

pušta 1963. god. u rad tvornicu sintetskog amonijaka, iz kojeg za tržište također proizvodi KAN (20,5%N). Obje industrije *Zorka* te godine povećavaju kapacitete za proizvodnju miješanih granuliranih gnojiva, a 1964. god. počinje ih proizvoditi i *Tovarna dušika Ruše* pokraj Maribora. Uskoro nakon toga bila je završena tvornica *Trepča* u Kosovskoj Mitrovici.

U Jugoslaviji se 1964. god. proizvodilo 1,2Mt superfosfata (~200kt  $P_2O_5$ ). Zbog niskih koncentracija fosforne komponente u tom gnojivu i zbog nedostatka dušičnih gnojiva pristupilo se tada preorijentaciji proizvodnje i gradnji novih kapaciteta. Tako je 1968. završena tvornica *INA-Petrokemija* u Kutini, koja pored KAN prva počinje proizvoditi ureu i kompleksna gnojiva. Iste godine *Industrija hemijskih proizvoda* u Prahovu započinje proizvodnju fosforne kiseline, a polovinu kapaciteta za superfosfat prerađuje za proizvodnju trostrukog superfosfata. *Hemijska industrija Pančevo* proširuje 1969. godine kapacitete i asortiman proizvodnjom uree i kompleksnih gnojiva, a iste godine *Zorka* u Šapcu pušta u pogon postrojenje za proizvodnju fosforne kiseline. Kompleksna gnojiva je na tržište počela isporučivati i *Fabrika mineralnih đubriva* iz Novog Sada, koja je izgrađena 1970. godine. *Kosovo*, tvornica za KAN u Obiliću kraj Prištine i novi pogon fosforne kiseline u *Trepči* u Kosovskoj Mitrovici proradili su 1975. godine. Sada se u tvornici *INA-Petrokemija* u Kutini grade novi pogoni, koji će omogućiti veliko proširenje proizvodnje i asortimana umjetnih gnojiva. U pripremnoj fazi je još nekoliko objekata. U posljednjih deset godina posebno se povećala koncentracija aktivnih tvari u umjetnim gnojivima proizvedenim u jugoslavenskim tvornicama. Sadržaj dušika u KAN povećan je od 20,5% na 27%, urea ga sadrži 46%, a sadržaj je hranjiva u prosjeku 43% u kompleksnim i 26% u miješanim gnojivima. Upotrebljavaju se uglavnom samo granulirana gnojiva, te se danas jugoslavenska industrija umjetnih gnojiva po svom asortimanu i tehnološkim procesima nalazi na razini razvijenih zemalja.

Statistički prikaz proizvodnje i potrošnje umjetnih gnojiva u vremenu od 1962. do 1976. godine prikazan je u tabl. 6, a glavne vrste umjetnih gnojiva i njihove količine proizvedene u 1976. godini navedene su u tabl. 7.

LIT.: J. R. Van Wazer, Phosphorus and its compounds, vol. 2, Interscience, New York 1961. — V. Sauchelli, Chemistry and technology of fertilizers, Reinhold Publ. Co., New York 1963. — D. W. Bixby, D. L. Rucker, S. L. Tisdale, Phosphatic fertilizers, The Sulphur Institute, Washington D. C. \*1966. — M. Pozin, Tehnologija veštačkih đubriva, Tehnička knjiga, Beograd 1967 (prijevod s ruskog). — A. Šrekaj, S. Pamić, V. Mance, Kemijska sredstva u službi poljoprivrede i šumarstva, Zadržna štampa, Zagreb 1967. — I. Moldovan, N. Popović, G. Chivu, The technology of mineral fertilizers, The British Sulphur Corp., London 1969. — Ž. Popović, M. Glintić, M. Jekić, Priručnik o đubrivima i đubrenju, Zadržna knjiga, Beograd 1969. — A. A. Соколовский, E. B. Ятке, Технология минеральных удобрений и кислот, Химия, Москва 1971. — G. W. Cooke, Fertilizing for maximum yield, Crosby, Lockwood & Son Ltd., London 1972. — A. Schmidt, Chemie und Technologie der Düngemittelherstellung, Dr. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg 1972. — V. Mihalić, Opća proizvodnja bilja, Školska knjiga, Zagreb 1976.

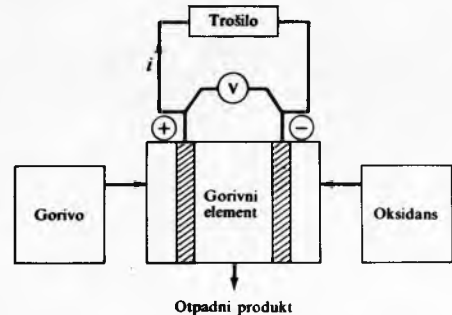
B. Čavić

**GORIVNI ELEMENTI**, elektrokemijski uređaji koji služe za neposrednu konverziju kemijske energije, sadržane u nekom kemijskom elementu ili spoju, u istosmjernu električnu struju. Gorivni se element, isto tako kao i baterija, sastoji iz dviju elektroda uronjenih u isti elektrolit. Na anodi gorivnog elementa oksidira se gorivo, tj. neki kemijski element ili spoj visokog sadržaja unutrašnje energije. Elektroni, proizvedeni oksidacijom goriva, odvođe se od anode vanjskim krugom vodiča i preko trošila (otpornik, električni motor istosmjerne struje, žarulja i sl.) do katode. Na katodi neki se drugi element ili spoj (oksidans) reducira zahvatom elektrona proizvedenih na anodi. Produkti reakcije, negativni i pozitivni ioni, spajaju se u elektrolitu, a nastali produkt odvođi se iz gorivnog elementa. Često je konačni produkt reakcije isti kao da je gorivo izgorjelo u oksidansu uz direktnu pretvorbu kemijske u unutrašnju termičku energiju. Odatle i potječe naziv *gorivni element*.

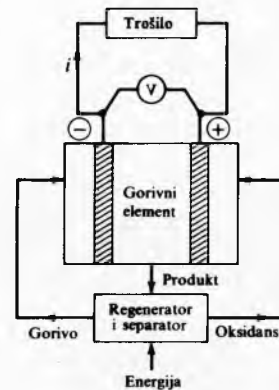
Gorivni elementi visoko su djelotvorni pretvarači energije. Bez pokretnih su dijelova i rade bez buke. Primjena gorivnih

elemenata ograničena je za sada na svemirske letjelice i u neke vojne svrhe, dakle tamo gdje visoka nabavna cijena nije primarna.

Prema načinu rada gorivni se elementi razvrstavaju u primarne i sekundarne. U primarnim gorivnim elementima gorivo i oksidans dovode se iz vanjskih spremnika, a produkt reakcije se odbacuje (sl. 1). U sekundarnim, regenerativnim gorivnim elementima produkt reakcije se regenerira u polazne reaktante (sl. 2) uz utrošak energije (npr. termičke, električne). Za regeneraciju se može upotrijebiti i Sunčeva energija, te radijacijska energija iz nuklearnih reaktora ili fisionih produkata dugog vremena poluraspada. Produkti se mogu regenerirati u gorivnom elementu ili izvan njega, kontinuirano ili u ciklusima. Primarni gorivni element sličan je po principu rada bateriji, po tome što su oba proizvođači električne energije. Sekundarni gorivni element sličan je akumulatoru jer su oba samo sredstvo za posredno uskladištavanje energije.



Sl. 1. Primarni gorivni element: gorivo i oksidans dopremaju se iz rezervoara na anodu, odnosno katodu; produkti reakcije odvođe se iz elementa i odbacuju



Sl. 2. Sekundarni gorivni element: gorivo i oksidans dovode se na anodu, odnosno na katodu iz regeneratora, u koji se vraćaju produkti reakcije; u regeneratoru se odvija proces suprotan onome u gorivnom elementu pomoću energije iz vanjskog izvora

Gorivni element otkrio je W. R. Grove 1839. godine opažanjem, da se obratom elektrolize vode, tj. dovođenjem vodika na jednu i kisika na drugu elektrodu može dobiti električna struja. Svoje eksperimente opisao je 1842. kada govori o *plinskoj voltinjoj bateriji*. Grove je prvi opazio da se električna struja stvara na mjestu dodira triju faza: plinske (vodik ili kisik), tekuće (vodljivi elektrolit) i čvrste (platinska elektroda). Opazio je također da jakost struje određuje *aktivna površina* elektrode, te je stoga počeo eksperimentirati sa spužvastom platinom, poroznim metalom velike specifične površine. Tako je ne samo otkrio gorivni element nego je zacrtao i problematiku istraživanja za više od jednog stoljeća.

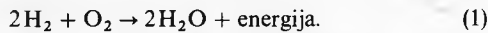
Groveova zapažanja obnovili su tek 1889. godine L. Mond i C. Langer. Oni su gorivnom elementu vodik-kisik dodali separator, poroznu, vodljivu membranu za odvajanje anodnog i katodnog prostora, smanjujući mu na taj način dimenzije. Krajem XIX stoljeća W. Ostwald i W. Nernst upozorili su na termodinamičke osnove konverzije energije i definirali termin *gorivni element*. Iz tog doba poznati su pokušaji W. W. Jaquesa da kemijsku energiju ugljena iskoristi u gorivnom elementu. Iako su na razvoju gorivnih elemenata teorijski i eksperimentalno radili mnogi istaknuti kemičari i elektrokemičari (uz već spomenute još i F. Haber, K. A. Hofmann i E. Baur), moderna, tehnički primjenjiva rješenja počinju tek radom engleskog istraživača F. T. Bacona 1932. godine.

Sredinom 50-ih godina ostvareni su prvi gorivni elementi pogodni za pogon transportnih sredstava i manjih električnih uređaja. Osobiti podstrek razvoju gorivnih elemenata dali su programi istraživanja svemira u SAD i SSSR. Sredinom 60-tih godina glavni sustavi napajanja svemirskih letjelica električnom energijom bili su zasnovani na gorivnim elementima tipa vodik-kisik s platinskim elektrodama i ionsko-izmjenjivačkim membranama kao nosačem elektrolita.

Zbog nedovoljnog poznavanja osnova kinetike i mehanizama elementarnih elektrokemijskih procesa, istraživanja su sporo napredovala i nije bilo uspješnih ekonomičnih i tehničkih rješenja gorivnih elemenata. Saznanja o materijalima i njihovim površinskim svojstvima, o zakonitostima prijenosa mase i naboja preko granica faza i o strukturi elektrokemijskog dvosloja rezultat su istraživanja 50-ih i 60-ih godina. Ta saznanja omogućavaju traganje za novim rješenjima. Ekonomski uvjeti, posebno jeftina energija iz nafte, a kasnije i velike nade u nuklearnu energiju, nisu poticali intenzivna ulaganja u istraživanja gorivnih elemenata. Tek akutna energetska kriza početkom 70-ih godina i problemi zagađivanja okoline ponovno daju impuls istraživanjima tih ekonomičnih i čistih izvora energije.

**Princip rada gorivnog elementa.** Princip rada gorivnog elementa može se najlakše objasniti na do sada najbolje razvijenom sustavu s vodikom kao gorivom i kisikom kao oksidansom.

Kada se vodik i kisik u plinskom stanju dovedu u kontakt i aktiviraju, oni reagiraju, spajaju se u vodu i oslobađaju energiju:



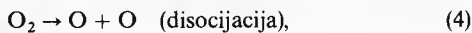
U gorivnom elementu ta se ukupna reakcija sastoji od dviju reakcija, od kojih svaka teče na jednoj elektrodi. Na anodi se oksidira vodik i oslobađaju se elektroni:



Elektroni se vode kroz vanjske vodiče preko trošila na katodu, gdje se reducira kisik:



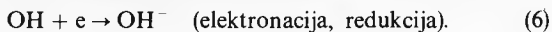
Redukcija kisika je kompleksna, višestruka reakcija, čiji mehanizam ovisi i o naravi elektrodne površine. Ukupna reakcija sastavljena je od nekoliko podreakcija:



u kojoj se atomski kisik adsorbira na površini metalne elektrode. Reakcijom s vodom



nastaju hidroksilne grupe, adsorbirane kao hidroksid na površini metala, koje se konačno reduciraju u ione



U gorivnom elementu s kiselim elektrolitom (sl. 3) vodikovi ioni, stvoreni na anodi, putuju kroz elektrolit i spajaju se u reakcijskom sloju katode s hidroksilnim ionima u vodu. U elementu s alkalnim elektrolitom (sl. 4) hidroksilni ioni dolaze difuzijom kroz elektrolit u reakcijski sloj anode, gdje se s vodikovim ionima rekombiniraju u vodu.

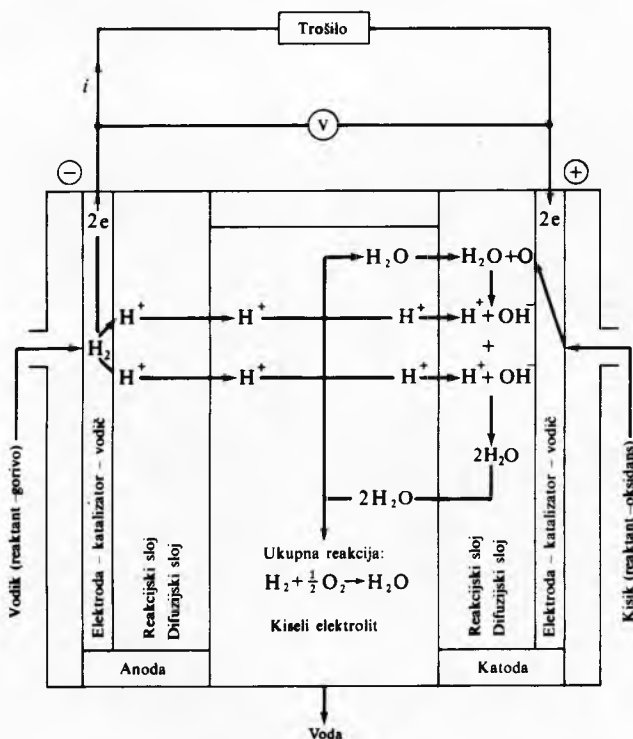
Spomenuti slijed reakcija jest tzv. *oksidni put* redukcije kisika. Postoji još čitav niz drugih mehanizama prema kojima se u gorivnim elementima reducira oksidans, a oksidiraju različite molekule koje služe kao gorivo. Spomenuti primjer pokazuje kompleksnost elektrokemijskih reakcija i probleme s kojima se suočavaju konstruktori gorivnih elemenata.

Dijelovi i reagensi gorivnih elemenata jesu elektrode, katalizatori, elektroliti, goriva i oksidansi.

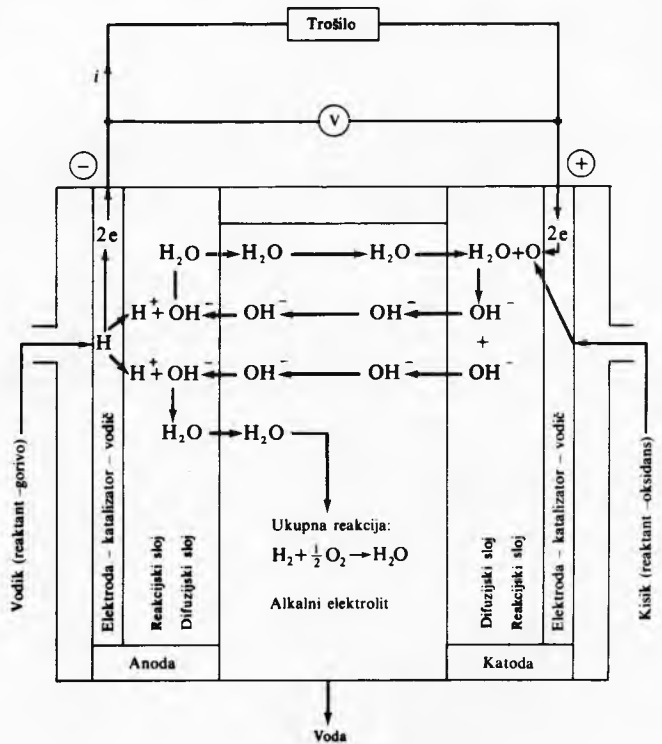
**Elektrode.** Na elektrodama gorivnog elementa odvijaju se elektrokemijske reakcije oksidacije i redukcije. Elektrode imaju višestruku funkciju. One provode elektrone, pa se izrađuju iz metala ili materijala s poluvodičkim svojstvima. Površina elektrode mora katalizirati elektrokemijsku reakciju adsorbiranjem i disocijiranjem reaktanata, te brzim desorbiranjem produkata reakcije. Od elektroda se traže dobra mehanička svojstva, tako da se mogu izraditi u željenom obliku, s visokom specifičnom površinom i određenom veličinom pora. Elektrode ne smiju korodirati u elektrolitu gorivnog elementa, ali su štetni i zaštitni oksidni slojevi, koji pružaju otpor prolazu elektrona. Svim tim zahtjevima odgovaraju samo neki metali: platina, paladij, rodij, rutenij, te do neke mjere nikal za anode i srebro za katode. Grafit je također dobar materijal za elektrode u gorivnim elementima koji rade pri srednjim ili visokim temperaturama.

Plemeniti metali su skupi i nema ih dovoljno. Neke od suvremenih elektroda upotrebljavaju plemenite metale u obliku finih disperzija u matrici nekog polimera (teflon, polietilen) na nosaču od nikla, bakra ili nekog drugog neplemenitog metala. Za takve elektrode s platinom potrebno je 1...20 mg platine za cm<sup>2</sup> aktivne površine i oko 20 mg za svaki vat snage. Tipične su gustoće struje 0,5 A cm<sup>-2</sup> uz napon na stezaljkama 0,6...0,9 V. Široka primjena gorivnih elemenata u budućnosti ovisi o pronalazenju drugih, jeftinijih materijala za elektrode.

Rad gorivnog elementa s plinovitim reaktantima ovisi o transportu materije i prijenosu naboja na granici triju faza: plinovito — tekuće — čvrsto. Pri tome je najvažnija poroznost elek-

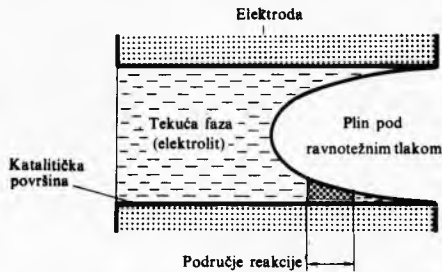


Sl. 3. Shema gorivnog elementa s vodikom i kisikom i s kiselim elektrolitom

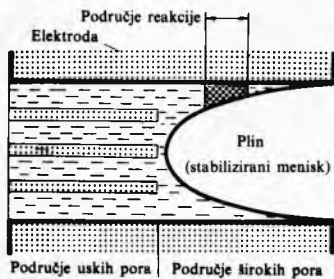


Sl. 4. Shema gorivnog elementa s vodikom i kisikom i s alkalnim elektrolitom

troda. Plin ulazi u pore elektroda i mora dospjeti do onog dijela koji je kvašen elektrolitom. Plin se tada ionizira, a elektrolit prihvaća i odvodi nastale ione. Znatna gustoća struje i dovoljan transport materije može se ostvariti samo na mjestu, gdje je put difuzije plina kroz tekućinu kratak, a debljina sloja tekućine ipak tolika da je odvod produkata reakcije dovoljno intenzivan. To se mjesto naziva područjem reakcije (sl. 5). Proračun promjera pora, tlaka ulaznog plina, te stanje površine elektroda kritični su elementi tehnologije elektroda gorivnih elemenata. Tlak plina određuje položaj meniska u porama. Potapanje pora elektrolitom zbog premalog tlaka plina ili istiskivanje elektrolita iz pora prevelikom tlakom obustavlja elektrokemijsku reakciju u porama, a na taj način i rad gorivnog elementa. Najboljim su se pokazale elektrode s različitim veličinama pora. U takvim su elektrodama pore na strani elektrolita uske, pa imaju veliki kapilarni efekt.



Sl. 5. Shema porozne elektrode s velikim porama



Sl. 6. Shema porozne elektrode s različitim veličinama pora

Na strani plina pore su široke, te plin u njih lako ulazi (sl. 6). Na taj se način položaj meniska, koji se uspostavlja na granici između uskih i širokih pora, može bolje regulirati i nije toliko ovisan o tlaku plina. Karakteristični promjeri uskih i širokih pora u gorivnom elementu tipa vodik — kisik iznose  $10 \cdot 15 \mu\text{m}$ , odnosno  $30 \cdot 50 \mu\text{m}$ . U proizvodnji tih elektroda upotrebljavaju se dvije vrste monodisperznih metalnih praškova. Sloj velikih čestica postupno se sinterira na već formiranu podlogu s manjim česticama.

**Katalizatori.** Tok elektrokemijske reakcije i gustoća struje ovise o katalitičkim pojavama na površini elektroda. Elektroda može biti ujedno i katalizator (elektrokatalizator) ako se određenim postupkom obradi ili ako se na njenu površinu katalizator adsorbira. Izbor katalizatora ovisi o najsporiem elementarnom stupnju ukupne reakcije, koji treba ubrzati ili mu smanjiti otpor.

**Elektroliti.** U elektrolitu se prenosi naboj difuzijom iona s jedne na drugu elektrodu. Upotrebljavaju se tekući i čvrsti elektroliti. Svaka polarna tekućina, koja otapa ionske kristale, može biti tekući elektrolit. To mogu biti i rastaljene soli, ponajviše one alkalijskih metala (kloridi i karbonati). Od čvrstih elektrolita važni su ionski izmjenjivači, membrane građene od polimera (npr. polistirena) s aktivnim skupinama  $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{OH}$  ili  $\text{NH}_2$  (v. *Izmjena iona*). Takve membrane odvajaju katodni od anodnog prostora, te smanjuju dimenzije gorivnog elementa. Djelovanje gorivnog elementa sa čvrstim elektrolitom ne ovisi o gravitaciji, te se oni stoga primjenjuju u svemirskim letjelicama. Visokotemperaturni gorivni elementi sadrže čvrste elektrolite ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  i  $\text{MgO}$ ), koji su dopirani (kontrolirano onečišćeni) dodatkom metala (iona iz grupe alkalijskih, zemnoalkalijskih ili

lantanida). U novije vrijeme ispituju se elektrolitički vodljive membrane od nikal-borida i bor-nitrida.

**Goriva.** Svaki kemijski element ili spoj visokog sadržaja unutrašnje energije, koji tu energiju može oksidacijom osloboditi i prijeći u ione, može biti gorivo u gorivnom elementu.

**Oksidansi.** Oksidansi u gorivnim elementima može biti svaka kemijska tvar koja ima jaki afinitet za elektrone i koja redukcijom prelazi u ionsko stanje. Kisik je najčešći oksidans. Upotreba zraka kao oksidansa nameće dodatni problem odvođenja dušika koji ne sudjeluje u reakciji. U nekim se reakcijama kao oksidansi upotrebljavaju halogeni elementi (Cl, Br, F) ili oksidirani oblik nekog redoks-sustava, npr.  $\text{Fe}^{3+}$  u  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$  u  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  (v. *Oksidacija i redukcija*). Redoks-sustavi obično se upotrebljavaju u sekundarnim gorivnim elementima, u kojima se produkti regeneriraju elektrolizom ili Sunčevom energijom na poluvodičkim elektrodama.

**Stupanj djelotvornosti** (efikasnost) gorivnih elemenata može se definirati na nekoliko načina, tj. kao termodinamički, naponski ili faradayski stupanj djelotvornosti.

**Termodinamički stupanj djelotvornosti.** Maksimalna moguća energija koja se može dobiti iz neke kemijske reakcije, tzv. slobodna energija kemijske reakcije,  $\Delta G$ , definira se na slijedeći način:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (7)$$

gdje je  $\Delta H$  ukupna oslobođena energija (reakcijska entalpija),  $T$  reakcijska temperatura (izoterma reakcija), a  $\Delta S$  promjena entropije. Za elektrokemijske konvertere energije (baterije, gorivne elemente) vrijedi

$$\Delta G = -nFE, \quad (8)$$

gdje je  $n$  broj ekvivalenata (jednak broju elektrona) određen reakcijskom jednačinom,  $F$  količina elektriciteta vezana uz jedan ekvivalent (Faradayeva konstanta), a  $E$  elektromotorna sila

Tablica 1

STUPANJ DJELOTVORNOSTI NEKIH REAKCIJA KOJE SE MOGU PRIMIJENITI U GORIVNIM ELEMENTIMA

Reakcija (gorivo + oksidans → produkt)	$t$ °C	$\eta_i$
$\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	25 150	0,830 0,910
$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	25 150	0,919 0,999
$\text{C}_3\text{H}_8 + 5\text{O}_2 \rightarrow 3\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	25 150	0,950 1,024
$\text{C}_8\text{H}_{18}(\text{g}) + \frac{25}{2} \text{O}_2 \rightarrow 8\text{CO}_2 + 9\text{H}_2\text{O}$	25 150	0,963 1,034
$\text{C} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}$	25 150	1,24 1,37
$\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	25 150	1,00 1,00
$\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	25 150	0,909 0,860
$\text{CH}_3\text{OH} + \frac{3}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	25	0,967
$\text{NH}_3 + \frac{3}{4} \text{O}_2 \rightarrow \frac{1}{2} \text{N}_2 + \frac{3}{2} \text{H}_2\text{O}$	25 150	0,930 0,612
$\text{N}_2\text{H}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	25	0,967
$\text{Li} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2 \rightarrow \text{LiCl}(\text{g})$	150	1,57

elementa. Termodinamički stupanj djelotvornosti gorivnog elementa (nazivan još i intrinzička djelotvornost) definira se izrazom:

$$\eta_i = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 - T \frac{\Delta S}{\Delta H} = 1 - nFT \frac{\left(\frac{dE}{dT}\right)_p}{\Delta H}, \quad (9)$$

u kojem je pri konstantnom tlaku  $p$

$$\Delta S = - \left( \frac{\partial}{\partial T} \Delta G \right)_p \quad (10)$$

(O termodinamičkim pojmovima v. *Termodinamika*.)

Termodinamički stupanj djelotvornosti za niz reakcija, koje se mogu primijeniti u gorivnim elementima, naveden je u tabl. 1.

Gorivni elementi imaju velik termodinamički stupanj djelotvornosti. Procesi u njima ne podliježu ograničenjima Carnotovog procesa, pa je djelotvornost konverzije energije znatno veća nego u direktnom izgaranju goriva. Termodinamički stupanj djelotvornosti gorivnih elemenata može biti i veći od 1 kada je promjena entropije, odnosno koeficijent promjene elektromotorne sile s temperaturom pozitivan. Gorivni element bi tada radio uz spontano hlađenje. U realnim uvjetima neizbježno odstupanje od idealne, termodinamičke djelotvornosti uzrokovano je Jouleovom toplinom zbog prolaza struje kroz unutrašnji otpor gorivnog elementa, tj. kroz elektrolit.

*Naponski stupanj djelotvornosti.* Zbog unutrašnjeg otpora (otpor elektrolita, otpor reakcijskog sloja elektroda, energije aktivacije ionskih reakcija itd.) pojavljuje se unutrašnji pad napona (v. *Elektrokemija*, TE4, str. 386), pa je napon  $V$  na stezaljkama manji od elektromotorne sile  $E$ . Kada je reakcija u gorivnom elementu beskonačno spora (kada struja teži nuli), napon na stezaljkama jednak je elektromotornoj sili. Na temelju toga definira se naponski stupanj djelotvornosti gorivnog elementa kao

$$\eta_v = \frac{V}{E} \quad (11)$$

*Faradayski stupanj djelotvornosti* gorivnog elementa jest mjera za potpunost iskorištenja goriva u onoj elektrokemijskoj reakciji koja daje električnu struju. Definiran je kao

$$\eta_F = \frac{Q}{Q_m} \quad (12)$$

gdje je  $Q$  količina elektriciteta (C, As) dobivena iz gorivnog elementa, a  $Q_m$  količina elektriciteta koja bi se mogla dobiti iz goriva utrošenog samo u pretpostavljenoj elektrokemijskoj reakciji.  $Q$  je uvijek manje od  $Q_m$  zbog toga što se najčešće ne postiže stehiometrijska potpunost elektrokemijske reakcije ili što se ponekad uz glavnu elektrokemijsku reakciju odvijaju i paralelne, elektrokemijski manje djelotvorne reakcije.

Ukupni stupanj djelotvornosti gorivnog elementa definiran je kao umnožak prethodnih triju stupnjeva djelotvornosti:

$$\eta_T = \eta_i \cdot \eta_v \cdot \eta_F \quad (13)$$

Ukupni stupanj djelotvornosti niži je od termodinamičkog uglavnom zbog unutrašnjeg pada napona i nepoželjnih promjena koje nastaju u elementu tokom rada. Do sada postignuti ukupni stupanj djelotvornosti gorivnog elementa tipa vodik—kisik jest oko 0,60.

**Tipovi gorivnih elemenata i perspektive primjene.** Gorivni se elementi za sada proizvode jedino po narudžbi i za specijalne svrhe. Niskotemperaturni gorivni elementi s vodikom i kisikom, koje su američke tvrtke General Electric i Pratt & Whitney proizvele za svemirske programe Gemini (1kW) i Apollo (1,5kW), jedini su standardizirani i serijski tipovi (sl. 7). O njima postoje i opširni podaci. Svi ostali tipovi i produkti različitih proizvođača mogu se smatrati samo istraživačkim modelima. Za najpoznatije od njih navode se osnovne informacije i karakteristike u tabl. 2.

Gorivni elementi intenzivno se ispituju. Ta istraživanja dobila su novi poticaj zbog zaoštavanja svjetske energetske krize. Međutim, za sada ne postoje tehnička rješenja gorivnih elemenata koji bi udovoljavali svim zahtjevima za visoku specifičnu snagu, pouzdanost i ekonomičnost i koji bi u tome mogli konkurirati procesima s neposrednim izgaranjem goriva (kotlovi s parnim turbinama, motori s unutrašnjim izgaranjem, plinske turbine).

Opravdanost upotrebe gorivnih elemenata u budućnosti temelji se na dva faktora: visoki stupanj djelotvornosti i mali negativni utjecaj na okolinu. Stupanj djelotvornosti znatno je viši nego u svim do sada upotrebljivanim termičkim procesima

za proizvodnju električne energije. Količina otpadne topline iz gorivnih elemenata manja je nego iz konvencionalnih postrojenja, a produkti izgaranja ne sadrže štetnih sastojaka, pogotovo kada je gorivo vodik. Sastav produkata koji napuštaju gorivni element, kada u gorivu ima ugljika, ovisi o postignutoj potpunosti izgaranja. Gorivni elementi, osim toga, rade skoro bešumno.

Prije široke primjene gorivnih elemenata, osim niza manjih poteškoća, treba riješiti dva ključna problema. Prvi je zamjena plemenitih metala, platine i platini srodnih metala kao materijala elektroda, s drugim, jeftinijim i pristupačnijim materijalima. Drugi problem je trajnost i pouzdanost gorivnih elemenata. Ova svojstva ovise o katalitičkoj aktivnosti elektrodne površine, o mogućnosti njenog obnavljanja nakon nepredviđenog, slučajnog zagađivanja kemijskim spojevima, katalitičkim otrovima, iz goriva. Visokotemperaturni gorivni elementi su pouzdaniji i otporniji prema varijacijama u sastavu goriva. Međutim, da održe radnu temperaturu, oni moraju ili neprekidno raditi, što snizuje njihov ukupni stupanj iskorištenja goriva, ili zahtijevaju pomoćne izvore energije.



Sl. 7. Gorivni elementi s vodikom i kisikom upotrijebljeni u američkim svemirskim letjelicama (Apollo, Skylab)

Ako se uspješno riješe spomenute teškoće, najvjerojatnije će se gorivni elementi najprije upotrebljavati za pogon cestovnih vozila. Tada bi pogonski motor bio istosmjerni električni motor napajan iz gorivnog elementa. Gorivo i oksidans preuzimali bi se u rezervoare vozila u pumpnim stanicama koje bi odgovarale današnjim benzinskim stanicama.

Razmatra se mogućnost upotrebe gorivnih elemenata s vodikom kao gorivom za stabilna postrojenja velike snage. Vodik bi se proizvodio elektrolizom vode upotrebljavajući neiskorištene snage termoelektrana, u prvom redu nuklearnih, u razdobljima malih opterećenja u elektroenergetskom sustavu.

Tablica 2  
KARAKTERISTIKE NEKIH GORIVNIH ELEMENATA

Element	Niskotemperaturni gorivni element s vodikom i kisikom (platinске elektrode)	Niskotemperaturni gorivni element s vodikom i kisikom (ugljkove elektrode)	Visokotemperaturni gorivni element s vodikom i kisikom	Ugljikovodički gorivni element	Hidrazinski gorivni element	Gorivni element s konvertiranim vodenim plinom	Gorivni element s metanolom	Gorivni element s metanolom i katalizatorom
Gorivo	vodik	vodik	vodik	plinoviti ugljikovodici (zemni plin)	hidrazin	smjesa $H_2 + CO + CO_2 + CH_4 + H_2O$	metanol, čist i u smjesi s vodom	metanol i redoks-sistem $Mo^{5+}/Mo^{6+}$
Oksidans	kisik	zrak	kisik	kisik ili zrak	kisik ili zrak	kisik ili zrak	kisik	kisik i redoks-sistem $HNO_3/NO$
Elektrolit	ionski izmjenjivač, polistirensulfonska kiselina	9 M KOH	ZrO <sub>2</sub> + CaO ili ZrO <sub>2</sub> + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ili 14 M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	10 M KOH u azbestnoj membrani	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sa Na <sub>2</sub> O ili rastaljeni eutektik (Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	3 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ili 6 M KOH	HNO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Materijal anode	Pt mrežica	ugljik + 1 mg cm <sup>-2</sup> Pt	Pt (porozna)	Pt mrežica u teflonskoj matrici	Pt ili Ni <sub>2</sub> B	Ni	Pt	Pt ili Pt/Ni
Materijal katode	Pt mrežica	ugljik + katalizator (Co, V, Ag)	Ag (rastaljeno)	Pt mrežica	Pt	Ag	Pt ili Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> u elektrolitu KOH	Pt
Anodna reakcija	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e$	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e$	$2O^{2-} \rightarrow O_2 + 4e$ ; $O_2 + 2H_2 \rightarrow 2H_2O$	$C_3H_8 + 6H_2O \rightarrow 3CO_2 + 20H^+ + 20e$	$N_2H_4 + 4OH^- \rightarrow N_2 + 4H_2O + 4e$	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e$ ; $CO + CO_3^{2-} \rightarrow CO_2 + 2e$	$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e$	oksidacija: $Mo^{5+} \rightarrow Mo^{6+} + e$ ; regeneracija: $CH_3OH + Mo^{6+} + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + Mo^{5+}$
Katodna reakcija	$O_2 + 4H^+ + 4e \rightarrow 2H_2O$	$O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$	$O_2 + 4e \rightarrow 2O^{2-}$	$O_2 + 4H^+ + 4e \rightarrow 2H_2O$	$O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$	$1/2O_2 + CO_2 + 2e \rightarrow CO_3^{2-}$	$O_2 + 4H^+ + 4e \rightarrow 2H_2O$	redukcija: $NO_3^- + 4H^+ + 3e \rightarrow 2H_2O + NO$ ; regeneracija: $4NO + 3O_2 + 2H_2O \rightarrow 4H^+ + 4NO_3$
Radna temperatura °C	40-60	65	1000	s H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : 95 s H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> : 150	30	700	50	20-50
Radni napon V	0,5-0,7	0,5-0,8	0,6-0,8	0,4-0,7	0,8-1,2	0,6-0,7	0,25-0,40	0,25-0,40
Prosječna gustoća struje Acm <sup>-2</sup>	0,125	0,05	0,15	0,02-0,05	0,4-0,6	0,10	0,15	0,15
Specifična snaga Wkg <sup>-1</sup>	33	30	90	~15 sa H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	>25	~10	15	10
Stupanj djelotvornosti	0,62	0,4	0,75	0,3-0,4	0,38	0,3	0,25*	0,3*
Prednosti	pouzdanost, pitka voda kao produkt reakcije	zrak kao oksidans, trajnost	pouzdanost, manje problema zbog čvrstog elektrolita, manji utrošak platine nego pri niskim temperaturama	pristupačno gorivo	podesan za dugotrajnu kontinuiranu upotrebu, visoka gustoća struje	stabilnost i dugotrajnost, neplemeniti metali kao anode, lako uklanjanje produkata (CO <sub>2</sub> i H <sub>2</sub> O), mogućnost varijacije u sastavu goriva	jeftino i pristupačno gorivo	jeftino i pristupačno gorivo, povećan stupanj djelotvornosti zbog katalizatora
Nedostaci	relativno velike količine platine za elektrode	uklanjanje CO <sub>2</sub> i hlađenje elementa	visoka radna temperatura, toplinska izolacija	elektrode s mnogo Pt (10-50 mg cm <sup>-2</sup> )	vrlo skupo gorivo, Pt elektrode	visoka radna temperatura, toplinska izolacija	Pt elektrode, uklanjanje CO <sub>2</sub>	Pt elektrode, gubici HNO <sub>3</sub> , mala specifična snaga
Primjena i perspektive	svemirski letovi; predviđa se povećanje specifične snage do 80 W kg <sup>-1</sup>	sustav se ispituje za uređaje od nekoliko kW	budućnost u velikim stabilnim postrojenjima	stabilna postrojenja s plinovitim ugljikovodicima ili plinovima iz biokem. razgradnje	svemirske letjelice, podmornice	razmatra se mogućnost priključka na gradski plin	sustav se razvija zbog prednosti koje pruža metanol	razvojni model za stabilne sustave

\* Ukupni stupanj djelotvornosti uključuje proizvodnju metanola



Tako bi se povećalo iskorištenje elektrana i omogućilo uskladištenje energije u obliku vodika.

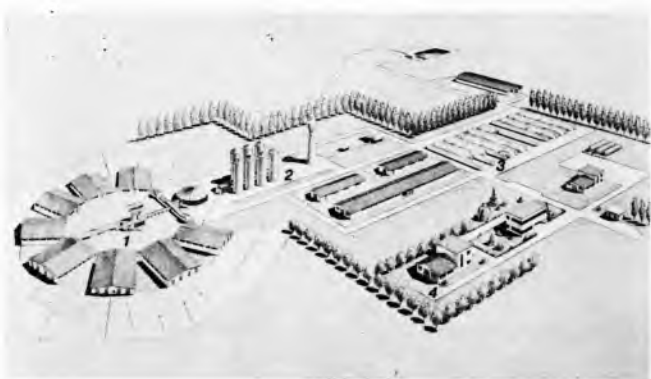
LIT.: *W. Vielstich*, Brennstoffelemente, Verlag Chemie, Weinheim 1965. — *C. Berger*, Handbook of fuel cell technology, Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, N. J. 1968. — *H. A. Liebhafsky*, *E. J. Cairns*, Fuel cells and fuel batteries, John Wiley & Sons Inc., New York 1968. — *J. O'M. Bockris*, *S. Srinivasan*, Fuel cells: their electrochemistry, McGraw-Hill, New York 1969.

#### V. Pravdić

**GOSPODARSKO GRADITELJSTVO**, grana građevne tehnike koja se bavi problemima prostornog planiranja, projektiranja, građenja i održavanja objekata u gospodarskom (ekonomskom) dvorištu, njihove opreme, uređaja i instalacija, potrebnih za uzgoj svih vrsta domaćih životinja i za proizvodnju, preradbu i uskladištenje stočarskih i poljoprivrednih proizvoda na društvenim, zadrudnim i individualnim gospodarstvima. Tu se ubrajaju pomoćni i prateći objekti za iskorištavanje poljoprivrednih otpadnih tvari i objekti za opskrbu pitkom vodom, prečišćavanje otpadne tvari, veterinarski objekti i oni za spremanje poljoprivrednih strojeva i oruđa, gospodarski putovi itd.

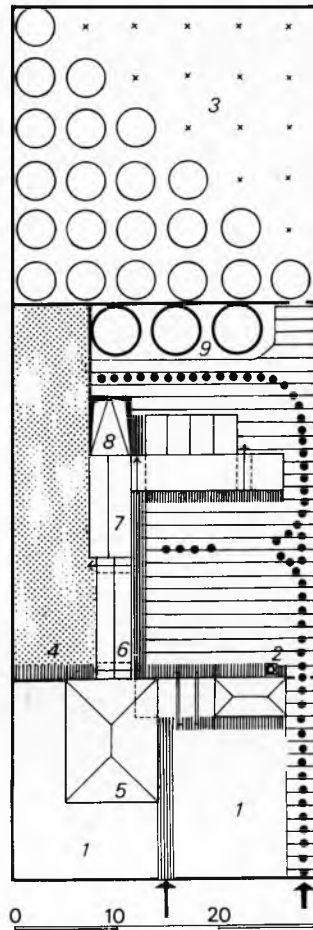
Prostorno uređenje sela nije vezano samo na poljoprivrednu proizvodnju i njen razvitak nego i na sve sociološke pojave na selu. Podizanje paritetnog životnog standarda u usporedbi s gradom cilj je razvoja sela. Kako su proizvodne i ekološke mogućnosti prostora i prirode ograničene, potrebna je odgovarajuća politika iskorištenja seoskog prostora na kome se planiraju i organiziraju ljudske aktivnosti. Uravnoteženim prostornim planiranjem i organizacijom tih aktivnosti na širem prostoru regije osigurava se zajednički interes grada i sela, već prema demografskim, privrednim, sociološkim, poljoprivrednim, energetskim, prometnim, ekološkim i drugim faktorima. Prostorno planiranje ne treba odijeliti od planiranja poljoprivredne proizvodnje. Radi racionalnijeg gospodarenja analizira se ne samo postojeće stanje i dosadašnji razvoj proizvodnih područja nego i mogućnost daljeg razvoja s prostornom koncepcijom uređenja sela uz ekonomsku ocjenu plana. Pri tome treba razmotriti: *a)* prirodne uvjete i pogodnosti za određenu poljoprivrednu proizvodnju, *b)* funkciju prostora i namjenu površina, *c)* prostornu organizaciju seoskih naselja kao proizvodnih jedinica unutar regije i šire zajednice, *d)* prometnu povezanost s obzirom na sve veću mobilnost poljoprivrednog proizvođača, *e)* prostorni raspored objekata za pojedine vrste poljoprivredne proizvodnje.

**Gospodarsko dvorište.** Gospodarsko (ekonomsko) dvorište je skup funkcionalno povezanih gospodarskih objekata (objekata za proizvodnju, pomoćnih i pratećih) koji opremom, uređajima i instalacijama služe određenoj poljoprivrednoj proizvodnji. Objekti za proizvodnju služe za uzgoj i držanje domaćih životinja, za proizvodnju mesa, mlijeka i jaja, te za proizvodnju



Sl. 1. Stočarska farma s izoliranom zonom stanovanja i grupiranim proizvodnim, pomoćnim i pratećim objektima. 1 zona proizvodnih objekata, 2 zona pomoćnih objekata, 3 zona pratećih objekata, 4 stambena zona

i preradbu drugih poljoprivrednih proizvoda. Pomoćni i prateći objekti jesu: silosi za spremanje hrane, gnojista i osočnice, izmužišta, radionice, pogonski i energetski objekti, uređaji za dispoziciju i prečišćavanje otpadne tvari i dr. S obzirom na namjenu objekti se mogu svrstati na dvije zone: proizvodnu zonu i zonu pomoćnih i pratećih objekata. Stambeni objekti smještavaju se danas obično izvan gospodarskog dvorišta (sl. 1 i 2).



Sl. 2. Tlocrt seoskog individualnog gospodarskog dvorišta. 1 kućno dvorište, 2 bunar, 3 voćnjak, 4 vrt, 5 stambena zgrada, 6 pomoćne zgrade, 7 staja, 8 gnojiste, 9 sjenik

S obzirom na međusobni raspored i funkcionalnu povezanost gospodarsko dvorište može biti zatvorenog i otvorenog tipa.

*Zatvoreni tip gospodarskog dvorišta* (sl. 3) proizvodna je cjelina u kojoj se nalaze objekti za proizvodnju, pomoćni, prateći a često i stambeni objekti. Taj se tip danas zbog brojnih nedostataka više ne izgrađuje. Biološko-tehnološki, sanitarno-tehnički i veterinarsko-higijenski nedostaci jesu: mogućnost lakšeg širenja zaraze, požara, teškoće u odvijanju prometa u objektima i na dvorištu, smanjena mogućnost mehaniziranog hranjenja, čišćenja, napajanja i ventilacije zatvorenih stajskih prostora. Prednost je zatvorenog tipa gospodarskog dvorišta: zbijenost objekata i manja potrebna izgrađena površina.

*Otvoreni tip gospodarskog dvorišta* smješten je na širem otvorenom prostoru (sl. 4) (objekti paviljonskog tipa). Njegove su prednosti: veća sigurnost od požara i naglog širenja zaraznih bolesti, lakše održavanje sanitarno-tehničkih i veterinarsko-preventivnih mjera. Objekti za proizvodnju mogu se povoljnije smjestiti s obzirom na strane svijeta (insolacija, zaštita od najčešćih vjetrova i sl.), lakše se adaptiraju s obzirom na mehanizaciju hranjenja, napajanja, čišćenja, i ventilaciju stajskih prostora. Gospodarsko dvorište locira se unutar obradivog zemljišta, s dobrim komunikacijama s obzirom na hod poljoprivrednih strojeva, oruđa i vozila, plasman robe za tržište,