

elektrolit (tlo). Ta elektroda (anoda) usmjerava se prema vodiču iz koga je došla lutajuća struja (npr. tramvajska tračnica). Anoda se naravno brzo troši. Treća mogućnost zaštite cjevovoda od lutajućih struja sastoji se u prekidanju strujnog kruga pomoću jedne ili više izolatorskih spojki na cjevovodu. Valja napomenuti da metode borbe protiv lutajućih struja često štetno utječu na sustav katodne zaštite.

Konstruktivsko-tehnološke zaštitne mjere. Mnoge konstrukcijske i tehnološke mjere mogu znatno usporiti korozijski proces i produžiti vijek trajanja opreme. Osnovna su pravila u tom smislu: *a)* za termičke uređaje predvidjeti djelotvoran sustav za hlađenje konstrukcijskog materijala; *b)* što jednostavnije oblikovati konstrukciju kako bi se mogla lako čistiti i kvalitetno zaštititi prevlakama; *c)* onemogućiti nagomilavanje vode ili agresivnih tekućina u uređaju tako da tekućine mogu lako otecati pri eksploataciji i pranju uređaja; *d)* pri proračunu uzeti u obzir predvidivo smanjenje dimenzija zbog korozije; *e)* izbjeći visoke temperature, tlakove, naprezanja i brzine gibanja medija ako to nije funkcionalno potrebno; *f)* provoditi plansko i preventivno održavanje; *g)* racionalno kombinirati konstrukcijske materijale (metale i nemetale) i zaštitne metode (npr. bruniranje s uljenjem, fosfatiranje s ličenjem, katodnu zaštitu s bitumenizacijom).

LIT.: U. R. Evans, The corrosion and oxidation of metals. Edward Arnold Ltd., London 1961. — F. L. LaQue, H. R. Copson, Corrosion resistance of metals and alloys. Reinhold Publishing Corp., New York 1963. (Prijevod: Otpornost metala i legura na koroziju. Naučna knjiga, Beograd 1975). — H. H. Uhlig, Corrosion and corrosion control. John Wiley and Sons, New York 1964. — I. A. Vorobjeva, Коррозионная стойкость материалов. Издательство Химия, Москва 1967. — Н. И. Жук, Курс коррозии и защиты металлов. Издательство Металлургия, Москва 1967. — G. Wranglén, An introduction to corrosion and protection of metals. Institut för Metallskyd, Stockholm 1972.

I. Esih

KOSITAR, kalaj (stannum, Sn), hemijski element s atomskim brojem 50 i relativnom atomskom masom 118,69. Nalazi se u IVB grupi periodnog sistema elemenata između indijuma i antimona. Prirodni kalaj čine deset izotopa: Sn^{112} (1,0%); Sn^{114} (0,65%); Sn^{115} (0,35%); Sn^{116} (14,2%); Sn^{117} (7,6%); Sn^{118} (23,9%); Sn^{119} (8,6%); Sn^{120} (32,9%); Sn^{122} (4,8%) i Sn^{124} (6,0%). Elektronska konfiguracija spoljne ljuske atoma kalaja jest $5s^2 5p^2$ (uz popunjene $4d$ orbitale). Energija njegove jonizacije prema shemi: $\text{Sn}^0 \rightarrow \text{Sn}^+ \rightarrow \text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{3+} \rightarrow \text{Sn}^{4+} \rightarrow \text{Sn}^{5+}$ karakteriše se sledećim vrednostima: $1,27 \cdot 10^{-18} \text{J}$, $2,34 \cdot 10^{-18} \text{J}$, $4,88 \cdot 10^{-18} \text{J}$, $6,30 \cdot 10^{-18} \text{J}$, $1,29 \cdot 10^{-17} \text{J}$ (7,3 eV, 14,6 eV, 30,5 eV, 39,4 eV, 80,7 eV). Presek zahvata toplotnih neutrona kalajevog atoma iznosi $0,6 \cdot 10^{-28} \text{m}^2$ (0,6 barna).

Kalaj je bio poznat još u preistorijsko doba. Smatra se da on potiče iz Azije (Kine). Najstariji predmeti od bronzе (legure kalaja i bakra) nađeni su u iskopinama grada Ura u Mesopotamiji i pripadaju kasnijem bronzanom dobu (≈3500 — ≈3200). Bronza je iz Azije preko Egipta preneta u Evropu. U preistorijsko (bronzano) doba bronza je služila za izradu oružja, šitova i ukrasnih predmeta. Čist metalni kalaj imao je tada ograničenu primenu i služio je za izradu ukrasa i posuda. Početak industrijske proizvodnje i primene kalaja datira od druge polovine XIV veka, kada se on masovno upotrebljava za izradu posuda. U XVI veku počinje primena kalaja za izradu belog lima.

Ime kositar dobio je prema reči *kastira*, koja je sanskrtskog porekla.

Prosečni sadržaj kalaja u Zemljinoj kori iznosi $6 \cdot 10^{-4} \%$. Kalaj se u prirodi ne javlja u elementarnom stanju. Poznato je 16 minerala kalaja, koji predstavljaju okside, sulfide i silikate kalaja. Za industriju je važan samo kasiserit (SnO_2) i u ograničenom stepenu stanim ($\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{FeS} \cdot \text{SnS}_2$). Najvažnija nalazišta kalajnih ruda u svetu nalaze se u Maleziji, Burmi, Vijetnamu, Nigeriji, Kongu, Boliviji i Indoneziji. U Jugoslaviji su vršene geološke istrage i nađeno je više pojava kalaja od kojih nijedna nema veći industrijski značaj.

Kalaj i njegove mnogobrojne legure veoma su važne u industriji i savremenom životu uopšte. On spada u grupu visokovrednih i deficitarnih metala, pa se zbog toga čine napori da se on zameni jeftinijim metalima ili drugim materijalima

svuda gde je to moguće. Danas se kalaj najmasovnije troši za proizvodnju belog lima za industriju konzervi i za izradu mnogobrojnih legura na bazi kalaja ili na bazi drugih metala u kojima je kalaj neophodna legirajuća komponenta. Od legura najviše vrede: bronza, legure za lemljenje, legure za ležanje, tipografske legure itd. Zbog svoje deficitarnosti kalaj se danas, pored preradom primarnih sirovina, dobija u znatnoj meri i iz sekundarnih sirovina — već upotrebljenog belog lima i kalajevih legura.

ELEMENTARNI KALAJ

Kalaj je metal srebrnastobebe boje sa slabo sivkastom nijansom, svetliji je od srebra i cinka. Najtanje folije u propuštenom svetlu mrke su boje. Metal se dobro polira i poseduje visoku refleksionu sposobnost. Površina metala pokrivena je slojem oksida kojemu debljina zavisi od temperature livenja. Male količine primesa (olova, antimona, arsena) smanjuju refleksiju površine kalaja.

Kalaj je polimorfni metal. Ima dve postojane alotropske modifikacije: alfa-kalaj (sivi kalaj) s kubnom rešetkom, tipa almaza, te beta-kalaj, obični beli metal tetragonalne strukture. Postoji verovatno i treća, gama-modifikacija, rombičnog sistema, koju još i danas niz istraživača osporava. Ipak, znatna promena osobina beta-kalaja, naročito temperaturne provodljivosti pri temperaturi od $+161^\circ\text{C}$ do tačke topljenja, daju osnove za postojanje alotropske gama-modifikacije kalaja. Prelaz beta-modifikacije u alfa-modifikaciju kalaja odvija se uz znatno smanjenje gustine (gustina beta-modifikacije jest 7,2984, a alfa-modifikacije $5,8466 \text{ g cm}^{-3}$), što prouzrokuje raspadanje kompaktnog metala u sivi prah. Do te pojave dolazi pri hlađenju metala i najveća je brzina preobražaja iz beta-modifikacije u alfa-modifikaciju pri temperaturi od -33°C . Znatno se ubrzava u prisustvu klica alfa-kalaja, pa se jednom započeti preobražaj teško zaustavlja. Zbog toga se ta pojava naziva *kalajna kuga*. Da bi se sprečio prelaz kalaja u sivu modifikaciju, odlivci i polufabrikati metala čuvaju se pri temperaturama višim od $+10^\circ\text{C}$. Nepoželjan je i transport kalaja u zimskim mesecima u prevoznim sredstvima bez grejanja. Prah sivog kalaja lako se pretapa pod slojem kolofonijuma uz minimalne gubitke na metalu od 0,3–0,5%.

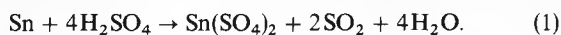
Pri savijanju kalajnih štapića proizvodi se karakterističan zvuk, koji verovatno potiče od obrazovanja kristala blizanaca. Temperatura topljenja kalaja pri atmosferskom pritisku iznosi $231,9^\circ\text{C}$. Pri povišenom pritisku temperatura topljenja raste za $0,0022$ do $0,0031^\circ\text{C}$ za svaku atmosferu. Tačka ključanja kalaja jest 2270°C , latentna toplota topljenja $7,15 \text{ kJ mol}^{-1}$ a toplotna provodljivost pri 20°C iznosi $0,65 \text{ J cm}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Koeficijent linearnog širenja polikristalnog belog kalaja jest $2,3 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ($20 \dots 100^\circ\text{C}$), električna otpornost kalaja (čistoće 99,9885% Sn) iznosi $11,5 \cdot 10^{-6} \Omega \text{ cm}$ pri 20°C , a temperaturni je koeficijent električnog otpora $0,00440 \text{ K}^{-1}$ ($0 \dots 100^\circ\text{C}$). Sivi kalaj pripada grupi poluprovodnika s visokim zapreminskim otporom. Jedna je od veoma važnih fizičkih osobina kalaja mali površinski napon u rastopljenom stanju, koji omogućuje obrazovanje veoma tankih prevlaka kalaja na drugim metalima, na čemu se i zasniva njegova primena za toplu kalajisanje limova (izrada belog lima, pored galvanske prevlake).

Kalaj je veoma mek i plastičan metal. Njegove osobine zavise od čistoće, stanja termičke obrade i temperature. Za metal standardne čistoće srednje vrednosti najvažnijih mehaničkih osobina kalaja jesu: modul elastičnosti $40,7 \cdot 10^3 \text{ N/mm}^2$; granica čvrstoće $18,6 \dots 20,6 \text{ N/mm}^2$ za liveni i $16,7 \text{ N/mm}^2$ za žareni metal; relativno je izduženje livenog metala $45 \dots 60\%$, a žarenog $80 \dots 90\%$. Tvrdća prema Brinellu iznosi $48 \dots 51 \text{ N/mm}^2$ za liveni i $41,2 \dots 44,1 \text{ N/mm}^2$ za žareni kalaj. Po kovkosti kalaj je iza zlata, srebra i bakra. Kalaj se veoma lako valja u tanke folije (staniole). Plastičnost kalaja se povećava do temperature od 160°C (do prelaska u gama-fazu), a zatim metal postaje veoma kr. Rekristalizacija deformisanog kalaja počinje već pri sobnoj temperaturi. Nečistoće povišavaju temperaturu početka rekristalizacije kalaja.

U rastopljenom stanju kalaj poseduje visoku rastvorljivost za mnoge metale. S nizom se metala legira, dajući veoma važne legure za tehničku primenu. Posebno značenje imaju njegove legure s bakrom, olovom, hromom, niklom, kobaltom, srebrom, antimonom, aluminijumom i magnezijumom.

Kalaj obrazuje dvovalentna i četvorovalentna jedinjenja. Na vazduhu je kalaj postojan zahvaljujući obrazovanju čvrste, tanke oksidne opne na površini metala. Polako se oksidiše tek na temperaturama višim od 150 °C uz obrazovanje oksida dvovalentnog i četvorovalentnog kalaja (SnO i SnO₂). Halogeni elementi, naročito fluor i hlor, reaguju s kalajem sporo na sobnoj temperaturi, veoma brzo pri zagrevanju uz obrazovanje halogenida tipa SnX₂ i SnX₄ (gde je X atom halogenog elementa). Sumpor, vodonik-sulfid i sumpor-dioksid reaguju s kalajem uz obrazovanje sulfida. S ugljenikom, azotom, silicijumom i vodonikom kalaj direktno ne reaguje, mada se sintetičkim putem mogu dobiti hidridi, nitridi i amidi kalaja.

Standardni elektroodni potencijal kalaja u kiselim rastvorima iznosi -0,136 V. Prenapetost vodonika na kalaju je dovoljno visoka, pa se kalaj veoma sporo rastvara u razblaženim neorganskim kiselinama, dok s većinom organskih kiselina praktično ne reaguje. Razblaženu azotnu kiselinu kalaj polako redukuje do amonijaka, prelazeći u rastvor u obliku dvovalentnih jona. Koncentrovana azotna kiselina redukuje se kalajem do azot-monoksida i azot-dioksida. Vrelu koncentrovanu sumpornu kiselinu redukuje do sumpor-dioksida prelazeći u rastvor prema reakciji:



U tzv. *carskoj vodi* (smeša HCl i HNO₃ u odnosu 3:1) kalaj se rastvara prelazeći u kalaj-tetrahlorid. U alkalijama kalaj se veoma polako rastvara uz izdvajanje vodonika i obrazovanje stanita, a u prisutnosti oksidansa uz obrazovanje stanata. Staniti i stanati alkalnih metala su soli lako rastvorne u vodi.

Sirovine za dobijanje elementarnog kalaja

Kalaj je u svojim rudama prisutan najčešće u koncentraciji 0,01...0,7%, a ređe se pojavljuje u koncentracijama i do 3%. Ležišta kalajnih ruda prema uslovima zaleganja i svojoj genezi mogu biti primarna i sekundarna, od kojih druga imaju veći industrijski značaj. Primarna ležišta čine tri formacije; ležišta pegmatitne formacije, kvarcno-kasiteritna i sulfidno-kasiteritna ležišta. Ležišta pegmatitne formacije imaju veoma neravnomerna orudnjenja. Srednji sadržaj kalaja u rudnom telu takva tipa obično je <0,1%. Kvarcno-kasiteritna ležišta veoma su rasprostranjena. Osim kvarca i kasiterita (sadržaj kalaja varira od 0,3...1%), u tim su ležištima često prisutni i minerali volframit i šelit, a u manjoj meri arsenopirit, pirit i dr. U sulfidno-kasiteritnim ležištima kasiterit je asociiran s piritom, pirhotinom, sfaleritom, halkopiritom i drugim sulfidnim mineralima. Sekundarna ležišta kalaja mogu se prema načinu postanka bliže kategorisati kao aluvijalna, eluvijalna, deluvijalna i pribrežna (morska i jezerska). Najveći industrijski značaj imaju aluvijalno-deluvijalna ležišta (iz njih se danas dobija oko 70% čitave produkcije kalaja), mada su i ona obično siromašnija kalajem od primarnih ležišta.

Od kalajnih ruda, koje se gotovo redovno pre metalurške pripreme obogaćuju, proizvode se koncentracije sa 30...60% kalaja. Za obogaćivanje kalajnih ruda najšire su primenjene gravitacione metode, budući da minerali kalaja imaju izrazito veću specifičnu težinu od jalovine. Za obogaćivanje su naročito pogodni razni aluvijalni nanosi, čija je rudarska eksploatacija i usitnjavanje pre koncentrisanja relativno jednostavno i jeftino. Ako su u rudama prisutni magnetit, volframit i drugi magnetni minerali, za njihovo odvajanje od kasiterita primenjuje se i magnetna separacija. Za obogaćivanje sulfidno-kasiteritnih ruda primenjuje se i flotacijska i flotacijsko-gravitacijska koncentracija radi odvajanja pojedinih sulfidnih minerala od kasiterita. Step en izvlačenja kalaja iz ruda u koncentrate zavisi od njegova sadržaja u rudi i krupnoće zrna kalajnih minerala i iznosi oko 50...60% za sitno srasle kalajne minerale i 70...85% za grubo srasle kalajne minerale pri obogaćivanju srednje siromašnih kalajnih ruda. Kad se obogaćuju čiste kalajne rude,

dobijaju se kvarcno-kasiteritni koncentracije (25...45% Sn, 15...30% SiO₂, 3...7% Al₂O₃ i neznatni sadržaj drugih komponenta) ili bogati kasiteritni koncentracije (62...71% Sn, 2...10% Fe i tragovi drugih primesa). Ako se pak obogaćuju polimetalne kalajne rude, mogu da se dobiju kalajno-volframitni, kalajno-šelitni, kalajno-arsenovi, olovno-kalajni, olovno-cinkovo-kalajni i drugi koncentracije.

Proizvodni postupci

Za dobijanje kalaja iz njegovih koncentrata primenjuju se gotovo isključivo pirometalurški procesi i operacije. Od hidrometalurških postupaka pokatkad se samo primenjuje luženje u fazi pripreme koncentrata pre topljenja radi odstranjenja pojedinih pratećih komponenta iz koncentrata. Osnovni je pirometalurški proces pri dobijanju kalaja redukciono topljenje koncentrata u smeši s ugljem i topiteljima, čime se dobija sirovi kalaj i šljaka. U tu svrhu mnogo se upotrebljavaju plamene i elektropeći, a u specijalnim i ređim slučajevima i šahtne (jamske) peći. Osnovna teškoća pri redukcionom topljenju kalajnih koncentrata predstavlja odvajanje kalaja od železa i drugih pratećih primesa. Pri topljenju treba obezbediti takve uslove da se oksid kalaja redukuje do metala, a ferioksid u ferooksid, koji se prevodi u šljaku. Afinitet kiseonika prema kalaju manji je nego prema železu, no ipak se pri temperaturama koje su potrebne za topljenje šljake jedan deo železa redukuje do metala pa prelazi u sirovi kalaj onečišćujući ga. Bakar, arsen, antimon, olovo i bizmut imaju manji afinitet prema kiseoniku nego kalaj, pa pri redukcionom topljenju kalajevih koncentrata prelaze kao metali u sirovi kalaj. U procesu rafinacije sirovog kalaja od železa i drugih metalnih primesa nastaju znatne količine raznih kalajem bogatih međuprodukata i otpadnih produkata, čime se osetno smanjuje iskorišćenje metala i poskupljuje proizvodnja. Za sprečavanje redukcije železa topljenje kalajevih koncentrata izvodi se u umereno redukcionoj atmosferi, koja ne obezbeđuje potpunu redukciju kalajnih oksida. Tako se, međutim, dobijaju i šljake bogate kalajem, pa se moraju naknadno preradivati. Zbog toga što se kalaj teško odvaja od železa i drugih primesa pri redukcionom topljenju i rafinaciji kalaja, potrebno je prečišćavanje kalajnih koncentrata pre redukcionog topljenja. Taj proces prethodnog prečišćavanja koncentrata obično je složen iz više tehnoloških operacija, najčešće kombinovanih pirometalurških i hidrometalurških operacija. Tako se, npr., za uklanjanje sumpora i arsena primenjuje oksidaciono prženje, a za prečišćavanje od železa, bizmuta i antimona prženi koncentrat se tretira koncentrovanom sonom kiselinom radi rastvaranja osnovne mase tih metala. Deo primesa ipak ostaje u koncentratu i posle njegove pripreme.

Priprema koncentrata za topljenje. Samo pojedini kalajni koncentracije, dobijeni obogaćivanjem monometalnih sekundarnih ruda ili ruda kvarcno-kasiteritnog tipa, mogu direktno da se redukuju tope. U većini slučajeva koncentracije sadrže tolike količine primesa da se one moraju prethodno ukloniti. Osnovni postupci za odstranjivanje primesa, koji se danas široko industrijski primenjuju, jesu oksidaciono prženje i luženje, a ređe i hlorigujuće prženje i pečenje sa sodom uz naknadno luženje.

Prženje koncentrata. Osnovni zadatak oksidacionog prženja kalajnih koncentrata jest uklanjanje sumpora, arsena i antimona u obliku njihovih lakoisparljivih oksida. Uslovi prženja, od kojih zavisi ponašanje primesa, određeni su mineraloškim sastavom koncentrata. U kalajnim koncentratima koji sadrže arsen, antimon i sumpor, ti su elementi prisutni uglavnom u obliku minerala pirit, pirhotina, arsenopirita, stibnita, frankeita i drugih. Sulfidni minerali, koji ulaze u sastav koncentrata, imaju različite temperature topljenja, a takođe i različite temperature termičke disocijacije. Zato se optimalni uslovi prženja koncentrata, koji omogućuju najpotpunije odstranjenje sumpora, arsena i antimona i prevodjenje železa u rastvoran oblik, obično određuju eksperimentalnim putem. U ostatku prženja kalajnih koncentrata (pržencu) dozvoljeno je prisustvo samo nekoliko desetih delova procenta sumpora (0,2...0,4%), tj. neuporedivo manje nego u produktu prženja cinkovih ili

olovnih sulfidnih koncentrata. Iz sulfidnih koncentrata sumpor se u principu može udaljiti disocijacijom sulfida ili njihovom oksidacijom. Dovoljno brzo i potpuno odstranjenje sumpora ostvaruje se prvenstveno njegovim sagorevanjem kiseonikom iz vazduha. U nekim slučajevima, pri visokom sadržaju sumpora i arsena u koncentratu, primenjuje se i dvostepeno prženje sa usitnjavanjem prženca između prvog i drugog prženja. U pojedinim slučajevima za uklanjanje primesa iz kalajnih koncentrata primenjuje se hlorirajuće prženje. Pri tome se primese prevode u hloride i isparavaju ili se kasnije luženjem rastvaraju. Za prženje kalajnih koncentrata radi odstranjenja sumpora, arsena i antimona i prevođenja železa, bakra, bizmuta i drugih primesa u rastvoran oblik, najčešće služe obrtne ili višetažne peći.

Luženje prženca. Osnovne nečistoće koje treba luženjem ukloniti iz produkata prženja kalajnih koncentrata jesu železo, bakar, bizmut, zaostali deo antimona i arsena, a zatim i druge primese — komponente jalovine — kalcijum, aluminijum i druge. Luženje se izvodi hlorovodoničnom kiselinom (koncentracije 20...28% HCl) u autoklavima (cilindrični čelični autoklavi s mehaničkim mešalicama, obloženi kiselo otpornom oblogom), pri temperaturi oko 120 °C i pritisku ~0,2 MPa (2at). Potrošnja je sone kiseline oko 50% iznad stehiometrijski potrebne količine. Pri opisanim uslovima iz prženca se uklanja i prevodi u rastvor 80...90% železa, više od 90% nakon prženja zaostalog arsena i antimona, oko 95% bizmuta, 90% bakra, 90% kalcijum-oksida, a pri tome se gubi vrlo mali deo (<0,3%) kalaja. Rastvor od luženja se filtrira, a ostatak ispira vodom, suši i priprema za topljenje.

Topljenje kalajnih koncentrata. Približan sastav prženjem i luženjem prečišćenih kalajnih koncentrata najčešće je sledeći: 50...72% Sn, oko 0,1% Sb, 0,1...0,5% Pb, 0,08...0,2% Cu, 0,002...0,1% Bi, 0,5...0,6% S + As, 10...30% SiO₂, 2...5% FeO, 0,5...3% CaO i 0,1...5% Al₂O₃. Takvi se koncentratu redukcijom tope radi proizvodnje sirovog kalaja. Redukcija čistog kalaj-dioksida do metala je jednostavan proces. Kao sredstvo za redukciju služi ugalj, koji ne reagira direktno s kalaj-dioksidom, već se redukcija odvija prema reakciji:



Međutim, redukcijom topljenje kalaja iz njegovih koncentrata, pa i kada su prethodno prečišćeni od osnovne mase pratećih primesa, jest složen metalurški problem. Osnovnu teškoću predstavlja zahtev da se istovremeno sav kalaj iz oksida redukuje i prevede u metal, a pri tome ferooksid zadrži neizredukovani i kao takav veže za silicijum-dioksid i prevede u šljaku u obliku silikata. Tako obrazovana silikatna šljaka ima, međutim, osobinu da dobro rastvara neizredukovani deo kalajnih oksida, uzrokujući time znatne gubitke na metalu. U poređenju s oksidima drugih metala (osim železa) koji su prisutni u kalajnim koncentratima kao pratioci, kalajni oksid se najteže redukuje, tako da pri redukcijom topljenju koncentrata svi oni prelaze u sirovi metal. Temperatura početka redukcije kalaj-dioksida iznosi 400...600 °C, već prema krupnoći čestica i parcijalnom pritisku ugljen-monoksida, a redukcija se odvija dovoljnom brzinom pri 850...900 °C. Na višim temperaturama brzina redukcije je još veća. U uslovima dovoljno brze i potpune redukcije kalaj-dioksida do metala, redukuju se i viši železni oksidi do ferooksida, dok je za dalju redukciju železa do metala potreban viši sadržaj ugljen-monoksida u smeši ugljen-monoksida i ugljen-dioksida, koja postoji u gasnoj atmosferi za vreme redukcije. U tome se i sastoji osetljivost redukcije kalajnih koncentrata, tj. da se temperaturnim režimom i sastavom gasne atmosfere u peći omogućiti što potpunija redukcija kalaj-dioksida do metala, a viših železnih oksida samo do ferooksida.

Redukcijom topljenje kalajnih koncentrata u industrijskoj praksi izvodi se u dva stepena. U prvom, održava se temperatura na 900...1100 °C sve dok se ne izvrši redukcija osnovne mase kasiterita do metala, a u drugom, temperatura se podiže na 1300 °C radi okončanja redukcije kalaj-oksida i obrazovanja i topljenja šljake od komponentata jalovine i unetih topila. Kao produkti redukcijom topljenja dobijaju se sirovi kalaj,

železonošni šliker (koji se obrazuje kao skrama na površini sirovog kalaja pri njegovu zahlađenju), šljaka i prašina (nastala prečišćavanjem gasova iz peći). U metalurgiji se danas pretežno upotrebljavaju dve vrste agregata za redukciono topljenje kalajnih koncentrata: plamene peći i elektropeći. Sasvim retko se još upotrebljavaju i šahtne peći. Na izbor vrste peći utiče više faktora, mada je sastav koncentrata najvažniji. Kada koncentrat sadrži više od 2,5% Fe, preporučuje se topljenje u plamenim pećima, jer se u njima može lakše regulisati sastav gasne faze i tako sprečiti redukcija železo-oksida (FeO) do metala, što je u elektropećima teže ostvarljivo. Kada koncentrat sadrži manje od 2% FeO, topljenje se izvodi u elektropećima. U velikim topionicama kalaja, koje prerađuju različite koncentrate, podižu se oba tipa peći. Šahtne (jamske) peći nekada su se primenjivale za preradu kalajem bogatih ruda, a danas se upotrebljavaju samo još u nekim topionicama za preradu šljaka bogatih kalajem i za preradu drugih komadastih međuprodukata.

Topljenje u plamenim pećima je najšire rasprostranjeni postupak za proizvodnju kalaja. U plamenim pećima mogu se redukujuće topiti sitnozrni koncentrat, može se koristiti bilo koja vrsta goriva (čvrsto, tečno, gasovito), dobijaju se šljake dovoljno siromašne kalajem, s gasovima se ne odnosi velika količina prašine, a sastav gasne faze relativno se lako reguliše, čime se uspešno utiče na kvalitet sirovog metala dobijenog topljenjem. U plamenu peć šaržira se koncentrat, koji je prethodno dobro izmešan s reducentom i topilima. Šarža se u peći postepeno zagreva do 900 °C i na toj temperaturi održava dovoljno dugo da se izvrši redukcija kalaj-oksida. Zatim se temperatura podiže na 1300...1400 °C radi potpunog topljenja šarže i dobrog raslojavanja metala od šljake. Šarža probavi u peći 8...12 časova. Kada se kao reducent i gorivo upotrebljava ugalj, njegova potrošnja zavisi prvenstveno od sastava koncentrata i kvaliteta i vrste uglja, a iznosi 20...35% od težine šarže. Ako je gorivo mazut, potrošnja mu iznosi 200...250 kg/t šarže. Raspodela kalaja na produkte topljenja jest sledeća: u sirovi kalaj odlazi 70...90% ukupnog kalaja, u šljaku 4...12%, a u topioničku prašinu 10...18% kalaja. Raspodela zavisi prvenstveno od sastava šarže, a zatim i od uslova kako se vodi topljenje. Apsolutni sadržaj kalaja u koncentratu od najveće je važnosti za stepen iskorišćenja metala, odnosno njegovo prelaženje u sirovi kalaj. Tako, npr., ako koncentrat sadrži 65...75% Sn, pri normalnom radu peći iskorišćenje kalaja u sirovom metalu iznosi 85...90%. Za koncentrat sa 50...65% Sn iskorišćenje je 73...84%, a pri preradi veoma siromašnih koncentrata (20...50% Sn) iskorišćenje opada na 40...70%. Hemijski sastav šljake plamenih peći približno je sledeći: 4...12% Sn, 22...30% SiO₂, 12...14% Al₂O₃, 14...15% CaO, 17...22% FeO, oko 0,2% As i oko 0,3% S. Gasovi plamenih peći imaju 10...30 g/m³ prašine, koja sadrži 50...60% Sn, 1,5...2% SiO₂, 3...5% Al₂O₃, 0,4...1% CaO, 0,3...0,6% Fe₂O₃ i 0,7...0,9% S. Prašina se ponovo vraća natrag na topljenje u plamenu peć. Sirovi kalaj dobijen redukcijom topljenjem u plamenoj peći prečišćenih kalajnih koncentrata ima sledeći sastav: 97...98,5% Sn, oko 0,3% Pb, 1,5% Fe, 0,30% As, 0,20% Cu, 0,1% Sb, 0,05% S i 0,01% Bi. Automatsko upravljanje radom plamene peći omogućuje automatsko održavanje željene temperature u zoni topljenja, automatsko dodavanje goriva i regulaciju potrebne količine vazduha za njegovo sagorevanje, dodatak sekundarnog vazduha, održavanje konstantne promaje u peći itd. Jedan od veoma značajnih parametara rada plamene peći jeste tzv. *proplav*, količina šarže koja se redukujuće topi na 1 m² površine peći dnevno. Proplav iznosi 0,5...1,8 t/m² na dan, a zavisi od sastava šarže, načina njenog šaržiranja, vrste goriva i načina vođenja topljenja.

Topljenje u elektropećima takođe je široko primenjeno u metalurgiji kalaja, jer ima određene prednosti: mogućnost ostvarenja veoma visokih temperatura, što je neophodno pri topljenju teškotopljivih šarži; pri topljenju se razvija znatno manja količina gasova nego pri radu plamenih peći, pa nastaje i mnogo manje prašine; u elektropećima moguće je dobiti siromašne šljake sa sadržajem kalaja 0,3% i manje; pos-

tiže se znatno veći proplav nego u plamenim pećima (2,5...3t/m² na dan). Osnovni nedostatak elektropeći za proizvodnju kalaja leži u veoma visokoj potrošnji električne energije, koja povećava troškove proizvodnje metala. Za redukciju 1t koncentrata troši se 3,2...3,6 · 10⁹J (900...1000kWh). Usled visokih temperatura i veoma redukcione atmosfere u elektropeći sve primese iz koncentrata redukuju se zajedno s kalaj-oksidiom (uključujući i okside železa), tako da se tim postupkom mogu da prerađuju samo koncentri s ograničenim sadržajem železa (<2...2,5%). U šaržu za topljenje u elektropeći dodaje se 16...18% usitnjenog koksa i oko 7% kreča od težine koncentrata. Topljenje se vodi na početku pri 900...1100°C, a kasnije se temperatura povećava na 1400...1500°C. Kada se u elektropećima tope bogati kalajni koncentri sa ~70% Sn i do 2% Fe, dobija se sirovi kalaj sa 99% Sn i 0,5...0,6% Fe, a otpadna šljaka ima sastav: 38...42% SiO₂, 25...30% CaO, 12...14% Al₂O₃, 1,5...4% FeO, 1...2,5% MgO i 0,3...2,5% Sn. Otpadna šljaka dobija se preradom primarne šljake koja može da sadrži i 25...30% Sn. Zato se primarna šljaka uz dodatak kreča (oko 20%) i uglja naknadno redukujuće topi i iz nje izvlači kalaj, tako da ukupno iskorišćenje na kalaju pri redukcijom topljenju iznosi više od 90%. Sirovi kalaj ispušta se iz peći u prijemni kotao, u kome se postepeno hladi do 370°C radi izdvajanja (u govornom jeziku: zajgerovanja) dela nerastvorenog železa, a zatim podvrgava rafinaciji.

Pri topljenju bogatih kalajnih koncentrata (70...72% Sn) u elektropeći troši se po jednoj toni dobijenog metala oko 2600kWh električne energije, oko 300kg drvenog uglja i 13kg elektroda. U industrijskoj praksi metalurgije kalaja upotrebljavaju se peći snage 400...1400kVA.

Topljenje u šahtnim (jamskim) pećima danas se iskorištava gotovo samo za preradu bogatih šljaka i drugih komadastih međuprodukata koji sadrže kalaja. Osnovni je nedostatak rada s tim pećima što se može preraditi samo komadasta sirovina, dok su kalajni koncentri redovno sitnozrni. Drugi je nedostatak veoma redukciona atmosfera, u kojoj se redukuju svi metalni oksidi iz šarže, pa se dobija veoma zaprljan sirovi metal. Ako se proces vodi tako da se manja količina oksida železa redukuje, tada zaostaje deo neizredukovano kalaja i prelazi u šljaku, pa je iskorišćenje na metalu nisko. Iz peći se dobijaju i relativno velike količine prašine, koja nastaje kao rezultat jakog strujanja gasova kroz stub šarže u peći. Topljenje u šahtnim pećima omogućuje, međutim, uspešnu preradu kalajem bogatih šljaka, koje se dobijaju pri preradi bogatih kalajnih koncentrata u elektropećima, povećavajući time ukupno iskorišćenje na metalu. Pored šljake ili drugog komadastog materijala bogatog kalajem, šaržu za šahtnu peć čine koks kao gorivo i reducent u količini 20...25%, te krečnjak kao topilo u količini 6...8%. Topljenjem se dobija sirovi metal sastava: 95...97% Sn, 1,5...2% Fe, oko 0,5% Pb, 1,5% Cu, 0,25% As, 0,1% Sb i 0,3% S.

Rafinacija

Sirovi kalaj, dobijen postupcima redukcijom topljenja kalajnih koncentrata, sadrži niz primesa te se podvrgava rafinaciji. Osnovne primese sirovog kalaja jesu: Fe do 3%, Bi do 0,1%, As do 0,4%, S do 0,1%, Cu do 0,5%, Pb do 2% i Sb do 0,3%. Rafinacijom dobija se kalaj čistoće 98,0...99,9%, već prema zahtevanoj čistoći, sadržaju primesa u sirovom kalaju i mogućnosti primenjenog postupka rafinacije. Tehničkim normama definisan je sadržaj primesa u blokovima rafinisanog kalaja svih kvaliteta. Postupci rafinisanja kalaja mogu biti pirometalurški i elektrolitički. Danas se u industriji mnogo upotrebljavaju pirometalurški postupci.

Pirometalurška rafinacija kalaja sastoji se od više faza. Prva faza je izdvajanje (zajgerovanje) ili selektivno topljenje. Efekt rafinacije u toj fazi zasniva se na lakoj topljivosti kalaja i relativno slaboj topljivosti primesa teškotopivih metala na temperaturama bliskim tački topljenja kalaja (232°C). Kalaj se topi postepeno u plamenim pećima s kosim podom, dok primese teškotopivih metala (železo, nikal, kobalt), koje s kalajem ne obrazuju lakotopive, eutektikume, ostaju u čvrstom

nestopljenom obliku. Deo bakra (>1%) takođe se može ukloniti u toj fazi rafinacije.

Sledeća faza rafinacije je tzv. *polovanje*, koje se izvodi mehaničkim mešanjem rastopljenog kalaja, obično u očeličenom kotlu, ubacivanjem sirovog drveta ili provođenjem vodene pare. Na taj način nastaje intenzivna oksidacija primesa, koje u obliku oksida isplivavaju na površinu rastopljenog metala. U okside prelaze i uklanjanju se primese čiji je afinitet prema kiseoniku veći nego kalaja (železo, antimon, arsen, olovo), ali i uz znatnu oksidaciju kalaja. Oksidna pena se sa površine skida i ponovo vraća na preradu s bogatim šljakama. Zaostalo železo i bakar mogu se pored polovanja ukloniti i dodatkom sumpora i uglja. Sumpor i uglj se dodaju u odgovarajućoj količini u nekoliko porcija pri određenom temperaturnom režimu i uz intenzivno mehaničko mešanje. Sumpor reaguje s kalajem obrazujući sulfid, koji dalje reaguje s prisutnim železom i bakrom obrazujući njihove sulfide. Oni u obliku čvrstih sulfida (šlikera) isplivavaju na površinu tečnog metala i s nje se uklanjaju perforiranim kašikama. Pošto je prethodnim fazama rafinacije uklonjena osnovna masa železa, u rastopljeni kalaj dodaje se aluminijum radi uklanjanja arsena, antimona i zaostalog železa. Te primese obrazuju s aluminijumom jedinjenja praktično nerastvorna u kalaju — arsenate, antimonate i ferite aluminijuma. Aluminijum zaostao u kalaju uklanja se dodatkom amonijum-hlorida. Uklanjanje olova iz kalaja predstavlja najdužu operaciju. Izvodi se ponovnim dodatkom aluminijumove legure i sniženjem temperature rastopljenog kalaja do 250°C. Potpunije uklanjanje olova (do 0,04%) postiže se obradom rastopa kalaj-hloridom (SnCl₂) ili gasovitim hlorom, koji reaguje sa olovom dajući čvrst olovo-hlorid. Bizmut se, slično kao i pri rafinaciji olova, uklanja dodatkom metalnog kalcijuma i magnezijuma, sa kojima obrazuje teškotopiva jedinjenja, koja u obliku pene isplivavaju na površinu rastopljenog kalaja.

Trajanje pirometalurške rafinacije kalaja zavisi od čistoće sirovog kalaja i iznosi 25...40 časova. U međuprodukte rafinacije prelazi i do 13% kalaja, pa je prerada tih međuprodukata radi izvlačenja kalaja sastavni dio pirometalurške rafinacije kalaja.

Elektrolitička rafinacija kalaja pripada novijim postupcima, koji omogućuju dobijanje čistijeg, elektrolitičkog kalaja, ali su zbog visoke potrošnje električne energije u poređenju s pirometalurškim postupcima skuplji. U industriji se primenjuju elektrolizeri sa baznim i kiselim rastvorima. Kao bazni elektrolit upotrebljava se natrijum-sulfid (Na₂S), koji sadrži i natrijum-tiosulfat. U tim rastvorima većina primesa obrazuje nerastvorne sulfide, pa je rafinacija, tj. odvajanje kalaja od železa, olova, bizmuta i bakra, kao osnovnih primesa sirovog kalaja, veoma efikasna. Osnovni nedostatak sulfidnih rastvora jest mogućnost rada samo s malim gustinama struje (200A/m²), te velika potrošnja pare za zagrevanje elektrolita na temperaturu 80...90°C. Nastojanja da se smanji potrošak električne energije (poveća iskorišćenje struje pri elektrolizi) uslovlili su razvoj elektrolize sa kiselim elektrolitom. Kao elektrolit upotrebljava se sumporna kiselina uz dodatak krezo-sulfonske, fenolsulfonske ili silikofluorovodonične kiseline. Rafinacijom se dobija metal čistoće 99,9%...99,98% Sn, uz iskorišćenje struje od 93...96% i potrošnju električne energije od 270kWh/t kalaja. Prednosti elektrolitičke rafinacije kalaja u poređenju s pirometalurškom rafinacijom jesu: dobija se čistiji metal; pri elektrolizi prelazi u mulj samo 6% kalaja; u mulju od elektrolize koncentrišu se metali primesa, pa se mogu lako dobiti vredni metali kao što su plemeniti i rasejani retki metali. Nedostatak elektrolitičke rafinacije je u tome što je još uvek skuplja od pirometalurške.

Dobijanje kalaja iz upotrebljenih kalajnih proizvoda

Upotrebljeni, otpadni kalajni proizvodi, tzv. sekundarne sirovine, jesu važan izvor za dobijanje kalaja, kao veoma vrednog i u svetu deficitarnog metala. Oko 1/4 od ukupne svetske proizvodnje kalaja dobija se iz sekundarnih sirovina, u koje se ubrajaju raznovrsne i mnogobrojne legure na bazi kalaja i beli lim. Tehnološke sheme za ponovo dobijanje ka-

laja (regeneraciju) iz njegovih sekundarnih sirovina veoma su raznovrsne i zavise od vrste sirovina, apsolutnog sadržaja kalaja u njima i sadržaja i vrste drugih komponenata sirovina (legura). U osnovi se svi postupci mogu svrstati na one kojima se dobija kalaj iz legura i one koji se odnose na ponovo dobijanje kalaja iz belog lima.

Otpaci kalajnih legura (bronz, mesinga, legura za ležajeve itd.) u obliku strugotina, limova ili kompaktnih komada koje se nakon pripreme (sortiranja, odmaščivanja, pakovanja) u plamenim pećima ili elektropećima. Topljenje se izvodi pri 1250-1350°C u oksidacionoj atmosferi (radi sagorevanja aluminijuma kao primese) uz dodatak oko 5% topila. Kao topilo se obično upotrebljava granulirana šljaka (65%), soda (20%) i sumpor (15%). Specifična potrošnja goriva iznosi 15-20% od težine odlivaka. Na taj se način ponovo dobijaju vredne kalajne legure određenog sastava, koji se podešava i kontroliše u toku topljenja i rafinacije legura. Sekundarna bronza prerađuje se i hidrometalurškim postupkom, rastvaranjem u azotnoj kiselini uz regeneraciju kiseline oksidacijom. Iz rastvora se prvo izdvaja bakar elektrolizom, a zatim kalaj taloženjem u obliku metakalajne kiseline. Sekundarna bronza može se preraditi i produvanjem u konvertoru pod slojem koksa. Osnovna masa kalaja prelazi u prašinu (oko 76%), u bakru zaostaje oko 4%, a u šljaku prelazi oko 20% Sn. Konvertorska prašina prerađuje se hidrometalurškim postupcima radi izvlačenja kalaja i drugih vrednih metala (bakra, cinka, antimona).

Jedna od najvažnijih sekundarnih sirovina za ponovo dobijanje kalaja jest otpadni beli lim. Otpaci belog lima mogu biti tzv. plemeniti otpaci, koji zaostaju nakon izrade predmeta od belog lima (npr. nakon štancovanja), te neplemeniti otpaci u obliku upotrebljenih predmeta od belog lima (npr. upotrebljene, stare konzerve). Kalaj se iz otpadnog belog lima industrijski dobija prema različitim pirometalurškim ili hidrometalurškim metodama, u koje se ubraja i elektroliza. Pre prerade neplemeniti otpaci kalaja specijalno se pripremaju (udaljšavanje nečistoća, sečenje, pakovanje itd.). Najjednostavniji pirometalurški postupak sastoji se u zagrevanju otpadaka belog lima do temperature nešto više od temperature topljenja kalaja. Površinski se sloj kalaja na limu topi i obično se s lima skida mešanjem s abrazivnim sredstvima. Taj metod može biti rentabilan ako se na limovima nalaze deblji slojevi kalaja, koji su dobijeni toplim kalajisanjem. U industriji se primenjuje i postupak hlorovanja. Sastoji se u obradi prethodno pripremljenih (opranih, spakovanih, presovanih) otpadaka belog lima gasovitim hlorom u specijalnim uređajima (hlorinatorima). Hlor reaguje s kalajem obrazujućim na temperaturama hlorovanja tečni kalaj-tetrahlorid, koji nalazi neposrednu primenu u industriji, a može biti i redukovan do metala. Alkalni postupak dobijanja kalaja iz otpadnog belog lima zasniva se na obradi lima rastvorom natrijum-hidroksida u prisustvu oksidanasa (npr. šalitre), pri čemu kalaj s belog lima prelazi u rastvor u obliku stanata. Karbonizacijom dobijenih rastvora taloži se kalaj u obliku oksida, a rastvor se nakon dekarbonizacije vraća ponovo u proces luženja. Iz oksida se metalni kalaj može dobiti redukcionim topljenjem. Češće se, međutim, oksid kalaja direktno upotrebljava u keramičkoj industriji za proizvodnju emajla ili mlečnog stakla.

Najširu industrijsku primenu za ponovo dobijanje kalaja iz otpadnog belog lima ima postupak elektrolize. Elektroliza se izvodi u železnim kadama, u kojima se prethodno pripremljeni otpaci belog lima nalaze u specijalnim železnim korpama, koje predstavljaju anode. Katode su takođe od železa (to mogu biti i zidovi kade). Pri gustini struje 100A/m² i naponu na ćeliji 0,8-1,0V, dobija se na katodi metalni kalaj u obliku sundefera. Dodatkom metanitrobenzojeve kiseline u elektrolit dobijaju se duktilni katodni talozi i pri gustini struje 300A/m².

Potrošnja kalaja u proizvodnji belog lima zadnjih godina opada, jer se sve više primenjuje elektrolitički postupak nanošenja kalajnog sloja. Pri elektrolitičkom kalajisanju srednji sadržaj kalaja zavisi od namene belog lima (debljine pre-

vlake) i iznosi 5-9kg/t lima, dok je specifična potrošnja kalaja pri toplom kalajisanju (potapanju čeličnog lima u rastopljeni kalaj) veća i iznosi prosečno 18-20kg/t lima. I pri sniženom sadržaju kalaja u belom limu njegova se regeneracija isplati, jer se pored kalaja dobija i velika količina železa, koja se kao staro čeljezo može direktno pretapati u Siemens-Martinovim pećima.

Sirovine za ponovo dobijanje kalaja (regeneraciju) mogu biti i različiti metalurški međuprodukti (metalurške prašine, šljake itd.), u kojima se kalaj koncentriše pri preradi sekundarnih legura kalaja. Kako se kalaj javlja i kao pratilac sulfidnih minerala bakra, olova, cinka i drugih obojenih metala, to i metalurški međuprodukti, u kojima se kalaj koncentriše pri dobijanju tih metala, mogu biti važan izvor za dobijanje kalaja.

Upotreba kalaja

Kalaj se upotrebljava veoma široko i raznovrsno u obliku čistog metala, mnogobrojnih legura i jedinjenja. Kalaj se kao čisti metal najšire primenjuje za zaštitu, tj. za izradu belog lima koji se pretežno upotrebljava u prehrambenoj industriji za izradu konzervi. Beli lim je dvostrano kalajisani (galvanskim putem ili toplim postupkom) čelični lim s prevlakom od kalaja. Ako prevlaka pored kalaja sadrži i olovo, dobija se tzv. krovni lim, koji služi za prepokriivanje krovova stambenih i industrijskih građevina. Kalaj u tom limu služi kao vezivo između železa i olova, pa je njegov sadržaj niži nego u belom limu. Zbog visoke cene kalaja, njegove deficitarnosti u svetu i nedovoljne sirovinke baze, čine se napori da se u prehrambenoj industriji za pakovanje i konzerviranje hrane kalaj zameni aluminijumom.

Zbog mogućnosti valjanja u veoma tanke folije, kalaj se ranije upotrebljavao kao materijal za ambalažu, za pakovanje čokolade (staniol), zatim za izradu ukrasa za jelke, izradu tuba itd.

LEGURE KALAJA

Zahvaljujući velikoj rastvorljivosti mnogih metala u tečnom kalaju, obrazovanju hemijskih jedinjenja kalaja s drugim metalima i sposobnosti kalaja da obrazuje čvrste rastvore i eutektikume, poznate su mnoge tehnički važne legure u kojima je kalaj osnovni metal ili veoma važna legumna komponenta. Hemijska jedinjenja kalaja s drugim metalima veoma često imaju visoke tačke topljenja, npr. Zr₃Sn₂ (1985°C), Ti₃Sn (1663°C), Pt₃Sn (oko 1420°C) itd. S nizom lakotopivih teških metala kalaj obrazuje eutektikume, npr. Bi-Sn (43% Sn, tačka topljenja 139°C), Cd-Sn (67,75% Sn, tačka topljenja 177°C), Pb-Sn (61,9% Sn, tačka topljenja 183°C), Tl-Sn (56,6% Sn, tačka topljenja 170°C), Zr-Sn (91% Sn, tačka topljenja 198°C). Delimično nemešanje kalaja s drugim metalima relativno je retko, npr. u sistemima Cr-Sn, Fe-Sn, Se-Sn i dr. Zbog relativno niske mehaničke čvrstoće, legure na bazi kalaja ne upotrebljavaju se kao konstrukcioni materijali. S gledišta tehničke primene najveće značenje imaju sledeće dvokomponentne i višekomponentne legure kalaja: kalaj-olovo, kalaj-olovo-antimon, kalaj-antimon-bakar, bakar-kalaj, srebro-kalaj, bakar-cink-kalaj i druge.

Među kalajnim legurama najveće značenje imaju bronza (legura bakra i kalaja, v. Bakar, TE1, str. 659) i mesing (legura bakra i cinka uz dodatak kalaja, v. Bakar, TE1, str. 658), koje se mnogo i veoma raznovrsno primenjuju u mašinskoj industriji zbog svoje dobre obradljivosti i veoma dobrih mehaničkih i antikorozijskih osobina.

Legure kalaja s olovom poznate su kao *legure za lemljenje*, a otkrivene su još u rimsko doba. Kalaj i olovo grade sistem s ograničenom rastvorljivošću (kalaja u olovu 19,3%, a olova u kalaju 2,6%) i eutektikumom (sadržaj kalaja 64,9%, tačka topljenja 183°C). Te se legure odlikuju niskom tačkom topljenja, malom tvrdoćom (zbog čega se nazivaju mekim legurama) i relativno malom čvrstoćom na kidanje. One dobro kvase površinu niza metala kao što su npr. čeljezo, bakar i njegove legure, nikal, olovo i cink. Zbog toga

se, naročito u mašinogradnji i elektroindustriji, primenjuju za spajanje, lemljenje metalnih delova koji nisu izloženi udarima i vibracijama, od kojih se ne zahteva velika mehanička čvrstoća i koji nisu izloženi visokoj temperaturi. Za povećanje čvrstoće tih legura dodaje se mala količina antimona. U tehničkoj primeni različite legure kalaja za lemljenje sadrže 3...90% kalaja. Lem 90 (broj označava težinski procent kalaja u leguri) topi se pri 220...230°C i zbog velikog sadržaja kalaja ima veliku korozionu otpornost. Upotrebljava se pored čistog kalaja pri izradi posuda za domaćinstvo i u industriji konzervi. Sastav lema 61 približno odgovara eutektičkoj leguri i topi se pri 183°C. Ta se legura odlikuje visokom tečljivošću i primenjuje se kada pri spajanju metalnih delova nije dopušteno zagrevanje, a traži se dobro popunjavanje veoma uskih zazora, npr. u elektrotehnici. Za proizvodnju legura za lemljenje upotrebljava se veoma čist kalaj. Naročito su štetne primese cinka, aluminijuma, bakra, arsena, bizmuta i kadmijuma. S obzirom na visoku cenu i deficitarnost nastoji se da se kalaj u legurama za lemljenje zameni drugim metalima, npr. antimonom i kadmijumom.

Legura kalaja s antimonom i bakrom poznata pod nazivom *beli metal* mnogo se primenjuje za izradu ležišta, jer poseduje izvanredne antifrikcione osobine. Njihova struktura sastoji se iz čvrstog rastvora na bazi kalaja, u kome su ravnomerno raspoređeni kristali jedinjenja po sastavu bliskom SnSb. Čvrsti rastvor služi kao plastična osnova koja obezbeđuje dobro prenošenje plastičnih vibracija pri kretanju osovine, dok tvrdi kristali jedinjenja SnSb predstavljaju komponentu otpornu na trenje. Dvojna legura kalaj-antimon raslojava se pri hlađenju (pojava likvacije). Dodatak bakra sprečava likvaciju, tako da se iz rastopa prvo izdvajaju kristali Cu_2Sn i obrazuju skelet, koji se kasnije pri nižim temperaturama popunjava kristalima SnSb. Najpoznatije antifrikcione legure, babbiti, sadrže 83...89% Sn, 7...12% Sb i 2,5...6,5% Cu. Upotrebljavaju se za izradu ležišta u mašinama s pokretnim delovima, naročito u saobraćajnim vozilima (u automobilskoj industriji, na železnici, u brodogradnji), zatim za izradu kranova, pokretnih klupa itd. Legure s povećanim sadržajem olova (78...83%) i antimona (12...18%) te niskim sadržajem kalaja (do 5%) takođe se upotrebljavaju za izradu ležišta i u mnogim slučajevima zamenjuju babbite. Legure tog tipa upotrebljavaju se i u grafičkoj industriji za izradu slova u štamparijama, za slova pisaca mašina itd.

Legura kalaja s antimonom i bakrom upotrebljava se danas umesto čistog kalaja za izradu posuda i delova mernih instrumenata livenjem pod pritiskom i centrifugalnim livenjem. Ta legura sadrži 64...92% Sn, 5,5...36% Sb, 1...8% Cu, i u nekim slučajevima 5...14% Pb. Od legura tog tipa najpoznatija je tzv. *britanija metal* sa 91% Sn, 7% Sb i 2% Cu, koja se zbog svoje srebrnastoplavičaste boje upotrebljava za proizvodnju skupocenog posuđa (servisi za čaj, kafu, ukrasni predmeti za domaćinstvo itd.).

Legura kalaja s olovom i bizmutom odlikuje se vrlo niskom temperaturom topljenja. Woodova legura sa 12,5% Sn, 25% Pb, 50% Bi i 12,5% Cd topi se pri 67°C i upotrebljava se u uređajima protivpožarne zaštite i u sigurnosnim sistemima eksplozivnih uređaja.

Kalajni amalgami dugo su se vremena upotrebljavali za izradu ogledala. Srebro-kalajne legure sa živom upotrebljavaju se kao amalgami u zubarskoj tehnici.

JEDINJENJA KALAJA

Kalaj gradi mnogo neorganskih i organskih jedinjenja. U svojim jedinjenjima kalaj je dvovalentan (stano-jedinjenja) i četvorovalentan (stani-jedinjenja). Jedinjenja četvorovalentnog kalaja stabilnija su i imaju veće značenje, kako u metaluriji dobijanja kalaja, tako i u tehničkoj primeni.

Neorganska jedinjenja. *Kalaj(IV)-oksid*, kalaj-dioksid, stanioksid, SnO_2 , najrasprostranjeniji je mineral kalaja u prirodi (kasiterit, kalajni kamen). To je beli prah s kristalima tetragonalne strukture, gustine $7,0\text{g/cm}^3$, tačke topljenja oko 2000°C. Stanioksid se sintetički proizvodi žarenjem taloga metakalajne

kiseline, koja se dobija rastvaranjem kalaja u azotnoj kiselini. Industrijski se obično proizvodi oksidacijom kalaja pri visokim temperaturama. Stanioksid pripada grupi oksida koji se teže redukuju ugljen-monoksidom. To je, međutim, upravo redukcija koja se u metalurgiji primenjuje za dobijanje sirovog kalaja iz njegovih koncentrata. Redukcija se odvija preko kalaj-monoksida, koji je nepostojan i redukuje se odmah do metala ako nema mogućnosti da reaguje sa kvarcom. Pri reakciji sa kvarcom obrazuje silikat, tako da pri metalurškom dobijanju kalaja dio kalaj-monoksida prelazi u šljaku i uzrokuje gubitke na metalu. Stanioksid se može redukovati i vodonikom. Redukcija počinje pri 250°C, a odvija se intenzivno pri 750°C, tj. iznad temperature razlaganja stanooksida. Stanioksid reaguje s hlorom tek pri 1000°C obrazujući kalaj-tetrahlorid, $SnCl_4$. Hloridi zemnoalkalnih metala, cinka i železa reaguju sa stanioksidom već pri 800°C uz obrazovanje kalaj-tetrahlorida. Nasuprot više baznom stanooksidu, stanioksid ima izražen kiselinski karakter. U kiselinama se ne rastvara, a na njega ne deluju ni anhidridi kiselina. Rastvori alkalija u hladnom slabo ga rastvaraju. Stapanjem pri 800°C s jakim bazama obrazuje alkalne stanate sastava $Me_2SnO_3 \cdot nH_2O$ ili $Me_2Sn(OH)_6 \cdot mH_2O$, koji su lako rastvorni u vodi. Hidrati stanioksida nazivaju se kalajnim kiselinama, koje postoje u nekoliko oblika: $Sn(OH)_4$ ili $H_2SnO_3 \cdot H_2O$, kalajna kiselina; $H_2Sn_5O_{11} \cdot 9H_2O$, metakalajna kiselina i $H_2Sn_5O_{11} \cdot 11H_2O$, parakalajna kiselina. Kalaj-dioksid upotrebljava se u keramičkoj industriji kao sredstvo za tamnjenje emajla, a u industriji stakla za izradu tzv. mlečnog stakla.

Kalaj(II)-oksid, kalaj-monoksid, stanooksid, SnO , iako se u prirodi ne sreće u slobodnom stanju, u metalurgiji kalaja ima određeno značenje, jer se javlja kao prelazni oblik pri redukciji kalaj-dioksida u kalaj. To je crni prah koji se pri zagrevanju na vazduhu brzo oksidiše do kalaj-dioksida. Struktura mu je tetragonalna, gustina $6,45\text{g/cm}^3$, temperatura topljenja 1040°C, temperatura ključanja 1425°C. Sintetički se dobija rastvaranjem kalaj-dihlorida u vodi, zagrevanjem rastvora i dodatkom sone kiseline do potpunog bistrenja rastvora, a zatim taloženjem hidrata kalaj-monoksida pomoću natrijum-karbonata. Kalaj-monoksid je relativno lakoisparljivo jedinjenje i zapažene pojave isparavanja kalaja pri njegovoj piro-metalurškoj redukciji iz koncentrata mogu se pripisati intermedijarnom obrazovanju tog oksida. Redukcija kalaj-monoksida vodonikom počinje pri 410°C, a ugljen-monoksidom pri 540°C. Kalaj-monoksid ima slabobazni karakter, pa s kiselinama i radikalima kiselina obrazuje soli. U vodenim je rastvorima sone i sumporne kiseline lakorastvoran i obrazuje odgovarajuće soli (hlorid $SnCl_2$ i sulfat $SnSO_4$). U alkalijama se teško rastvara. Hidrat kalaj-monoksida rastvara se u alkalijama uz obrazovanje soli — stanita. Staniti su stabilni samo u rastvorima. Prilikom uparavanja disproporcioniraju se uz obrazovanje stanata i metalnog kalaja.

Kalaj(II)-hlorid, kalaj-dihlorid, stanohlorid, $SnCl_2$, kristalna je so bele boje, ortorombičnog sistema, gustine $3,95\text{g/cm}^3$, temperature topljenja 247°C, temperature ključanja 652°C. Dobija se rastvaranjem kalaja u koncentrovanoj sonej kiselini, a iz rastvora kristališe u obliku belih kristala, $SnCl_2 \cdot 2H_2O$. U vodenim rastvorima kalaj-dihlorid je jak reducent (redukuje plemenite metale i živu iz svojih jedinjenja). Pri dejstvu hlora obrazuje kalaj-tetrahlorid. Brzo se oksidiše kiseonikom iz vazduha, lako se rastvara u organskim rastvaralima, te se primenjuje pri sintezi organskih boja.

Kalaj(IV)-hlorid, kalaj-tetrahlorid, stanihlorid, $SnCl_4$, bezbojna je tečnost, koja se puši na vazduhu usled hidrolize. Gustina mu je $2,23\text{g/cm}^3$, tačka topljenja -33°C , a ključanja $113,9^\circ\text{C}$. Dobro se rastvara u vodi, ali odmah hidrolizuje. Iz rastvora se izdvaja u obliku kristalohidrata, $SnCl_4 \cdot 5H_2O$. Lako se rastvara u nepolarnim organskim rastvaralima. Dobija se dejstvom suvog hlora na tečni kalaj. Taj se postupak primenjuje u industrijskom dobijanju kalaja iz otpadaka belog lima. Kalaj-tetrahlorid upotrebljava se kao rastvaralo za fosfor, sumpor, arsen, jod i dr., a u tekstilnoj industriji kao sredstvo za otežavanje svile.

Ostali halogenidi kalaja. Pored hlorida, reakcijama metalnog kalaja sa fluorom, bromom i jodom dobijaju se halogenidi:



Brom reaguje već pri sobnoj temperaturi, a jod pri blagom zagrevanju. Sa fluorom kalaj reaguje burno pri 100°C uz pojavu plamena. Sva tri halogenida su čvrste supstance; SnF_4 sublimira pri 705°C; SnBr_4 se topi pri 33°C, a ključa pri 203,3°C; SnI_4 se topi pri 144,3°C, a ključa pri 346°C. Ti halogenidi, kao i SnCl_4 , reaguju s halogenidima alkalnih metala obrazujući kompleksne soli tipa $\text{Me}_2(\text{SnX}_6)$. Hloridi kalaja upotrebljavaju se kao antiseptična sredstva (npr. za uništavanje korova) i za krekovanje nafte (umesto aluminijum-trihlorida).

Kalaj(II)-sulfid, stanosulfid, SnS , lako se obrazuje pri topljenju kalaja sa sumporom. Znatno isparava pri 1000°C, pa se ta njegova osobina primenjuje pri dobijanju kalaja postupkom isparavanja (tzv. fumingovanje). Pri oksidacionom prženju na vazduhu prelazi u dioksid i sulfat. U prirodi se javlja u obliku retkog minerala gercenbergita.

Kalaj(IV)-sulfid, stanisulfid, SnS_2 , javlja se u obliku zlatno-žutih pločica. Dobija se zagrevanjem kalaja sa sumporom ili zagrevanjem kalajnog amalgama sa sumpornim cvetom i aminijum-hloridom pri 300°C. Amorfn kalaj(IV)-sulfid lako se rastvara u alkalnim sulfidima obrazujući u vodi lakorastvorne tiostanate Na_2SnS_3 i Na_4SnS_4 .

Kalaj(II)-sulfat, stanosulfat, SnSO_4 , dobija se rastvaranjem metalnog kalaja u vreloj koncentrovanoj sumpornoj kiselini. Iz rastvora kristališe u obliku bezbojnih igličastih kristala, sastava $\text{SnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Hidrolizom rastvora stanosulfata nastaje niz baznih soli, npr. $\text{Sn}(\text{OH})_2\text{SO}_4$. Neutralni sulfati drugih metala grade sa sulfatom kalaja dvojne soli.

Organska jedinjenja. Broj poznatih organskih jedinjenja kalaja veoma je velik. U većini organskih jedinjenja kalaj je četvorovalentan. To mogu biti simetrična jedinjenja sa 4 jednaka organska supstituenta, nesimetrična jedinjenja s različitim organskim supstituentima, kalajni organski halogenidi, kalajna organska jedinjenja s kiseonikom i sumporom, hidridi alkil-kalaja i druga.

Tetraalkilna jedinjenja su tečnosti, rastvorne u običnim rastvaralima, a nerastvorne u vodi. Dobijaju se delovanjem organskih jedinjenja magnezijuma, litijuma, aluminijuma i cinka na hloride kalaja ili dejstvom alkil-halogenida na leguru kalaj-natrijum ili kalaj-magnezijum. *Nesimetrična organska jedinjenja kalaja* po pravilu su lako rastvorna u organskim rastvaračima i imaju nižu tačku topljenja od simetričnih jedinjenja. Najjednostavnije se dobijaju reakcijom Grignardova reaktiva s kalajno-organskim halogenidima. *Kalajni alkilni halogenidi* nastaju reakcijom simetričnih jedinjenja tipa R_4Sn sa halogenidima kalaja. Već prema odnosu reaktanata, mogu nastati različiti halogenidi. Ta su jedinjenja važni poluprodukti pri sintezi različitih organskih jedinjenja kalaja. *Kiseonična jedinjenja*, hidroksidi trialkilkalaja, pri dehidraciji obrazuju okside tipa $(\text{R}_3\text{Sn})_2\text{O}$, koji pri alkalnoj hidrolizi ponovo daju hidrokside R_3SnOH . Ovi imaju kiseli karakter. Organski hidroksidi kalaja su čvrsta jedinjenja intenzivnog mirisa, rastvorna u organskim rastvaračima i u rastvorima u izvesnoj meri asociirana.

Kalajni organski sulfidi tipa R_2SnS obično su čvrste materije s određenim temperaturama topljenja i sa strukturom šestočlanih trimeri. *Kalajni organski hidridi* mogu se najlakše dobiti redukcijom halogenida s aluminohidridom litijuma. Monomerni su, nejonizovani i rastvorni u inernim rastvaračima. Postojanost hidrida raste s povećanjem broja alkilnih grupa.

Organska jedinjenja dvovalentnog kalaja (R_2Sn) jesu malo-brojna. Za njih je karakteristična sklonost ka polimerizaciji, čak i pri stajanju. Monomeri su rastvorni u organskim rastvaralima, ali polimeri su nerastvorni. Dobijaju se dejstvom Grignardova reaktiva na kalaj-monoksid. Dialkilna jedinjenja kalaja jaki su reducenti (izdvajaju srebro iz nitrata). Pri zagrevanju disproporcioniraju se u metalni kalaj i jedinjenja četvorovalentnog kalaja.

Organska jedinjenja kalaja, naročito trialkilolova, vrlo su toksična. Mnoga od njih, npr. dilauratdibutil-kalaj i sulfidna organska jedinjenja primenjuju se kao stabilizatori za sprečavanje tamnjenja i raspadanja plastičnih masa na bazi polivinilhlorida, kao antioksidansi kaučuka i katalizatori za obrazovanje poliuretana. Soli dialkil-kalaja upotrebljavaju se u veterinarstvu, a jedinjenja tipa trialkil-kalaja kao fungicidi i antiseptici u proizvodnji hartije.

PROIZVODNJA I POTROŠNJA KALAJA, NJEGOVIH LEGURA I SPOJEVA

Sve do prve polovine XVII veka svetska proizvodnja kalaja iznosila je 3000 tona godišnje. U godinama prvoga svetskog rata godišnja proizvodnja kalaja dostigla je 134000 tona. Do 1960. godine taj se iznos svetske proizvodnje kalaja nije znatnije menjao (1960. godine proizvedeno je 147000 tona). Svetska proizvodnja metalnog kalaja u 1974. i 1975. godini iznosi 210-220 hiljada tona. Rudarska proizvodnja kalaja, proizvodnja koncentrata, iznosila je 200 hiljada tona. Razlika otprilike 20 hiljada tona rezultat je dobijanja kalaja preradom sekundarnih sirovina. U proizvodnji metalnog kalaja učešće po kontinentima (u hiljadama tona) jest sledeće: Evropa 69,4 (31,2%), Azija 118,7 (53,4%; od čega samo Malezija 83,1 ili 37,4%), Afrika 8,3 (3,7%), Amerika 20,6 (9,3%) i Australija 5,3 (2,4%). Jugoslavija ne proizvodi metalni kalaj, već svoje potrebe za tim metalom podmiruje uvozom. Jugoslavija godišnje troši 1-1,6 hiljada tona kalaja.

Svetska potrošnja kalaja u 1975. godini iznosila je 211,5 hiljada tona. Potrošnja kalaja u industrijski razvijenim zemljama mnogo je veća nego u nerazvijenim. Tako se, npr., od 61 hiljade tona, koliko troši Evropa, više od 2/3 troši u Nemačkoj, Francuskoj, Engleskoj i Italiji. Ukupna potrošnja kalaja u zapadnim zemljama iznosi 160 hiljada tona (75% od ukupne svetske potrošnje), dok istočne zemlje troše oko 52 hiljade tona (oko 25%). Najveći deo kalaja se troši na proizvodnju belog lima, lemova i ostalih legura. U najrazvijenijim zapadnim zemljama struktura potrošnje kalaja je sledeća: za beli lim 39%, za meke lemове 38% i za legure 23%. Struktura potrošnje kalaja u Jugoslaviji slična je potrošnji u razvijenim zemljama Zapada.

LIT.: V. Tafel, Lehrbuch der Metallhüttenkunde. B.II, S. Hirzel Verlagsbuchhandlung, Leipzig 1953. — M. M. Лалерник, Н. Н. Севрюков, Металлургия цветных металлов. Металлургияиздат, Москва 1957. — F. Ahlfeld, Zinn und Wolfram, Die metallischen Rohstoffe. B.11., F. E. Verlag, Stuttgart 1958. — Основы металлургии, II, Тяжелые металлы. Металлургияиздат, Москва 1962. — Н. Н. Мурчи и др., Металлургия олова. Металлургияиздат, Москва 1964. — E. Wiberg, Anorganska kemija. Školska knjiga, Zagreb 1967.

D. Đurković

KOZMETIKA, postupci primjene i procesi proizvodnje supstancija, preparata i sredstava za čišćenje, njegu i uljepšavanje ljudskog tijela.

Nezadovoljstvo čovjeka svojim izgledom i njegova želja da uljepša svoju vanjštinu inicirali su početak razvoja kozmetike mnogo prije od najstarijih materijalnih dokaza.

Najstariji zapisi u kojima se spominje upotreba kozmetičkih preparata potječu iz starog Egipta. Primjena je kozmetike u to doba (otprilike prije 7000 godina, možda i više) i dugo nakon toga (4000-5000 godina) bila povezana s nekim religioznim obredima. Tada su svećenici bili nosioci medicinske prakse, odnosno svega što je bilo u vezi s njegovim tijelom, pa i kozmetike.

Od kozmetičke se prakse u to vrijeme spominje kupanje, bojenje i oblikovanje kose, šminkanje i balzimiranje. Mnogo su se upotrebljavali hena (za bojenje kose i kože), olovno bjelilo (za izbjeljivanje) i ugljen (za šminkanje očiju).

Dalji doprinos razvoju kozmetike dali su Grci u helenskom razdoblju i Rimljani u vrijeme procvata Rimskog Carstva. U to doba Galen je priprepio *Ceratum refrigerans*, prototip prve hladne kreme. Već tada je načinjena prva klasifikacija kozmetike, na preparate za održavanje osobne higijene i uljepšavanje, te na preparate za uklanjanje prirodnih nedostataka i znakova starosti.

Važan doprinos razvoju kozmetike dali su Arapi isticanjem potrebe i stvaranjem navika higijenske njege kože, kose i zubi. Oni su prvi upotrijebili destilaciju i alkohol u pripremanju različitih tinktura. Time su bitno unaprijedili i proizvodnju mirisa. Brzi razvoj trgovine u doba renesanse omogućio je velik