

### **Na vidiku je komercijalna primjena gorivnih članaka**

Vrlo je vjerojatno da će se već za narednih nekoliko desetljeća komercijalno koristiti gorivni članci za pokretanje automobila umjesto motora s unutarnjim izgaranjem. Iako je ta ideja još donedavno izgledala prije kao znanstvena fantastika nego kao realno rješenje, dosadašnji rezultati napora u tom pravcu pokazuju da nismo daleko od konačnih tehničkih, ekonomski i ekološki opravdanih rješenja. Američka vlada je u suradnji s automobilskom industrijom pokrenula akciju širih razmjera da se ubrzaju naporci kao bi se gorivnim člancima zamijenili motori s unutarnjim izgaranjem i na taj način bitno unaprijedila zaštita čovjekova okoliša. Američka vlada je nedavno odobrila 1,7 milijardi dolara za rješavanje tog problema. To će rješenje imati u narednim godinama za sada nezamisliv utjecaj na rad, ne samo naftne nego i automobilske industrije.

U gorivnim člancima naime nastaje električna energija elektrokemijskom reakcijom između vodika i kisika. Princip se zapravo temelji na procesu oksidacije. Velika razlika između klasičnih benzinskih ili dizelovih motora i gorivnih članaka je u tome što kod gorivnih članaka poseban katalizator pretvara vodik u električnu energiju koja pomoću elektromotora pokreće kotače automobila. Druga velika razlika je u činjenici što se kao nusproizvod pojavljuje voda, a ne kao kod klasičnih motora, ugljični i dušikovi oksidi koji ga, ispušteni u okoliš, onečišćuju. Gorivni članci su i glede iskoristivosti mnogo učinkovitiji od motora s unutarnjim izgaranjem jer za pokretanje automobila iskorištavaju čak i do 50 % energije sadržane u vodiku. Za razliku od toga u motorima s unutarnjim izgaranjem se iskorištava samo oko 20 % energije sadržane u benzinu ili dizelskom gorivu koja se koristi za pokretanje automobila.

Postoje razne tehnologije proizvodnje i korištenja gorivnih članaka, no čini se da najbolju budućnost imaju oni izrađeni iz polimernih elektrolitskih membrana PEM (Polymer Electrolytic Membrane). Kod tog tipa gorivnih članaka elektrolitska membrana je umetnuta između dva tanka sloja katalizatora u obliku sendviča i predstavlja katodu. Molekule vodika u tom procesu stvaraju elektrone i protone. Protoni prolaze kroz membranu i reagiraju s kisikom iz katode pri čemu nastaje voda. Elektroni se kreću oko membrane stvarajući električnu energiju koja se koristi za pogon automobila. Posebna prednost PEM gorivnih članaka je ta da rade kod niskih temperatura (oko 50 °C), a koriste učinkovit katalizator na osnovi platine. U praksi se zbog potrebe proizvodnje veće količine električne energije mora zajedno koristiti više ovakvih gorivnih članka ovisno koliko snage trebamo za pokretanje pojedinog vozila.

### **Inhibitori korozije za sintetičke natrijeve sulfonate**

Donedavno je najveći izvor natrijevih sulfonata predstavljala sirova nafta naftenske osnove. Ovi sulfonati se najviše koriste kao osnovni emulgator i inhibitor korozije u tekućinama za obradbu metala. Najveća tvornica prirodnih sulfonata u Martinezu u

Kaliforniji zatvorena je krajem 2003. godine. Kapacitet tih postrojenja je iznosio oko 13000 tona na godinu, što je predstavljalo približno jednu četvrtinu svjetske potrošnje, odnosno 80 % potreba SAD-a.

U zadnje vrijeme su se, kao zamjena za prirodne sulfonate, počeli sve više koristiti natrijevi sulfonati dobiveni sintetičkim putem. Sintetički sulfonati se razlikuju od prirodnih ne samo po rasponu molekularnih težina, već i po svojim primjenskim karakteristikama i svojstvima. Dok se kod prirodnih natrijevih sulfonata molekulna masa kreće u rasponu od 270 do 500, kod sintetičkih se sulfonata molekulna masa kreće u užem rasponu i u pravilu iznosi od 325 do 410. Kod sintetičkih se sulfonata često nastoji proširiti raspon molekulnih masa miješanjem dva, tri ili više sintetičkih proizvoda s raznim molekulnim masama. Dok prirodni natrijevi sulfonati dobiveni iz sirove nafte imaju dobra prirodna antikorozijska svojstva, kod sintetičkih produkata to nije slučaj. Sintetički se sulfonati dobivaju iz alkilata koji nemaju prirodna inhibitorска svojstva.

Istraživanja su pokazala da se kombinacijom sintetičkih sulfonata raznih molekulnih masa mogu znatno poboljšati antikorozijska svojstva sintetičkih natrijskih sulfonata, što je posebno važno u njihovoј primjeni kod proizvodnje tekućina za obradbu metala. Poseban doprinos tim istraživanjima dalo je američko udruženje tribologa i inženjera koji se bave problematikom podmazivanja STLE (Society of Tribologists and Lubrication Engineers).

Zatvaranje tvornice prirodnih sulfonata u Kaliforniji utjecalo je na brojne istraživačke radove u čitavom svijetu, jer su donedavno ti sulfonati bili gotovo nezamjenjivi u proizvodnji tekućina za obradbu metala, ali i u drugim uljima za podmazivanje. Čini se da u dogledno vrijeme natrijevi sulfonati, prirodni i oni dobiveni sintetičkim putem iz alkilata, neće imati pravu zamjenu u drugim emulgatorima koji se povremeno pojavljuju na međunarodnom tržištu.

### **Multifunkcionalni aditivi za ulja za obradbu metala**

Od suvremenih ulja za obradbu metala zahtijeva se da zadovoljavaju ne samo u njihovoј osnovnoj funkciji podmazivanja i hlađenja, nego i ekološkim propisima, a u zadnje vrijeme i sve većim zahtjevima u vezi dermatoloških i toksikoloških propisa. Zbog toga se u proizvodnji ovih ulja posebna pažnja posvećuje odabiru aditiva i formulaciji gotovog proizvoda. Zbog velike konkurenциje na tržištu ulja za obradbu metala, prolaze samo ona koja su legirana sa suvremenim aditivima visoke kvalitete. Ovi aditivi sadrže u pravilu površinski aktivne molekule. Pored ostalih se u zadnje vrijeme mnogo koriste organski modificirani polisilosani.

Od dobre tekućine za obradbu metala u prvom se redu zahtijeva da sadrži dovoljnu količinu kvalitetnog emulgatora, koji bi osigurao stabilnu i čvrstu emulziju. Taj emulgator mora biti tako učinkovit da s vodom pravi emulziju bez posebnog mješača, jer se u praksi emulzija dobiva jednostavnim dodavanjem ulja za obradbu metala u vodu. Pored toga takva tekućina mora biti dobro mješljiva s mineralnim uljem i mora udovoljiti i najstrožim dermatološkim i toksikološkim zahtjevima. Zbog

toga se za proizvodnju ulja za obradbu metala koriste odabране sirovine najčešće prirodnog porijekla, kao što su amidi masnih kiselina, masni alkoholi, etoksilati i poliglikoesteri dobiveni iz biljnih ulja. Mnogo se koriste glicerol, masni esteri masnih kiselina i sorbitan esteri masnih kiselina. Pored dobre mazivosti ovi esteri su u zadnje vrijeme mnogo korišteni upravo zbog svojih dobrih svojstava u svezi dermatologije i toksikologije. Poznato je da je prijašnjih godina primjenom neadekvatnih ulja za obradbu metala dolazilo do oštećenja kože na rukama i tijelu radnika, koji su u dužem razdoblju bili u dodiru s uljima za obradbu metala. Takva oštećenja kože znala su biti dugotrajna i teško izlječiva. Od dobrog emulgatora također se zahtijeva da bude dobro toplijev ne samo u mineralnim uljima, nego i u biljnim uljima i sintetičkim esterima iz kojih se u novije vrijeme također namješavaju ulja za obradbu metala, posebno ona koja su namijenjena specifičnim slučajevima gdje se od konačnog proizvoda zahtijeva da bude netoksičan i biorazgradljiv. To posebno vrijedi kad se takvi proizvodi koriste u prehrambenoj, farmaceutskoj i drugim osjetljivim industrijskim područjima ili slučajevima.

### Biorazgradjive masti u hidroenerganama

Današnji je svijet suočen s problemom pomanjkanja energije i zaštitom okoliša. Uz ograničene količine pitke vode to su sigurno glavni problemi s kojima će se svijet morati pozabaviti već u dogledno vrijeme. Na tragu takvog razmišljanja je i početak korištenja biorazgradljivih masti u velikim hidroenergetskim sustavima. Navest ćemo samo primjere dviju velikih hidroenergana u Kanadi. Na izlazu iz velikih akumulacijskih jezera su brane kroz koje se pušta voda na turbine. Kod podizanja, odnosno otvaranja i zatvaranja ovih otvora služe sustavi pužnih i drugih zupčanika kod kojih se snaga elektromotora koristi za njihovo podizanje. Do sada, a to je slučaj još uvijek u mnogim hidroenergetskim sustavima, koristile su se uobičajene mazive masti pripravljene iz mineralne osnove, odnosno naftnih derivata. Kako kroz spomenute otvore prolazi velika količina vode i to u pravilu vrlo brzo, postoji opasnost da i dio korištene masti dospije u vodu. Mazive masti proizvedene iz mineralnih ulja su u vodi netopljive i biološki su stabilne. Kako se pitka voda nakon prolaza kroz hidroelektrane u mnogo slučajeva koristi i za piće, nastoji se sprječiti da dođe do njezinog onečišćenja, odnosno do degradacije njezine kvalitete.

Imajući to na umu, dvije najveće hidroelektrane u Kanadi, Hydro Quebec i Hydro Energy su odlučile da zupčaničke sustave koji otvaraju i zatvaraju otvore na branama njihovih hidroenergana podmazuju biorazgradljivim mazivim mastima. Za proizvodnju tih masti su umjesto klasičnih mineralnih ulja upotrijebili biljno ulje dobiveno iz uljane repice. Na taj su način dobili biorazgradljivu mazivu mast koja je udovoljila svim svojstvima koja se zahtijevaju glede mazivosti i smanjenja trošenja i korozivne zaštite. Ta mast je nešto skuplja od klasičnih masti, ali je s ekološkog stajališta daleko prihvatljivija. Pored biorazgradljivosti same mazive masti, u Kanadi su odlučili da se u masti koje se koriste u hidroenerganama i svuda gdje se voda

nakon industrijske uporabe koristi za piće, ne dodaju aditivi koji sadrže cink, fosfor i krom koji su se dodavali u klasične mazive masti.

Zbog sličnih ili istih razloga se u takvim specifičnim uvjetima koristi i transformatorsko ulje pripremljeno na osnovi biljnih ulja, najčešće ulja dobivenih preradom uljane repice. To su primjeri gdje je važnija ekološka prihvativost od cijene proizvoda.

### **Novi standardi za četverotaktne izvanbrodske motore**

Američko udruženje proizvođača izvanbrodskih motora NMMA (National Marine Manufacturers Association) usvojilo je nove standarde za motorna ulja namijenjena izvanbrodskim četverotaktnim motorima pod nazivom FC-W. Ovi novi standardi su posljedica zahtjeva organizacija koje se bave zaštitom okoliša da se smanji broj dvotaktnih benzinskih izvanbrodskih motora zbog njihove neprihvativosti za okoliš, ali i zahtjeva korisnika da rabe tiše i ekonomičnije motore na svojim plovilima. To je navelo i OEM proizvođače da tržištu ponude širu paletu četverotaktnih motora. Donedavno su gotovo svi proizvođači tih motora i za podmazivanje izvanbrodskih motora preporučivali uobičajena automobilska motorna ulja tipa API/SF/SG7SH SAE 10W 30 i 10W-40 gradacija.

Stručnjaci spomenutog NMMA udruženja su ocijenili da uobičajena automobilska motorna ulja koja se koriste u cestovnom prometu ne zaštićuju dovoljno njihove motore koji se koriste u specifičnim uvjetima koji vladaju u pomorstvu. Zbog toga su odlučili uvesti nove standarde za koje vjeruju da će pružiti dovoljnu zaštitu motora i u takvim uvjetima eksploracije.

Dok proizvođači automobilskih motora, zbog uštede goriva, u zadnje vrijeme preporučuju ulja SAE 5W-20 gradacije viskoznosti, proizvođači marinskih motora smatraju da tako niske gradacije neće osigurati dovoljnu mazivost u uvjetima kod kojih rade izvanbrodski benzinski četverotaktni motori. Slično je i s ograničavajem sadržaja fosfora u motornim uljima u cestovnom prometu. Zbog ekoloških se razloga u tim uljima smanjuje sadržaj fosfora. Poznato je da se fosfor u motorna ulja dodaje u obliku (ZDDP) cink dialkil ditio fosfata koji učinkovito smanjuje trošenje prvenstveno podizača ventila i ležajeva. U NMMA smatraju da bi ograničenje ZDDP u uljima za marinske motore moglo uvjetovati veće trošenje materijala, a zaštita okoliša, posebno u svezi sadržaja fosfora u ispušnim plinovima motora, nije u prvom planu.

Zbog tih razloga novi standardi koje je predložila NMMA za ulja namijenjena četverotaktnim benzinskim motorima u pomorstvu pod imenom FC-W ne ograničavaju sadržaj fosfora, ali zato predviđaju novi vrlo strogi motorni test kojeg je razvio poznati proizvođač brodskih motora Mercury na kojem se ispituje zaštita od korozije i test na Yamaha motoru F 115 HP na kojem se ispituje i ocjenjuje sposobnost motornih ulja da sigurno i trajno podmazuje četverotaktne benzinske motore u uvjetima koji vladaju u pomorskom prometu i korištenju izvanbrodskih motora.

## Trofazne vodene emulzije kao gorivo za dizelove motore

Dizelovi motori se sve više koriste kao pogonski agregati ne samo u pomorstvu nego i u automobilskoj industriji. Njihova prednost pred benzinskim motorima je u jednostavnosti, trajnosti i posebno u potrošnji goriva. Posebno će njihova prednost u uštedi goriva pa prema tome i u manjoj potrošnji imati vrlo veliku ulogu i u godinama koje su pred nama. Njihov jedini, ali zato ne zanemariv nedostatak u usporedbi s benzinskim motorima je količina i sadržaj ispušnih plinova. Oni sadrže više dušikovih oksida i čestica koji nepovoljno utječu na ljudski organizam i predstavljaju jednog od najvećih zagađivača urbanih sredina. Raznim tehnološkim rješenjima na dizelovom motoru, ali i proizvodnjom dizelskih goriva bez sumpora i drugih štetnih sastojaka može se ovaj problem znatno umanjiti, ali ni u kojem slučaju u potpunosti eliminirati. Jedno od rješenja na kojem se dosta radi i koje bi možda moglo smanjiti količinu zagađivača u ispušnim plinovima dizelovih motora i na taj način utjecati i na poboljšanje kvalitete zraka u gradovima i uz najveće prometnice jest korištenje vodenih emulzija dizelskih goriva.

Već se prije nekoliko godina pokušalo smanjiti količinu zagađenja ispušnih plinova dizelovih motora korištenjem emulzije nastale dodavanjem vode u dizelsko gorivo. Dobiveni rezultati nisu bili ohrabrujući i taj postupak nije našao mjesto u primjeni. U zadnje vrijeme se pokušava ovaj problem riješiti stvaranjem trofaznih emulzija tipa gorivo-u-vodu-u-gorivo O/W/O (oil-in-water-in-oil) i tipa voda-u-gorivo-u-vodu W/O/W (water-in-oil-in-water). Rezultati su pokazali da se primjenom trofaznih emulzija tipa O/W/O postiže niža temperatura ispušnih plinova kao i niži sadržaj dušikovih oksida i ugljičnog monoksida.

Za pripremu ovakvih stabilnih emulzija moraju se koristiti učinkoviti emulgatori koji su u stanju stvarati čvrste i trajne emulzije vode i dizelskog goriva. One se temelje na činjenici da hidrofilne grupe u korištenim surfaktantima absorbiraju vodenu fazu, a lipofilne grupe uljnu fazu, odnosno dizelsko gorivo. Korišteni surfaktanti moraju u svojim molekulama imati i hidrofilne i lipofilne grupe kako bi omogućile stvaranje stabilnih emulzija. Sigurno je da i dvofazne i trofazne emulzije imaju po jedinici volumena manju energetsku moć od čistog dizelskog goriva i to se kod usporedbe mora uzeti u obzir. Dosadašnji su rezultati ispitivanja pokazali da trofazne emulzije imaju brojne prednosti pred dvofaznim emulzijama.

Marijan Kolombo