3	52,0	16,7
615	88,2	33,3	51,0	15,7
597	77,5	35,7	49,6	14,7
602	87,1	36,5	48,0	15,5
587	84,6	31,9	50,6	17,5
551	85,5	41,6	34,9	23,5
541	84,7	41,2	37,1	21,7
537	89,3	40,6	37,2	22,2
533	87,3	42,0	36,2	20,8
532	94,4	41,3	37,3	21,4
522	83,0	42,0	35,7	22,3
510	77,7	35,0	43,3	21,7
477	90,1	35,2	48,0	16,8
453	78,6	35,4	37,2	27,4
445	94,1	32,0	43,4	24,6
430	78,2	32,6	38,1	29,3
439	79,9	36,8	32,3	25,9
440	85,3	34,2	42,3	23,5
436	81,3	32,7	39,8	25,7
402	82,5	37,2	47,0	15,8

3. — *Viscosidade.*

A viscosidade constitui uma característica de grande importância prática no que se refere à continuidade da marcha do forno e à recuperação do metal, tanto sob a forma de chumbo de obra como sob a forma das outras fases líquidas metálicas, matte e speiss. Sendo habitualmente elevada a relação escória/matte + speiss + chumbo de obra para o funcionamento fácil dos fornos de redução, e tendo-se em vista que as velocidades de redução unitária são geralmente da ordem de 35 kg/min/m² de área da secção da coluna no nível das ventaneiras, segue-se que são frequentes as aberturas dos orifícios de escórias no cadinho para a reti-

rada das escórias. Na Usina de Chumbo de Apiaí era habitual a abertura do cadinho cada oito minutos, descendo muitas vezes o período até a 5 minutos, para cargas de elevado valor da relação escória/fases metálicas.

A escória que se acumula no cadinho entre os períodos de abertura é atravessada continuamente pelas gotas das fases metálicas líquidas, de maior densidade e nela imiscíveis, como será visto. A queda dessas gotas de fases líquidas obedece em primeira aproximação à lei de Stokes. Decorre a necessidade de ser mantida a viscosidade nos mínimos valores possíveis, à custa de temperatura a mais elevada e de composição a mais favorável, para que a escória vazada não arraste consigo um teor de fases líquidas acima do admissível. É observação corrente nas usinas de chumbo que as escórias viscosas podem arrastar até cerca de 10% de fases líquidas, chumbo de obra principalmente, o que corresponde a grande abaixamento na recuperação do metal, exigindo mesmo freqüentemente nesses casos a re-circulação das escórias.

Não existem ainda, tanto quanto conhece o autor, determinações experimentais da viscosidade das escórias normais dos fornos de redução de sinters de chumbo. O conhecimento dos valores das viscosidades nas temperaturas reinantes no forno e no cadinho apresenta grande interêsse na metalurgia de produção e o autor pretende, em trabalho ulterior, investigar essa importante questão.

A observação da marcha dos fornos mostra que as escórias de elevado teor em sílica, especificamente as da região SiO_2 , 40 a 50%, FeO 40 a 50% e CaO 5 a 15%, apresentam elevada viscosidade, responsável por exagerado teor de fases líquidas arrastadas. Por essa razão, as escórias desse campo que apresentam as mínimas temperaturas de formação e de fusão e pesos específicos baixos, não devem ser utilizadas nos fornos de redução. A elevada viscosidade dessas escórias explica a sua não utilização, como se depreende das (figs. ns. 2 e 3).

4. — *Pêso específico.*

Ainda a questão da separação das fases líquidas metálicas da escória envolve a necessidade de serem os maiores os intervalos entre os pesos específicos dessas fases e o da escória, ou em outras palavras, exige que sejam os melhores os pesos específicos das escórias. Convem lembrar que o pêso específico do chumbo de obra é de cerca de $9,6 \text{ g/cm}^3$ à temperatura de 1200°C (extrapolando os dados de Harris) ⁽¹³⁾, que o do matte é da ordem de 5 g/cm^3 e o de speiss de cerca de 7 g/cm^3 . Iles ⁽¹⁴⁾ examinando grande número de escórias sólidas determinou valores de pêso específico

compreendidos entre 3,3 e 4,1 e recomenda 3,6 g/cm³ como máximo valor para boa separação.

O peso específico das escórias cresce com o teor de FeO e diminui com o teor de SiO₂. Já se viu anteriormente que as escórias de elevado teor em SiO₂, conquanto apresentem favoráveis temperaturas de formação e de fusão, não vem ser adotadas em virtude da grande viscosidade que possuem. As considerações de viscosidade levam a preferir as escórias de FeO elevado, mas, como o peso específico dessas escórias se eleva rapidamente com o teor de FeO, costuma-se considerar 50% FeO como o máximo permissível para boa segregação das fases líquidas metálicas.

5. — *Imiscibilidade.*

A existência simultânea, no caso mais geral da metalurgia do chumbo, de quatro fases líquidas no cadinho dos fornos de redução, torna necessário que a fase não-metálica seja imiscível com as outras fases metálicas, afim de que se possa conseguir a necessária separação. Felizmente as escórias bem balanceadas entre seus constituintes são praticamente imiscíveis com o matte, speiss e chumbo de obra. Muito embora existam provas definitivas de que existem determinados estados de equilíbrio entre as fases, conforme demonstraram Ravitz e Fisher (²), a solubilidade dos metais e de seus compostos constituintes de mattes e speisses na escória é praticamente nula.

Convém observar aqui, que se a miscibilidade das fases líquidas metálicas com a escória é desprezível sob o ponto de vista prático, o mesmo não acontece com a miscibilidade dos óxidos de chumbo, no caso, com os constituintes da escória. Ver-se-á mais adiante que escórias menos balanceadas podem conter teores apreciáveis de óxidos de chumbo, PbO em particular.

6. — *Óxido dissolvido.*

As escórias de fornos de cuba resultantes da redução de sinters de chumbo podem apresentar muitas vezes apreciáveis teores de óxido de chumbo dissolvido. As escórias contendo óxido de chumbo apresentam-no sob a forma de solução na escória, como aliás no caso dos vidros (¹⁵). O diagrama de equilíbrio do sistema PbO-PbO.SiO₂ mostra a existência de compostos de fusão congruente, 2PbO.SiO₂ e 3PbO.2SiO₂. A presença desses compostos, pelo menos nas escórias líquidas, é muito discutível.

O ajustamento entre os teores de sílica, óxido de ferro e cal de forma a produzir tipos de escórias correspondentes a misturas determinadas de silicatos constitui um recurso eficiente para baixar a solubilidade do óxido de chumbo na escória. Em outras palavras, o balanceamento entre os constituintes essenciais permite manter fora de solução o óxido de chumbo, evitando assim que a escória venha apresentar teor excessivo de óxido de chumbo.

Na prática é extremamente difícil se manter o teor de chumbo (sob a forma metálica e sob a forma de óxido dissolvido) abaixo de 3%, sobretudo se a carga contiver mais de 35% Pb.

A temperatura da escória e sua viscosidade são fatores importantes na solubilização do óxido de chumbo. Escórias viscosas (seja por composição seja por deficiência de temperatura) tendem a conter teor excessivo de óxido de chumbo. A recuperação ulterior do metal exige o reajustamento de sua composição em nova carga no forno, regulando de maneira adequada a sua temperatura.

7. — *Leito de fusão mais econômico.*

Necessitando o funcionamento do forno de escória bem proporcionada, a escolha da escória deve visar o leito de fusão mais econômico. Geralmente o metalurgista tem a liberdade de escolher vários tipos de escórias e, satisfeitos os requisitos enumerados, a decisão deverá ser baseada no critério de economia do processo. As usinas de chumbo dispõem geralmente de minérios de ferro (geralmente *chapéus de ferro*) que contêm minério oxidados de chumbo e freqüentemente ouro e prata (*) e de minérios auríferos silicosos e o aproveitamento dos metais contidos nesses fundentes geralmente produz margem de lucros que compensam amplamente o consumo adicional de combustível. Ao contrário do que acontece com êsses fundentes, os calcáreos são geralmente isentos de valor econômico. Por essa razão prefere-se geralmente empregar escórias de mínimo teor de cal, desde que satisfeitos os requisitos enumerados anteriormente.

A CONSTITUIÇÃO DAS ESCÓRIAS DE REDUÇÃO DE SINTERS DE CHUMBO.

As gangas dos minérios e concentrados de chumbo são constituídas principalmente de SiO_2 , FeO (e outros óxidos de ferro reduzidos no forno a FeO) e CaO ; além dêsses óxidos todos os minérios (naturais ou sinteri-

(*) Na Usina de Chumbo de Apiaí empregou o autor como fundente de ferro uma hematita aurífera contendo Fe_2O_3 76,4% SiO_2 21,6% e Au 22 g/t.

zados) e fundentes contêm MgO , Al_2O_3 , ZnO e MnO e excepcionalmente, F_2Ca , BaO , Na_2O , K_2O etc., que vão passar à escória como constituintes acessórios. Como natural, passam também à escória os óxidos constituintes da cinza do combustível empregado.

Na grande maioria dos casos, são muito baixos os teores de MgO , MnO , BaO , K_2O , Na_2O e F_2Ca , cuja soma raramente atinge 10% da escória. Os efeitos desses óxidos sobre as temperaturas de formação e de fusão, sobre o peso específico e sobre a viscosidade têm sido descritas por vários autores (ver ⁽¹⁾) e não cabem limites deste trabalho. Convém entretanto lembrar que o MnO tem comportamento quasi idêntico ao FeO , que MgO e BaO aumentam marcadamente a viscosidade das escórias, que BaO eleva o seu peso específico e K_2O e Na_2O reduzem excessivamente a temperatura de fusão, algumas vezes aquém do desejável, resultando escórias excessivamente fusíveis. A fluorita reduz apreciavelmente a viscosidade das escórias e constitui mesmo um recurso para regular esse importante requisito das escórias.

Restam dois constituintes acessórios de grande importância e que sempre existem em proporções elevadas nas cargas dos fornos de cuba redução: alumina e óxido de zinco.

Admitiam os metalurgistas que a alumina tanto podia se combinar com a sílica para formar silicatos de alumínio como se combinar com o óxido ferroso e a cal para formar aluminatos de ferro e cálcio; em outras palavras, que poderia desempenhar um papel ácido ou básico, conforme a basicidade ou acidez da escória. Hofman ⁽¹⁾ afirma mesmo que, em presença de elevado teor de sílica, a alumina funciona como base e como ácido em caso contrário. Austin ⁽¹⁵⁾ parece ter sido o primeiro a sugerir que nas escórias, pelo menos as de SiO_2 até 36%, a alumina não está combinada, mas simplesmente dissolvida nos constituintes essenciais da escória. A mesma opinião foi apresentada posteriormente por Dwight e Mathewson ⁽¹⁶⁾ sem restrição quanto ao teor de SiO_2 da escória. Convém lembrar que Mathesius ⁽¹⁷⁾ considera a alumina passiva na formação das escórias de altos fornos.

Quanto ao óxido de zinco, encarece Hofman a dificuldade para sua escorificação. Acreditou-se mesmo que ZnO estaria combinado à alumina para a formação de espinelas de zinco, $ZnAl_2O_4$, resultando a recomendação de se considerar o ZnO em proporção estequiométrica com CaO .

Segundo Lang ⁽¹⁸⁾ as expressões escórias ácidas e escórias básicas têm uma significação imprecisa. Deve-se falar de escórias neutras, pois que uma escória pode sempre absorver elementos ácidos ou elementos básicos. É irracional se caracterizar uma escória pela relação oxigênio de ácidos para oxigênio de bases, porque uma escória nunca é formada

por um silicato mas por uma mistura de diversos silicatos, sendo a regra se considerar as bases terrosas (CaO, MgO) como constituintes de bi-silicatos e os óxidos dos metais do quarto grupo (FeO, MnO etc.) como monosilicatos.

Von Schlippenbach (¹⁹) apresentou um detalhado estudo sobre o papel de ZnO e Al₂O₃ nas escórias dos fornos de chumbo. Baseando-se sobre diversas propriedades de escórias dos fornos de chumbo, conclue esse autor que o ZnO e a Al₂O₃ devem ser considerados constituintes neutros de uma escória, simplesmente dissolvidos ou mantidos em suspensão, não intervindo na formação de silicatos.

A questão da acidez ou da basicidade da escória deve ser encarada, segundo esse metalurgista, sob o ponto de vista das características físicas, uma vez é inteiramente impossível precisar se um dado silicato é ácido ou básico. Uma escória deve ser considerada ácida quando pelo resfriamento forma filamentos, passa pelo estado pastoso e apresenta, depois de solidificada lentamente, uma fratura vítrea, e básica, quando tende a aderir sobre a calha de ferro de vazamento, solidificando-se bruscamente sem passar por um estado pastoso e apresenta, após a solidificação, uma fratura terrosa.

Entre esses dois tipos extremos existe uma gama contínua de escórias intermediárias, todas elas apresentando, com maior ou menor intensidade, a peculiaridade de formarem filetes que se recobrem, durante o vazamento, de crosta sólida dentro da qual corre a massa líquida.

Nessas diversas escórias não existiria, sob o ponto de vista metalúrgico, nem excesso de bases sem excesso de ácidos. Seriam formadas todas por silicatos ferrosos e cálcicos e poderiam manter em solução ZnO e Al₂O₃, constituintes acessórios sempre presentes nas escórias dos fornos de chumbo.

Nessas circunstâncias, esses óxidos de alumínio e de zinco não seriam escorificados mas simplesmente dissolvidos ou mantidos em suspensão pelos silicatos de cálcio e de ferro da escória; não intervem assim a proporção relativa dos óxidos de alumínio e de zinco.

Von Schlippenbach apresenta em seu trabalho (¹⁹) duas famílias de escórias uma de misturas de 2FeO.SiO₂-CaO.SiO₂ e outra de misturas de 2FeO.SiO₂-4CaO.3SiO₂, variando os teores de FeO e CaO segundo a.FeO + xCaO, sendo a=2kg e x=0,5; 0,6 0,7 ... 2,0 kg.

AS ESCÓRIAS PROPOSTAS.

Adotando as conclusões de Von Schlippenbach acerca da solubilidade do ZnO e da Al₂O₃, isto é, admitindo que esses elementos estejam simplesmente dissolvidos na escória e que não participem da formação de compos-

tos, o autor estudou uma nova série de escórias-tipo para emprego nos fornos de cuba de chumbo. Muitas dessas escórias foram por êle empregadas com êxito na Usina de Apiaí e crê que a nova teoria apresentada seja mais compreensível que as dos trabalhos anteriores referidos.

Referiu-se o autor ao fato de quasi tôdas as escórias que enumerou (tabs. ns. 2 e 3) se situarem entre as linhas $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2\text{-CaO} \cdot \text{SiO}_2$ e $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2\text{-4CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ do diagrama ternário $\text{SiO}_2\text{-FeO-CaO}$ (fig. n.º 3); mostrou também que quasi tôdas as escórias-tipo recomendadas por diversas autoridades (tab. n.º 1) se situam também sôbre essas linhas ou elas (fig. n.º 2). Prefere por isso manter a orientação de Von Schlippenbach supondo que: 1) os teores dos elementos principais se ajustem aos valores dessas misturas; 2) todos os demais óxidos presentes (e também CaF_2) sejam considerados como dissolvidos na escória; 3) os elementos dissolvidos incluem ZnO e Al_2O_3 , até valores máximos da ordem de 20% para a soma.

TABELA N.º 4

COMPOSIÇÕES DAS ESCÓRIAS bE PURAS DO SISTEMA
 $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2\text{-CaO} \cdot \text{SiO}_2$ E VALORES DE α e β .

Escória	$2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ %	$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ %	SiO_2 %	FeO %	CaO %	$\alpha = \frac{\text{SiO}_2}{\text{CaO}}$	$\beta = \frac{\text{FeO}}{\text{CaO}}$
bE ₀	0	100	51,07	0	48,99	1,0423	0
bE ₅	5	95	49,99	3,53	46,49	1,0753	0,0758
bE ₁₀	10	90	48,91	7,05	44,04	1,1105	0,1601
bE ₁₅	15	85	47,83	10,58	41,59	1,1499	0,2543
bE ₂₀	20	80	46,75	14,10	39,15	1,1942	0,3603
bE ₂₅	25	75	45,67	17,63	36,70	1,2444	0,4804
bE ₃₀	30	70	44,59	21,16	34,25	1,3018	0,6176
bE ₃₅	35	65	43,51	24,68	31,81	1,3680	0,7760
bE ₄₀	40	60	42,43	28,21	29,36	1,4452	0,9608
bE ₄₅	45	55	41,35	31,73	26,91	1,5365	1,1792
bE ₅₀	50	50	40,27	35,26	24,47	1,6460	1,4412
bE ₅₅	55	45	39,19	38,79	22,02	1,7800	1,7615
bE ₆₀	60	40	38,11	42,31	19,57	1,9472	2,1618
bE ₆₅	65	35	37,03	45,84	17,13	2,1624	2,6765
bE ₇₀	70	30	35,95	49,37	14,68	2,4492	3,3627
bE ₇₅	75	25	34,88	52,89	12,23	2,8509	4,3236
bE ₈₀	80	20	33,80	56,42	9,79	3,4533	5,7648
bE ₈₅	85	15	32,72	59,94	7,34	4,4573	8,1686
bE ₉₀	90	10	31,64	63,47	4,89	6,4653	12,9707
bE ₉₅	95	5	30,46	66,99	2,45	12,4489	27,3833
bE ₁₀₀	100	0	29,48	70,52	0	α	α

TABELA N.º 5
COMPOSIÇÕES DAS ESCÓRIAS ^sE PURAS DO SISTEMA
2FeO.SiO₂-4CaO.3SiO₂ E VALORES DE α e β .

Escória	2FeO.SiO ₂ %	4CaO.3SiO ₂ %	SiO ₂ %	FeO %	CaO %	$\alpha = \frac{\text{SiO}_2}{\text{CaO}}$	$\beta = \frac{\text{CaO}}{\text{FeO}}$
^s E ₀	0	100	44,55	0	55,45	0,8033	0
^s E ₅	5	95	43,97	3,53	52,68	0,8312	0,0669
^s E ₁₀	10	90	43,04	7,05	49,91	0,8623	0,1413
^s E ₁₅	15	85	42,28	10,58	47,14	0,8970	0,2244
^s E ₂₀	20	80	41,53	14,10	44,37	0,9361	0,3179
^s E ₂₅	25	75	40,78	17,63	41,59	0,9804	0,4239
^s E ₃₀	30	70	40,02	21,16	38,81	1,0310	0,5450
^s E ₃₅	35	65	39,27	24,68	36,05	1,0894	0,6847
^s E ₄₀	40	60	38,52	28,21	33,27	1,1576	0,8478
^s E ₄₅	45	55	37,76	31,73	30,51	1,2381	1,0405
^s E ₅₀	50	50	37,01	35,26	27,73	1,3348	1,2717
^s E ₅₅	55	45	36,26	38,79	24,95	1,4529	1,5543
^s E ₆₀	60	40	35,51	42,31	22,18	1,6006	1,9075
^s E ₆₅	65	35	34,75	45,84	19,41	1,7904	2,3617
^s E ₇₀	70	30	33,99	49,37	16,64	2,0435	2,9672
^s E ₇₅	75	25	33,25	52,89	13,86	2,3979	3,8150
^s E ₈₀	80	20	32,49	56,42	11,09	2,9294	5,0867
^s E ₈₅	85	15	31,74	59,94	8,32	3,8154	7,2061
^s E ₉₀	90	10	30,98	63,47	5,55	5,5872	11,4472
^s E ₉₅	95	5	30,23	66,99	2,77	10,9028	24,1618
^s E ₁₀₀	100	0	29,48	70,52	0	∞	∞

Evidentemente essas considerações são aplicáveis às escórias normais, isto é às escórias nas quais a proporção de compostos outros que os essenciais não ultrapasse de 30%.

Como as escórias de Von Schlippenbach, as do autor são misturas de mono-silicato ferroso e bi-silicato cálcio ou de mono-silicato ferroso e sesqui-silicato cálcico. Os tipos adotados correspondem ao invés de misturas mencionadas, a misturas variáveis de 5 em 5% dos constituintes dos sistemas. Às primeiras, de bi-silicato cálcico, designou escórias ^bE e os índices correspondem às porcentagens de mono-silicato; às segundas, de sesqui-silicato cálcico, designou escórias ^sE, cujos índices também correspondem às porcentagens de mono-silicato.

As (tabs. ns. 4 e 5) encerram os valores das composições dessas escórias, considerados apenas os constituintes essenciais. Foram representados também os valores α e β das relações SiO₂/CaO e FeO/CaO dessas misturas. Êses índices simplificam grandemente a determinação dos leitos de fusão e serão largamente empregados em um outro trabalho do autor sobre o cálculo das cargas dos fornos de cuba de chumbo.

TABELA N.º 6
COMPOSIÇÕES DAS ESCÓRIAS bE CONTENDO DE 70 A 100% DE CONSTITUINTES ESSENCIAIS.

SiO ₂ +FeO+CaO %	b E 35			b E 40			b E 45			b E 50			b E 55		
	2FeO.SiO ₂ 35%	CaO 65%	SiO ₂	2FeO.SiO ₂ 40%	CaO 60%	SiO ₂	2FeO.SiO ₂ 45%	CaO 55%	SiO ₂	2FeO.SiO ₂ 50%	CaO 50%	SiO ₂	2FeO.SiO ₂ 55%	CaO 45%	SiO ₂
	α = 1,3680	β = 0,7760	α = 1,4452	β = 0,9608	α = 1,5365	β = 1,1792	α = 1,6460	β = 1,4412	α = 1,7800	β = 1,7615					
100	43,51	24,68	31,81	42,43	28,20	29,36	41,35	31,74	26,91	40,27	35,26	24,47	39,19	38,79	22,02
99	43,07	24,43	31,49	42,01	27,92	29,07	40,94	31,42	26,64	39,87	34,91	24,23	38,80	38,40	21,80
98	42,64	24,19	31,17	41,58	27,64	28,77	40,52	31,11	26,37	39,46	34,55	23,98	38,41	38,01	21,58
97	42,20	23,94	30,86	41,16	27,35	28,48	40,11	30,79	26,10	39,06	34,20	23,74	38,01	37,63	21,36
96	41,77	23,69	30,54	40,73	27,07	28,19	39,70	30,47	25,83	38,66	33,85	23,49	37,62	37,24	21,14
95	41,33	23,45	30,22	40,31	26,79	27,89	39,28	30,15	25,56	38,26	33,50	23,25	37,23	36,85	20,92
94	40,90	23,20	29,90	39,88	26,51	27,60	38,87	29,84	25,30	37,85	33,14	23,00	36,84	36,46	20,70
93	40,46	22,95	29,58	39,46	26,23	27,30	38,46	29,52	25,03	37,45	32,79	22,76	36,45	36,07	20,48
92	40,03	22,71	29,27	39,04	25,94	27,01	38,04	29,20	24,76	37,05	32,44	22,51	36,05	35,69	20,26
91	39,59	22,46	28,95	38,61	25,66	26,71	37,63	28,88	24,49	36,65	32,09	22,27	35,66	35,30	20,04
90	39,16	22,21	28,63	38,19	25,38	26,42	37,21	28,57	24,22	36,24	31,73	22,02	35,27	34,91	19,82
89	38,72	21,97	28,31	37,76	25,10	26,13	36,80	28,24	23,95	35,84	31,38	21,78	34,88	34,52	19,60
88	38,29	21,72	27,99	37,34	24,82	25,84	36,39	27,93	23,68	35,44	31,03	21,53	34,49	34,14	19,38
87	37,85	21,47	27,67	36,91	24,53	25,54	35,97	26,61	23,41	35,03	30,67	21,29	34,10	33,75	19,16
86	37,42	21,22	27,36	36,49	24,25	25,25	35,56	27,30	23,14	34,63	30,32	21,04	33,70	33,36	18,94
85	36,98	20,98	27,04	36,07	23,97	24,96	35,15	26,98	22,87	34,23	29,97	20,80	33,31	32,97	18,71
84	36,54	20,73	26,72	35,64	23,69	24,66	34,73	26,66	22,60	33,83	29,62	20,55	32,92	32,58	18,50
83	36,11	20,48	26,40	35,22	23,41	24,37	34,32	26,34	22,33	33,42	29,27	20,31	32,53	32,20	18,28
82	35,68	20,24	26,08	34,79	23,12	24,08	33,91	26,03	22,07	33,02	28,91	20,07	32,14	31,81	18,06
81	35,24	19,99	25,77	34,37	22,84	23,78	33,49	25,71	21,80	32,62	28,56	19,82	31,74	31,42	17,84
80	34,81	19,74	25,45	33,94	22,56	23,49	33,08	25,39	21,53	32,22	28,21	19,58	31,35	31,03	17,62
79	34,37	19,50	25,13	33,52	22,28	23,19	32,67	25,07	21,26	31,81	27,85	19,33	30,96	30,64	17,40
78	33,94	19,25	24,81	33,09	21,99	22,90	32,25	24,76	20,99	31,41	27,50	19,09	30,57	30,26	17,18
77	33,50	19,00	24,49	32,67	21,71	22,61	31,84	24,44	20,72	31,01	27,15	18,84	30,18	29,87	16,95
76	33,07	18,76	24,18	32,25	21,43	22,31	31,42	24,12	20,45	30,61	26,80	18,60	29,78	29,48	16,74
75	32,63	18,51	23,86	31,82	21,15	22,02	31,01	23,80	20,18	30,20	26,44	18,35	29,39	29,09	16,51
74	32,20	18,26	23,54	31,40	20,87	21,73	30,60	23,49	19,91	29,80	26,09	18,11	29,00	28,70	16,29
73	31,76	18,02	23,22	30,97	20,59	21,43	30,19	23,17	19,64	29,40	25,74	17,86	28,61	28,32	16,07
72	31,32	17,77	22,90	30,55	20,30	21,13	29,77	22,85	19,38	29,00	25,39	17,62	28,22	27,93	15,85
71	30,89	17,52	22,58	30,13	20,02	20,85	29,36	22,54	19,11	28,59	25,03	17,37	27,82	27,54	15,63
70	30,46	17,28	22,27	29,70	19,74	20,55	28,94	22,22	18,84	28,19	24,68	17,13	27,43	27,15	15,41

TABELA N.º 6 (continuação)
COMPOSIÇÕES DAS ESCÓRIAS bE CONTENDO DE 70 A 100% DE CONSTITUINTES ESSENCIAIS

SiO ₂ +FeO+CaO %	b E 60			b E 65			b E 70			b E 75			b E 80		
	2FeO.SiO ₂ 60%	CaO 40%	SiO ₂ %	2FeO.SiO ₂ 65%	CaO 35%	SiO ₂ %	2FeO.SiO ₂ 70%	CaO 30%	SiO ₂ %	2FeO.SiO ₂ 75%	CaO 25%	SiO ₂ %	2FeO.SiO ₂ 80%	CaO 20%	SiO ₂ %
	α=1,9472	β=2,1618	α=2,1624	β=2,6765	α=2,4492	β=3,3627	α=2,8509	β=4,3236	α=3,4533	β=5,7648					
100	38,11	42,32	19,57	37,03	45,84	17,13	35,95	49,37	14,68	34,88	52,89	12,23	33,79	56,52	9,79
99	37,73	41,90	19,37	36,66	45,38	16,96	35,59	48,88	14,53	34,53	52,36	12,09	33,45	55,95	9,69
98	37,35	41,47	19,18	36,29	44,92	16,79	35,23	48,38	14,39	34,18	51,83	11,98	33,11	55,39	9,59
97	36,97	41,05	18,98	35,92	44,46	16,62	34,87	47,89	14,24	33,83	51,30	11,85	32,77	54,82	9,49
96	36,59	40,63	18,79	35,55	44,01	16,44	34,51	47,40	14,09	33,48	50,77	11,73	32,44	54,26	9,39
95	36,20	40,20	18,59	35,18	43,55	16,27	34,15	46,90	13,95	33,14	50,24	11,61	32,10	53,69	9,30
94	35,82	39,78	18,40	34,81	43,09	16,10	33,79	46,41	13,80	32,79	49,72	11,49	31,76	53,13	9,20
93	35,44	39,36	18,20	34,44	42,63	15,93	33,45	45,91	13,65	32,44	49,18	11,36	31,42	52,56	9,10
92	35,06	38,93	18,00	34,07	42,17	15,76	33,07	45,42	13,51	32,09	48,66	11,24	31,09	51,99	9,01
91	34,68	38,51	17,81	33,70	41,71	15,59	32,71	44,93	13,35	31,74	48,13	11,12	30,75	51,43	8,91
90	34,30	38,08	17,61	33,32	41,26	15,42	32,35	44,43	13,21	31,39	47,60	10,99	30,41	50,87	8,81
89	33,92	37,66	17,42	32,96	40,80	15,24	31,99	43,94	13,07	31,04	47,07	10,89	30,07	50,30	8,71
88	33,54	37,24	17,22	32,59	40,34	15,07	31,64	43,44	12,92	30,69	46,54	10,75	29,73	49,74	8,61
87	33,16	36,82	17,03	32,22	39,88	14,90	31,28	42,95	12,77	30,35	46,01	10,63	29,39	49,17	8,52
86	32,77	36,40	16,83	31,85	39,42	14,73	30,92	42,45	12,62	29,99	45,58	10,50	29,06	48,61	8,42
85	32,39	35,97	16,63	31,48	38,96	14,56	30,56	41,96	12,49	29,65	44,96	10,38	28,72	48,04	8,32
84	32,01	35,55	16,44	31,11	38,51	14,39	30,20	41,47	12,33	29,29	44,33	10,26	28,38	47,48	8,22
83	31,63	35,13	16,24	30,73	38,05	14,22	29,84	40,98	12,18	28,96	43,89	10,14	28,04	46,91	8,13
82	31,25	34,70	16,05	30,36	37,59	14,05	29,48	40,48	12,04	28,60	43,37	10,02	27,71	46,35	8,03
81	30,87	34,28	15,85	29,99	37,13	13,88	29,12	39,99	11,89	28,25	42,84	9,89	27,36	45,78	7,93
80	30,49	33,86	15,66	29,62	36,67	13,70	28,76	39,50	11,74	27,90	42,31	9,77	27,03	45,22	7,83
79	30,11	33,43	15,46	29,25	36,21	13,53	28,40	39,00	11,60	27,55	41,78	9,65	26,69	44,65	7,73
78	29,73	33,01	15,26	28,88	35,75	13,36	28,04	38,51	11,45	27,21	41,25	9,53	26,35	44,09	7,64
77	29,35	32,59	15,07	28,51	35,30	13,19	27,68	38,01	11,30	26,86	40,73	9,41	26,02	43,52	7,54
76	28,96	32,16	14,87	28,14	34,84	13,02	27,32	37,52	11,16	26,51	40,20	9,28	25,68	42,95	7,44
75	28,58	31,74	14,68	27,77	34,38	12,85	26,96	37,03	11,01	26,16	39,68	9,16	25,34	42,39	7,34
74	28,20	31,32	14,48	27,40	33,92	12,68	26,60	36,53	10,86	25,81	39,14	9,04	25,00	41,82	7,24
73	27,82	30,89	14,29	27,03	33,46	12,50	26,24	36,04	10,72	25,46	38,61	8,92	24,67	41,26	7,15
72	27,44	30,47	14,09	26,66	33,00	12,36	25,88	35,55	10,57	25,11	38,08	8,79	24,33	40,69	7,05
71	27,06	30,05	13,89	26,29	32,55	12,16	25,52	35,05	10,42	24,76	37,55	8,67	23,99	40,13	6,95
70	26,68	29,62	13,70	25,92	32,09	11,99	25,16	34,56	10,28	24,41	37,02	8,55	23,65	39,56	6,85

TABELA N.º 7
COMPOSIÇÕES DAS ESCÓRIAS S E CONTENDO DE 70 A 100% DE CONSTITUINTES ESSENCIAIS

SiO ₂ + FeO + CaO %	S E 35			S E 40			S E 45			S E 50			S E 55		
	2FeO.SiO ₂ 35%	4CaO.3SiO ₂ 65%	CaO %	2FeO.SiO ₂ 40%	4CaO.3SiO ₂ 60%	CaO %	2FeO.SiO ₂ 45%	4CaO.3SiO ₂ 55%	CaO %	2FeO.SiO ₂ 50%	4CaO.3SiO ₂ 50%	CaO %	2FeO.SiO ₂ 55%	4CaO.3SiO ₂ 45%	CaO %
	SiO ₂ %	FeO %	CaO %	SiO ₂ %	FeO %	CaO %	SiO ₂ %	FeO %	CaO %	SiO ₂ %	FeO %	CaO %	SiO ₂ %	FeO %	CaO %
100	39,27	24,68	36,05	38,52	28,21	33,27	37,77	31,75	30,50	37,01	35,26	27,73	36,26	38,79	24,94
99	38,88	24,43	35,69	38,13	27,93	32,94	37,39	31,41	30,19	36,64	34,91	27,45	35,90	38,40	24,70
98	38,48	24,19	35,33	37,75	27,65	32,60	37,01	31,09	29,89	36,27	34,55	27,18	35,53	38,01	24,45
97	38,09	23,94	34,97	37,36	27,36	32,27	36,64	30,78	29,58	35,90	34,21	26,90	35,17	37,63	24,20
96	37,70	23,69	34,61	36,98	27,08	31,94	36,26	30,46	29,28	35,53	33,85	26,62	34,81	37,24	23,95
95	37,31	23,45	34,25	36,59	26,80	31,61	35,88	30,14	28,97	35,15	33,50	26,34	34,45	36,85	23,70
94	36,91	23,20	33,89	36,21	26,52	31,27	35,50	29,83	28,67	34,79	33,14	26,07	34,08	36,46	23,45
93	36,52	22,95	33,53	35,82	26,24	30,94	35,13	29,51	28,36	34,42	32,79	25,79	33,72	36,07	23,20
92	36,13	22,71	33,17	35,44	25,95	30,61	34,75	29,19	28,06	34,05	32,44	25,51	33,36	35,36	22,95
91	35,74	22,46	32,81	35,05	25,67	30,28	34,37	28,87	27,75	33,68	32,09	25,23	32,99	35,30	22,70
90	35,34	22,21	32,44	34,67	25,39	29,94	33,99	28,56	27,45	33,31	31,73	24,96	32,63	34,91	22,45
89	34,95	21,97	32,08	34,28	25,11	29,61	33,62	28,24	27,14	32,94	31,38	24,68	32,26	34,52	22,20
88	34,56	21,72	31,72	33,90	24,82	29,28	33,24	27,92	26,84	32,47	31,03	24,40	31,91	34,14	21,96
87	34,16	21,47	31,36	33,51	24,54	28,94	32,86	27,61	26,53	32,20	30,68	24,13	31,55	33,75	21,71
86	33,77	21,22	31,00	33,13	24,26	28,61	32,48	27,29	26,23	31,83	30,32	23,85	31,18	33,36	21,46
85	33,38	20,98	30,64	32,74	23,98	28,28	32,10	26,97	25,92	31,46	29,97	23,57	30,82	32,97	21,21
84	32,99	20,73	30,28	32,36	23,70	27,95	31,73	26,65	25,62	31,09	29,62	23,29	30,46	32,58	20,96
83	32,59	20,48	29,92	31,97	23,41	27,61	31,35	26,33	25,31	30,72	29,27	23,02	30,09	32,20	20,71
82	32,20	20,24	29,56	31,59	23,13	27,28	30,97	26,02	25,01	30,35	28,91	22,74	29,73	31,81	20,46
81	31,81	19,99	29,20	31,20	22,85	26,95	30,59	25,70	24,70	29,98	28,56	22,46	29,37	31,42	20,21
80	31,42	19,74	28,84	30,82	22,57	26,62	30,22	25,38	24,40	29,61	28,21	22,18	29,01	31,03	19,96
79	31,02	19,50	28,48	30,43	22,29	26,28	29,84	25,07	24,09	29,24	27,85	21,91	28,65	30,64	19,71
78	30,63	19,25	28,12	30,05	22,00	25,95	29,46	24,75	23,79	28,87	27,50	21,63	28,28	30,26	19,46
77	30,24	19,00	27,76	29,66	21,72	25,62	29,08	24,43	23,48	28,50	27,15	21,35	27,92	29,87	19,21
76	29,85	18,76	27,40	29,28	21,44	25,29	28,71	24,11	23,18	28,13	26,79	21,07	27,56	29,48	18,96
75	29,45	18,51	27,04	28,89	21,16	24,95	28,32	23,80	22,87	27,76	26,45	20,80	27,19	29,09	18,71
74	29,06	18,26	26,68	28,50	20,88	24,62	27,95	23,48	22,57	27,39	26,09	20,52	26,83	28,70	18,46
73	28,67	18,02	26,32	28,12	20,59	24,29	27,57	23,17	22,26	27,02	25,74	20,24	26,47	28,32	18,21
72	28,27	17,77	25,96	27,73	20,31	23,95	27,19	22,85	21,96	26,65	25,39	19,97	26,11	27,93	17,96
71	27,88	17,52	25,60	27,35	20,03	23,62	26,82	22,53	21,65	26,28	25,03	19,69	25,74	27,54	17,71
70	27,49	17,28	25,23	26,96	19,75	23,29	26,44	22,21	21,35	25,91	24,68	19,41	25,38	27,15	17,46

TABELA N.º 7 (continuação)
COMPOSIÇÕES DAS ESCÓRIAS SE CONTENDO DE 70 A 100% DE CONSTITUINTES ESSENCIAIS

SiO ₂ + FeO + CaO %	s E 60			s E 65			s E 70			s E 75			s E 80		
	2FeO.SiO ₂ 60%	4CaO.3SiO ₂ 40%	α = 1,9075	2FeO.SiO ₂ 65%	4CaO.3SiO ₂ 35%	β = 2,3617	2FeO.SiO ₂ 70%	4CaO.3SiO ₂ 30%	α = 2,0435	2FeO.SiO ₂ 75%	4CaO.3SiO ₂ 25%	β = 3,8150	2FeO.SiO ₂ 80%	4CaO.3SiO ₂ 20%	β = 5,0867
	SiO ₂ %	FeO %	CaO %	SiO ₂ %	FeO %	CaO %	SiO ₂ %	FeO %	CaO %	SiO ₂ %	FeO %	CaO %	SiO ₂ %	FeO %	CaO %
100	35,50	42,32	22,18	34,75	45,84	19,41	33,40	49,36	16,84	33,24	52,89	13,87	32,49	56,42	11,09
99	35,14	41,90	21,96	34,40	45,38	19,22	33,07	48,87	16,47	32,91	52,36	13,73	32,17	55,86	10,98
98	34,79	41,47	21,74	34,05	44,92	19,02	32,73	48,37	16,31	32,58	51,83	13,59	31,84	55,29	10,87
97	34,43	41,05	21,51	33,71	44,46	18,83	32,40	47,88	16,14	32,24	51,30	13,45	31,52	54,73	10,76
96	34,08	40,63	21,29	33,36	44,01	18,63	32,06	47,39	15,97	31,91	50,77	13,32	31,19	54,16	10,65
95	33,72	40,20	21,01	33,01	43,55	18,44	31,73	46,89	15,81	31,58	50,25	13,18	30,97	53,60	10,54
94	33,37	39,78	20,85	32,66	43,09	18,24	31,40	46,40	15,64	31,25	49,72	13,04	30,54	53,03	10,42
93	33,01	39,36	20,63	32,22	42,63	18,05	31,06	45,90	15,48	30,91	49,19	12,90	30,22	52,47	10,31
92	32,66	38,93	20,41	31,97	42,17	17,86	30,73	45,41	15,31	30,58	48,66	12,76	29,89	51,91	10,20
91	32,30	38,51	20,18	31,62	41,71	17,66	30,39	44,92	15,14	30,25	48,13	12,62	29,57	51,34	10,09
90	31,95	38,09	19,96	31,27	41,26	17,47	30,06	44,42	14,98	29,92	47,60	12,48	29,24	50,78	9,98
89	31,59	37,66	19,74	30,93	40,80	17,28	29,73	43,93	14,81	29,58	47,07	12,34	28,92	50,21	9,87
88	31,24	37,24	19,52	30,58	40,34	17,08	29,39	43,44	14,64	29,25	46,54	12,21	28,59	49,65	9,76
87	30,88	36,82	19,30	30,23	39,88	16,89	29,06	42,94	14,48	28,92	46,01	12,07	28,27	49,09	9,65
86	30,53	36,40	19,07	29,88	39,42	16,69	28,72	42,45	14,31	28,59	45,49	11,93	27,94	48,52	9,54
85	30,17	35,97	18,85	29,54	38,96	16,50	28,39	41,96	14,14	28,25	44,96	11,79	27,62	47,96	9,43
84	29,82	35,55	18,63	29,19	38,51	16,30	28,06	41,46	13,98	27,92	44,43	11,65	27,29	47,39	9,32
83	29,46	35,13	18,41	28,84	38,05	16,11	27,72	40,97	13,81	27,59	43,90	11,51	26,97	46,83	9,20
82	29,11	34,70	18,19	28,49	37,59	15,92	27,39	40,48	13,64	27,26	43,37	11,37	26,64	46,26	9,09
81	28,75	34,28	17,97	28,15	37,13	15,72	27,05	39,98	13,48	26,92	42,84	11,23	26,32	45,70	8,98
80	28,40	33,86	17,74	27,80	36,67	15,53	26,72	39,49	13,31	26,59	42,31	11,09	25,99	45,14	8,87
79	28,04	33,43	17,52	27,45	36,21	15,33	26,39	38,99	13,15	26,26	41,78	10,96	25,67	44,57	8,76
78	27,69	33,01	17,30	27,10	35,76	15,14	26,05	38,50	12,98	25,93	41,25	10,82	25,34	44,01	8,65
77	27,33	32,59	17,08	26,76	35,30	14,96	25,72	38,01	12,81	25,59	40,73	10,68	25,02	43,44	8,54
76	26,98	32,16	16,86	26,41	34,84	14,75	25,38	37,51	12,65	25,26	40,20	10,54	24,69	42,88	8,43
75	26,62	31,74	16,64	26,06	34,38	14,56	25,05	37,02	12,48	24,93	39,67	10,40	24,37	42,31	8,32
74	26,27	31,32	16,41	25,71	33,92	14,36	24,72	36,53	12,31	24,60	39,14	10,26	24,04	41,75	8,21
73	25,91	30,89	16,19	25,37	33,46	14,17	24,38	36,04	12,15	24,27	38,61	10,13	23,72	41,19	8,10
72	25,56	30,47	15,97	25,02	33,00	13,98	24,04	35,54	11,98	23,93	38,08	9,97	23,39	40,62	7,98
71	25,20	30,05	15,75	24,67	32,55	13,78	23,71	35,05	11,81	23,60	37,57	9,85	23,07	40,06	7,87
70	24,85	29,62	15,53	24,32	32,09	13,59	23,38	34,55	11,65	23,27	37,03	9,71	22,74	39,49	7,76

Nos diagramas ternários das figs. ns. 4 e 5 foram também representadas as retas que definem as escórias ^bE e ^sE bem como os pontos correspondentes às misturas consideradas.

Como as escórias contêm elementos acessórios dissolvidos, como mostrou anteriormente, — M₉O, MnO, BaO, Al₂O₃, ZnO, PbO e CaF₂ — calculou o autor as composições das escórias dos tipos ^bE (tab. n.º 6) e ^sE (tab. n.º 7) para valores de SiO₂, FeO e CaO compreendidos entre 70 e 100%.

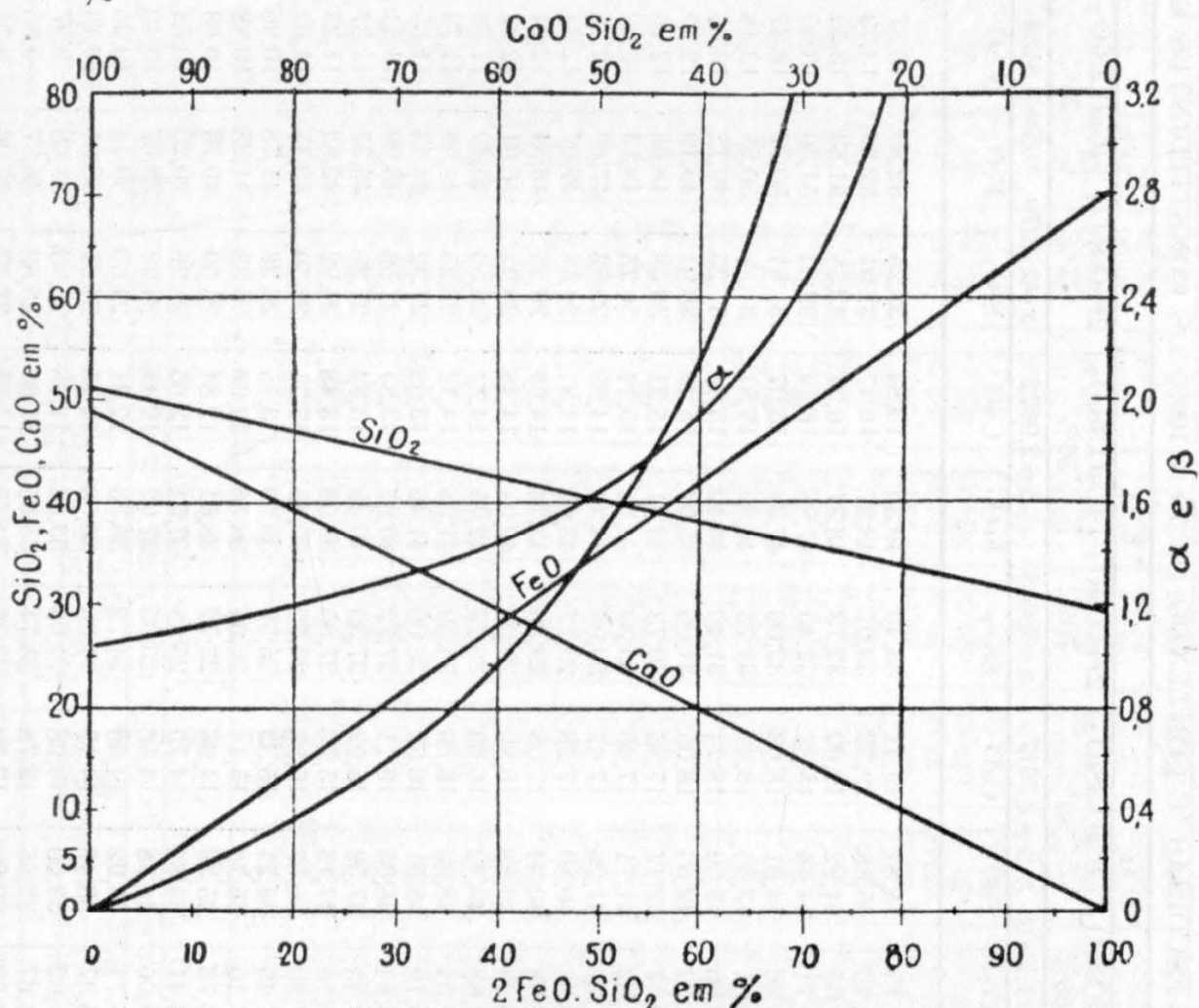


Fig. 4 — Composições das escórias ^bE do sistema $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ e curvas de variação de α e β .

As tabelas compreendem as escórias entre ^bE₃₅ e ^bE₈₀ e entre ^sE₃₅ e ^sE₈₀. As escórias com índices inferiores a 35 e superiores a 80 não são recomendáveis pelo que foi exposto na discussão das temperaturas de formação e de fusão, da viscosidade e do pêsso específico.

As escórias de numerosas usinas (fig. n.º 3) compreendidas entre as linhas ^bE e ^sE podem ser consideradas como misturas de tipos correspondentes de escórias. Assim a escória n.º 5 (fig. n.º 3) e mistura das escórias ^bE₆₀ e ^sE₆₁ e as proporções dêsses constituintes podem ser calculadas facilmente a partir do diagrama ternário.

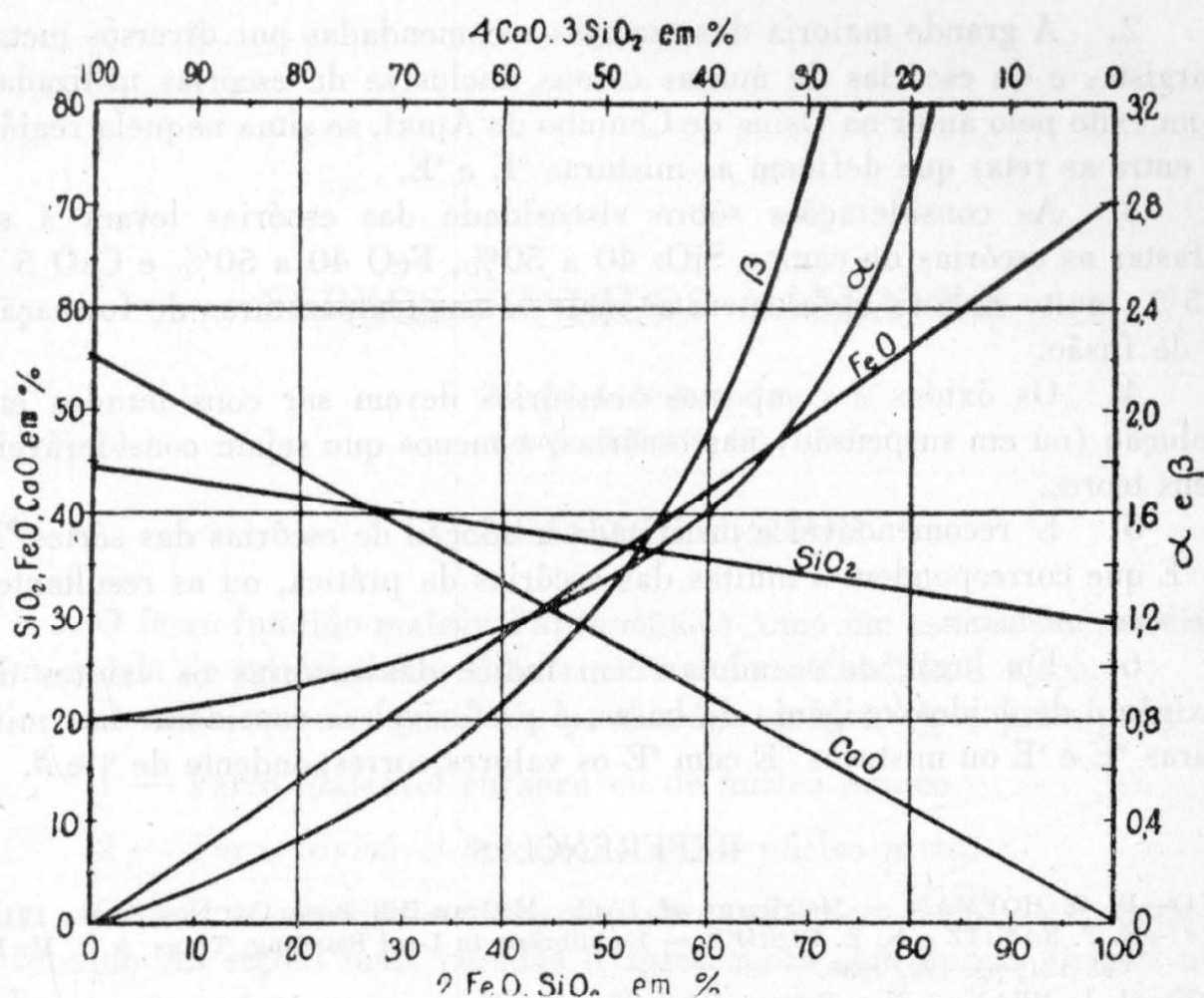


Fig. 5 — Composição das escórias sE do sistema $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2 - 4\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ e curvas de variação de α e β .

As escórias cujos constituintes essenciais se situam fora do campo delimitado pelas composições ^bE e ^sE podem ser consideradas como misturas de outras famílias de escórias, resultantes de mistura de outros silicatos. As escórias situadas acima de ^bE podem ser consideradas como misturas de $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2 - 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ e de ^bE . Da mesma forma, as escórias situadas abaixo de ^sE podem ser consideradas como resultantes de soluções de escórias $4\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2 - 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ e ^sE .

Mostrou-se que são relativamente raras as escórias cujas composições se situam exteriormente ao campo $^b\text{E} - ^s\text{E}$ e o conhecimento precário que se tem até hoje dessas escórias torna recomendável a sua rejeição, pelo menos nos casos em que os leitos de fusão permitem a escolha de escórias bem conhecidas e experimentadas, como são as situadas naquela região.

CONCLUSÕES.

1. As curvas de igual posto de fusão das escórias puras do sistema $\text{SiO}_2 - \text{FeO} - \text{CaO}$ mostram a existência de uma larga faixa situada abaixo da curva de 1200°C .

2. A grande maioria das escórias recomendadas por diversos metalurgistas e de escórias de muitas usinas, inclusive de escórias utilizadas com êxito pelo autor na Usina de Chumbo de Apiaí, se situa naquela região e entre as retas que definem as misturas ^bE e ^sE.

3. As considerações sobre viscosidade das escórias levam a se afastar as escórias do campo SiO₂ 40 a 50%, FeO 40 a 50% e CaO 5 a 15%, muito embora apresentem as mais baixas temperaturas de formação e de fusão.

4. Os óxidos e compostos acessórios devem ser considerados em solução (ou em suspensão) nas escórias, a menos que sejam consideráveis seus teores.

5. É recomendável e justificada a adoção de escórias das séries ^bE e ^sE que correspondem a muitas das escórias da prática, ou as resultantes de suas misturas.

6. Em lugar de se adotar com índice das escórias os valores de oxigênio de ácidos/oxigênio de bases, é preferível se considerar nas misturas ^bE e ^sE ou misturas ^bE com ^sE os valores correspondente de α e β .

REFERÊNCIAS

- (1)—H. O. HOFMAN — Metallurgy of Lead. McGraw-Hill Book Co. New York, 1918.
- (2)—S. F. RAVITZ e K. E. FISHER — Equilibrium in Lead Smelting. Trans. A. I. M. E. Vol. 121, pg. 122, 1936.
- (3)—J. L. BRAY — Non Ferrous Production Metallurgy. — pg. 22 John Wiley & Sons. New York, 1941.
- (4)—W. ALLEN SMITH — in H. O. Hofman, op. cit. pg. 311.
- (5)—W. S. REID — Eng. & Mining Journal Press, vol. 123, 1927 — in E. Proust Metallurgie des Metaux Autres que le Fer. pg. 173. Librairie Polytechnique, Paris, 1931.
- (6)—A. F. BEASLEY — The Bunker Hill Smelter, a Modern Plant. Eng. and Min. Journal vol. n.º 140, n.º 8, 1939.
- (7)—D. M. LIDDELL — Handbook of Non Ferrous Metallurgy, 2.º vol. pgs. 166-168. McGraw-Hill Book Co., New York, 1935.
- (8)—H. O. HOFMAN — op. cit. pgs. 218-220.
- (9)—G. H. CLEVINGER — Blast Furnace Practice at Midvale, Utah, Trans. A. I. M. E. vol. n.º 121, pag. 55, 1936.
- (10)—P. C. FEDDERSEN e H. E. LEE — Blast Furnace Practice at the Bunker Hill Smelter — Trans A. I. M. E., vol. 121, pg. 76, 136.
- (11)—C. M. WARNER — Lead Furnace Practice in Missouri. — Trans A. I. M. E., vol. n.º 121, pg. 81, 1936.
- (12)—P. S. MORSE — T. P. n.º 22, A. I. M. E., 1929.
- (13)—J. E. HARRIS — Physical Constants of Lead, pg. 1527. Metals Handbook, A. S. M., 1939.
- (14)—ILES — in H. O. Hofman, op. cit. pg. 314.
- (15)—AUSTIN — Eng. & Mining Journal, vol. 78, pg. 253, 1904.
- (16)—DWIGHT e MATHEWSON — Trans. A. I. M. E., vol. 56 pg. 627, 942, 1916.
- (17)—MATHESIUS — Stahl und Eisen, vol. 28, pg. 1121, 1938 in H. O. Hofman, op. cit. pg. 320.
- (18)—H. LANG. — Studies in Slag Formation. Eng. & Mining Journal Press, vol. 121, 126 in E. Proust, op. cit. pg. 171.
- (19)—F. von SCHILIPPENBACH — Metall und Erz, Heft 14, in E. Proust op. cit. pgs. 178-190.