

Ionske tekočine – hidravlične tekočine prihodnosti

Milan KAMBIČ, Darko LOVREC

Razvojni inženirji si zelo prizadevajo, porabljajo veliko časa in sredstev, da bi našli hidravlično tekočino, ki bi bila blizu idealni hidravlični tekočini. Med drugim bi tako morala biti negorljiva, netoksična, imeti odlične mazalne lastnosti, temperaturno neodvisne fizikalno-kemijske lastnosti itd.

V prispevku bo predstavljena povsem nova vrsta hidravlične tekočine, ki je glede na odlične lastnosti najprimernejši kandidat za idealno tekočino bodočnosti. To je tekočina iz skupine ionskih tekočin. Ionske tekočine so staljene soli, ki vzbujajo posebno pozornost med drugim zaradi zanemarljivega parnega tlaka, širokega tekočega območja, termične stabilnosti tudi pri visokih temperaturah, visoke topnosti polarnih in nepolarnih organskih in anorganskih substanc, zanimivih od narave kationov in/ali anionov odvisnih lastnosti solvacije in koordinacije. Te edinstvene lastnosti jih delajo zelo privlačne še zlasti za aplikacije na področju zelene kemije. Med številnimi možnimi uporabami ionskih tekočin, ki so omenjene v literaturi, so: medij za čiste procese ekstrakcije vrste tekočina-tekočina, topila za elektrokemične aplikacije, katalitični kreking polietilenov, polimerizacija radikalov, tehnologije nanomaterialov in hidravlična tekočina.

■ 1 Uvod

Že od začetka uporabe hidravličnih tekočin človek stremi k izboljšanju njihovih lastnosti. Zaradi tega je v dobrih dveh stoletjih njihove uporabe število različnih tekočin, ki jih dandanes uporabljamo v hidravličnih napravah, precej naraslo. Vsaka od njih ima prednosti na določenem področju uporabe. Voda je na primer negorljiva, mineralno olje najbolj univerzalno uporabno, biološko hitreje razgradljiva olja manj ogrožajo okolje, hidravlična olja za uporabo v prehrabeni industriji lahko pridejo v stik z živili in podobno. Nobena tekočina pa ni tako univerzalna, da bi lahko izpolnila včasih zelo različne ali celo protislovne zahteve na posameznih področjih uporabe. Razvojni inženirji si zelo prizadevajo, porab-

ljamo veliko časa in sredstev, da bi našli hidravlično tekočino, ki bi bila blizu idealni hidravlični tekočini. Med drugim bi tako morala biti negorljiva, netoksična, imeti odlične mazalne lastnosti, temperaturno neodvisne fizikalno-kemijske lastnosti itd.

V nadaljevanju bo sledila predstavitev povsem novih vrst tekočin, katerih delež uporabe bi se zaradi opisanih prednosti v prihodnosti lahko zelo povečal in jih zaradi tega lahko na podlagi dosedanjih posamičnih odličnih lastnosti označimo kot hidravlične tekočine prihodnosti.

■ 2 Ionske tekočine

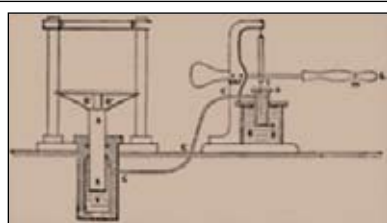
Danes težko z gotovostjo trdimo, katere tekočine bodo imele v prihodnosti pomembno vlogo. To je odvisno od rezultatov sedanjih in prihodnjih raziskav in testiranj, smeri razvoja fluidne tehnike, gibanja cen surovin na svetovnih trgih ter še marsičesa. Z veliko večjo verjetnostjo lahko rečemo, da tudi v bližnji prihodnosti še ne bomo uporabljali univerzalne tekočine, ki bi bila tako

superiorna in blizu idealni, da bi izpodrinila vse ostale. Vsekakor pa lahko opozorimo na ionske tekočine, ki jim bo kot popolnoma novim potencialnim hidravličnim tekočinam v nadaljevanju dan največji poudarek.

2.1 Kaj so ionske tekočine?

Najprej pojasnimo izraz »ionske tekočine«. Poenostavljeno bi lahko dejali, da so ionske tekočine tekoče oziroma staljene soli. V širšem pomenu ta pojem pomeni vse staljene soli, na primer natrijev klorid pri temperaturah višjih od 800 °C. Vendar se danes izraz »ionska tekočina« uporablja za soli z relativno nizkim tališčem. Uveden je bil z namenom, da bi z njim pokrili soli s tališči pri temperaturah pod 100 °C. Eden od razlogov je bil, da bi se izognili besedam »staljena sol« v izrazih, kot je »temperatura okolice staljenih soli«, drugi ustvariti vtis hladnosti, tretji pa morda name- ra po patentiranju [1]. Ionska tekočina »je sestavljena v celoti iz ionov (staljen natrijev klorid; medtem ko je NaCl v vodi zgolj vodna raztopina ionov). Prej so to imenovali talina soli,

Mag. Milan Kambič, univ. dipl. inž., Olma, d. d., Ljubljana
Doc. dr. Darko Lovrec, univ. dipl. inž., Univerza v Mariboru, Fakulteta za strojništvo



prva hidravlična tekočina:
voda



danes navadno v uporabi:
olja na mineralni osnovi



nova priložnost:
ionske tekočine – IL

Slika 1. Tekočine v fluidni tehniki – nekoč, danes in jutri

kar daje predstavbo o delu pri visokih temperaturah, z visoko viskoznim in korozivnim medijem» [2].

Ionske tekočine s tališčem pri temperaturi okolice so sestavljene iz obsežnih in asimetričnih organskih kationov, kot so 1-alkil-3-metilimidazolij, 1-alkilpiridinij, 1-metil-1-alkilpirolidinij ali amonijevi ioni. Uporabljamo številne anione, od enostavnih halidov, ki znižujejo visoke temperature tališča, do anorganskih anionov, kot so tetrafluorborati in heksafluorofosfati, ter do obsežnih organskih anionov, kot so bis(trifluorosulfonil)amidi, triflati ali tosilati [3]. Primer prikazuje *slika 2*.

Kationi (običajno organski) in anioni (običajno anorganski) v ionskih tekočinah so formulirani tako, da nastale soli težko kristalizirajo. Ionska tekočina je zato tekoča v širokem temperaturnem območju [3].

Pomembna značilnost ionskih tekočin je možnost prilagajanja njihovih fizikalnih in kemijskih lastnosti s spreminjanjem narave aniona in kationa. Število možnih kombinacij je ekstremno visoko in zaradi tega naj bi bilo možno »prikrojiti« najboljšo ionsko tekočino za vsak primer uporabe.

2.2 Prednosti ionskih tekočin

Osnovne prednosti ionskih tekočin so naslednje:

- praktično nimajo parnega tlaka,
- niso vnetljive,
- visoka termična in mehanska stabilnost,
- široko območje tekočega stanja,
- električna prevodnost,
- visoka elektrokemična stabilnost.

2.3 Lastnosti ionskih tekočin

V nadaljevanju bodo поблиže predstavljene tiste najpomembnejše lastnosti tekočine, ki so pomembne z vidika njene uporabe kot hidravlične tekočine.

2.3.1 Tališče

Kaj razlikuje »ionsko tekočino« od staljene soli? V točki 2.1 je bilo že omenjeno, da se izraz ionska tekočina danes uporablja za soli z nizkim tališčem, običajno pod 100 °C ali celo pod temperaturo okolice. Vendar pa je bistvena razlika med ionskimi tekočinami in konvencionalnimi staljenimi solmi ta, da ionske tekočine najpogosteje vsebujejo organske katione. To omogoča ustrezno razlikovanje brez skrbi, da bi nekatere staljene soli lahko imele nižja tališča kot nekatere ionske tekočine [4].

Tekoče območje je pri ionskih tekočinah lahko veliko širše kot pri običajnih molekularnih topilih. Voda je na primer tekoča v območju 100 °C (0 do 100 °C), diklormetan pa v ob-

močju 135 °C (–95 do 40 °C). Na spodnjo temperaturno mejo zgostitve (bodisi kristalizacijo ali osteklenitev) vplivata struktura in interakcija med ioni. Ionske tekočine, v celoti sestavljene iz ionov in z relativno šibkimi pari ion-ion (v primerjavi s staljenimi solmi), nimajo parnega tlaka oziroma je ta pod mejo detekcije. Za razliko od molekularnih topil je zgornja meja tečenja ionskih tekočin običajno določena s temperaturo termične razgradnje, ne pa s temperaturo izparevanja.

Temperature prehoda trdno-tekoče so pri ionskih tekočinah lahko (idealno) pod temperaturo okolice in celo do –100 °C. Najbolj učinkovita metoda za določanje temperature prehoda je diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC = Differential Scanning Calorimetry).

Na tališče ionskih tekočin vpliva velikost ionov, in sicer tako anionov kot tudi kationov (v splošnem večji ioni znižujejo tališče), poleg tega pa tudi simetrija kationov (naraščajoča simetrija viša tališče in obratno) in stopnja razvejenosti verig (pri bolj razvejenih verigah so tališča višja).

Kationi	Anioni
	Cl^- Br^- TsO^- BF_4^- PF_6^- CN^- N_3^- TfO^- Tf_2N^- $(\text{CN})_2\text{N}^-$ AcO^- CF_3CO_2^- NO_3^- ClO_4^- FeCl_4^- AlCl_4^- Al_2Cl_7^- TiCl_6^{2-} $\text{Alkyl}^+\text{F}^-\text{BF}_3^-$ $(\text{Alkyl}^+\text{F}^-\text{PF}_3^-)$

Slika 2. Različni kationi in anioni, prisotni v ionskih tekočinah [3]

2.3.2 Viskoznost

Glede viskoznosti poznamo dve široki skupini tekočin, in sicer newtonske in nenewtonske. Newtonske tekočine imajo konstantno viskoznost ne glede na to, kakšna je strižna napetost, pri nenewtonskih pa se s spremembo strižne napetosti viskoznost poveča ali pa zniža. Čiste tekočine z nizko molekulsko težo so primeri newtonskih tekočin, polimeri, koloidne suspenzije in emulzije pa nenewtonskih tekočin [7]. Doslej so raziskovalci ionske tekočine obravnavali kot newtonske tekočine. Objava, ki bi obravnavale ionske tekočine kot nenewtonske, zaenkrat ni. Res pa je, da v smeri iskanja nenewtonskih ionskih tekočin doslej tudi ni bilo veliko vloženega truda.

Viskoznost ionskih tekočin lahko merimo z enim od treh viskozimetrov: s padajočo kroglico, kapilarnim ali rotacijskim. Najpogosteje uporabljamo kapilarne, in sicer zaradi nižje cene in relativne enostavnosti uporabe, medtem ko nam rotacijski viskozimetri potencialno lahko omogočajo sklepanje o newtonskem obnašanju ionskih tekočin.

Tako kot je izredno veliko število možnih ionskih tekočin, tako se tudi njihove viskoznosti lahko zelo razlikujejo. Podobno kot pri mineralnih oljih ima temperatura tudi pri številnih ionskih tekočinah močan vpliv na viskoznost. V dosedanjih raziskavah se je pokazalo, da imajo kontaminanti, predvsem voda (tudi majhna količina iz okoliškega zraka), zelo velik vpliv na izmerjene viskoznosti. Primerjave viskoznosti različnih ionskih tekočin, ki jih lahko najdemo v literaturi, so zato tvegane in nezanesljive.

2.3.3 Gostota

Gostota je za merjenje verjetno najbolj nezahtevna in nedvoumna fizikalna lastnost ionskih tekočin. V primeru, da razpolagamo s kvalitetno analitično tehniko in volumetrično stekleno posodo, gostoto ionske tekočine lahko merimo gravimetrično (torej s tehtanjem vzorca). Navajane gostote ionskih tekočin so v razponu

med 1,12 in 2,4 g/cm³. Vpliv temperature na gostoto je bistveno manjši kot na primer na viskoznost. Podobno velja tudi za vpliv kontaminantov. Zadnje raziskave kažejo, da je vpliv kontaminantov na gostoto linearno odvisen od njihove vsebnosti. Sicer pa na gostoto ionskih tekočin najbolj vpliva njihova kemijska sestava.

2.3.4 Stisljivost

Stisljivost ima pomembno vlogo pri hidravličnih aplikacijah. Nizka stisljivost hidravlične tekočine omogoča visoke izkoristke strojev, ki obratujejo pri visokih tlakih. Iz preglednice 1 je razvidno, da je stisljivost ionskih tekočin v splošnem nižja kot pri mineralnih hidravličnih oljih in lahko celo nižja kot pri vodi [5].

Nizka stisljivost ionskih tekočin je izredno zanimiva na primer pri membranskih črpalkah in hidravličnih preizkuševalnih napravah z visoko frekvenco obremenjevanja, kjer s pulzirajočimi obremenitvami povzročamo utrujanje materiala. Zaradi nizke stisljivosti so možne višje frekvence obremenjevanja. Razen tega nizka stisljivost povzroča v delovanju hidravlične naprave še celo vrsto drugih pojavov.

Preglednica 1. Stisljivost ionskih tekočin v primerjavi z vodo in klasičnim hidravličnim oljem

Hidravlična tekočina	K [Pa ⁻¹]	Izguba volumna na 10 MPa [%]
Ionska tekočina 1	$3,4 \cdot 10^{-10}$	0,34
Ionska tekočina 2	$3,1 \cdot 10^{-10}$	0,31
Ionska tekočina 3	$4,0 \cdot 10^{-10}$	0,40
Ionska tekočina 4	$4,5 \cdot 10^{-10}$	0,45
Ionska tekočina 5	$5,0 \cdot 10^{-10}$	0,50
Ionska tekočina 6	$3,2 \cdot 10^{-10}$	0,32
Hidravlično olje	$1,0 \cdot 10^{-9}$	1,00
Voda	$5,0 \cdot 10^{-10}$	0,50

2.3.5 Termična stabilnost in vnetljivost ionskih tekočin

Termična stabilnost je ključna zahteva za obratovalno tekočino v procesnih strojih. Ionske tekočine imajo velik potencial, saj so termogravimetrične analize in dolgi trajnostni testi pri visokih temperaturah in tlakih pokazali, da ima veliko tekočin viso-

ko termično stabilnost do temperatur med 250 in 400 °C. Zato jih že uporabljamo kot tekočine za prenos toplote v toplotnih izmenjevalnikih. Tako kot pri ostalih lastnostih ima tudi na termično stabilnost velik vpliv kemijska sestava ionov, medtem ko tlak praktično nima vpliva na to lastnost. Tudi testi vnetljivosti so potrdili visoko termično stabilnost ionskih tekočin, saj v splošnem niso nagnjene k vžigu [5]. Glede na to termična stabilnost ionskih tekočin ni omejujoč dejavnik v strojogradnji. Potrebno pa je izbrati tekočino, ki ustreza namenu uporabe.

2.3.6 Kemijska stabilnost

Kemijska stabilnost obratovalne tekočine je zelo pomembna z varnostnega vidika. Značilen primer je uporaba ionske tekočine za mazanje kisikovih kompresorjev, ki sicer zaradi nevarnosti eksplozije obratujejo brez maziva. Testiranje nekaterih ionskih tekočin pri tlačnih impulzih kisika v višini 300 bar in pri visokih temperaturah do 250 °C je pokazalo, da je stabilnost ionskih tekočin zelo odvisna od kemijske strukture. Nekaterne ionske tekočine so močno reagirale s kisikom, druge pa so bile popolnoma inertne in potemtakem

varne. To je moč razložiti s kemijsko strukturo ionov in njihovo termično stabilnostjo. Daljše stranske verige ionov povečujejo nagnjenost k reakciji s kisikom [5].

2.3.7 Sposobnost mazanja

Mazalne lastnosti ionskih tekočin so doslej testirali že velikokrat na

različne načine. Pokazalo se je, da so v večini primerov boljše kot pri konvencionalnih mazivih. To lahko razložimo z dejstvom, da imajo ionske tekočine edinstveno dipolarno strukturo, ki jim omogoča lahko adsorpcijo na drsne površine strojnih delov v kontaktu. Posledično pride do tvorbe učinkovitega mejnega filma, ki zmanjšuje trenje in obrabo. To še posebno velja pri nižjih kontaktnih tlakih ali večjih površinah.

2.4 Uporaba ionskih tekočin v industriji

Možnosti uporabe ionskih tekočin, ki jih prikazuje *slika 3*, so zelo raznolike. Vseh niti še ne poznamo.

Predvsem v zadnjem desetletju so se začele številne raziskave in razvoj ionskih tekočin za posamezna področja uporabe, precej je pilotnih projektov, v nekaterih primerih pa je že prišlo do komercialne uporabe. Precej raziskav poteka tudi na področju uporabe ionskih tekočin kot maziva, manj pa trenutno na področju njihove uporabnosti kot hidravlične tekočine.

2.5 Ionske tekočine kot hidravlične tekočine

Ionske tekočine so zaradi številnih dobrih lastnosti, naštetih v točki

2.2, idealni kandidati za nova maziva, primerna za uporabo v težkih pogojih, kjer konvencionalna olja in masti ali trdna maziva odpovejo. Nekaj študij s tega področja je bilo doslej že opravljenih. Da bi našli primerno ionsko tekočino za uporabo v pogojih, kot so na primer visok vakuum, ekstremne temperature in visoki tlaki, je potrebno testirati veliko število ionskih tekočin pri različnih pogojih. Doslej so pri testiranjih pogostejše uporabljali reaktivne ionske tekočine kot aditiv, same pa zaradi nevarnosti tribokorozije (predvsem v primeru ionskih tekočin z vsebnostjo fluorina) redkeje. Sinergijski učinek in dolgoročno stabilnost teh zmesi je potrebno še raziskati [7]. Za komercialno uporabo bodo morale ionske tekočine izpolniti dodatne zahteve, kot so sprejemljiva cena, stabilnost, netoksičnost in neškodljivost za okolje.

2.6 Prijaznost ionskih tekočin do zdravja ljudi in okolja

Ionske tekočine so pogosto povezane z besedo »zelen«. Ena od napovedi privzema, da je teoretično možno do 10^{18} takšnih snovi. Skoraj nemogoče je, da bi vse snovi iz tako široke palete lahko šteli kot zelene

[8]. Zato obstajajo ali bodo obstajale ionske tekočine, ki jih lahko zaužijemo, in druge, ki so toksične za okolje, biološko niso razgradljive ali so celo trajne.

Med potencialnimi hidravličnimi tekočinami je torej potrebno izbrati takšne, ki pri namenski uporabi ne bodo predstavljale nevarnosti za zdravje ljudi ali za okolje.

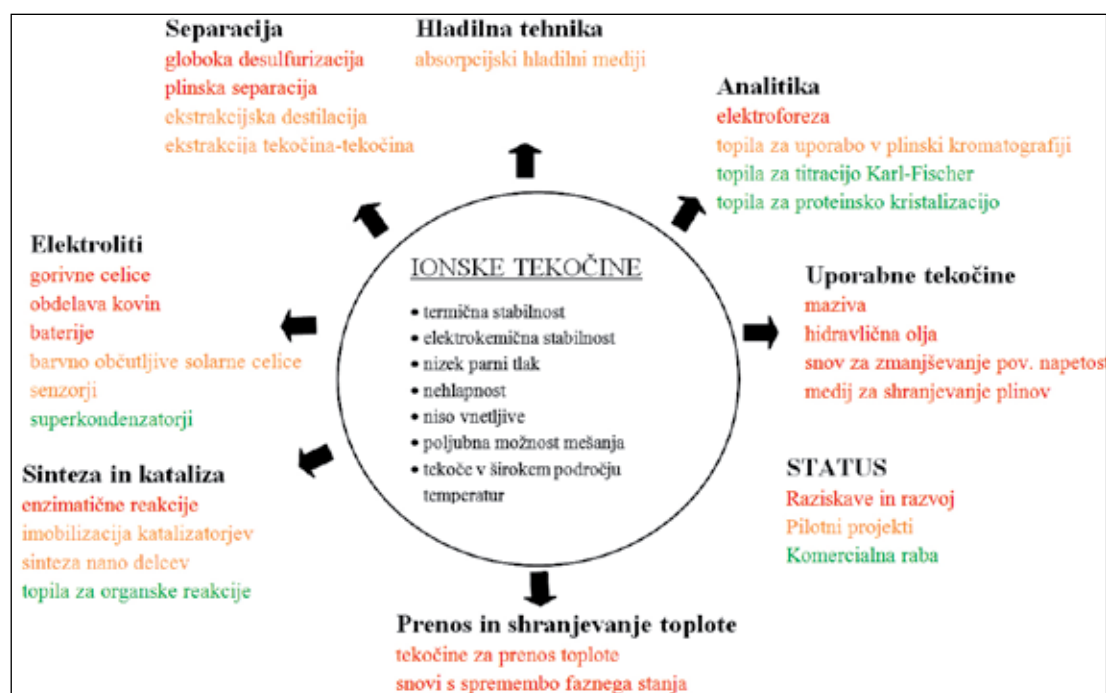
3 Zaključek

Zaradi težnje po poenotenju, izboljšavi posameznih fizikalno-kemijskih lastnosti, zmanjšanju nevarnosti za okolje in zdravje ljudi, je stalno prisotno iskanje boljše, perfektne hidravlične tekočine.

V prispevku so bile opisane ionske tekočine, ki jih lahko označimo kot hidravlične tekočine prihodnosti. Ionske tekočine predstavljajo ogromno množico tekočin, ki se v zadnjih letih že uspešno uporabljajo na nekaterih področjih industrije, ne pa še v vlogi hidravličnih tekočin. Raziskave o primernosti ionskih tekočin za uporabo v hidravličnih sistemih še potekajo, na praktično uporabo in potrditev dobrih obetov z drugih področij industrije pa še čakamo.

Literatura

- [1] Johnson, K.: What's an Ionic Liquid?; The electrochemical society interface (2007), Spring, str. 38–41.
- [2] Marković, S.: Ionske tekočine: seminar, 2006, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Ljubljana.
- [3] Laus, G., Benvivoglio, G., Schottenberger, H., Kahlenberg, V., Kopacka,



Slika 3. Potencialna področja uporabe ionskih tekočin [6]

H., Röder, T., Sixta, H.: Ionic liquids: Current developments, potential and drawbacks for industrial applications; Lenzinger Berichte, 84 (2005), str. 71–85.

[4] Wasserscheid, P., Welton, T.: Ionic liquids in synthesis; 2003, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

[5] Predel, T., Schlücker, E., Wasserscheid, P., Gerhard, D., Arlt, W.: Ionic liquids as operating fluids in high pressure applications; Chem. Eng. Technol. 30 (2007), štev. 11; str. 1475–1480.

[6] Reisinger, A.: Contract research & development at Iolitec, Ionic Liquids Today 3 (2007), štev. 4, str. 2–4.

[7] Bermúdez, M. D., Jiménez, A. E., Danes, J., Carrion, F. J.: Ionic liquids as advanced lubricant fluids, Molecules (2009), štev. 14, str. 2888–2908.

[8] Schubert, T.: How »green« are ionic liquids?, Ionic Liquids Today 1 (2005), štev. 1, str. 3–3.



Mojstri učinkovitosti energije, opreme in trajnosti

16 ENERGETIKA

Energetika, varčna izraba energije in energetski viri

15 TEROTECH-VZDRŽEVANJE

Vzdrževanje, čiščenje in obnova zgradb

Sejem za tiste, ki skrbijo za ponudbo in osveščanje industrije in posameznikov o pomenu učinkovitega vzdrževanja in uporabe objektov, strojev in resursov za konkurenčnost in dolgo življenjsko dobo.

9 EKO

Ekologija in varovanje okolja

5 VARJENJE IN REZANJE

Tehnologija, oprema in materiali



Celjski sejem
15.–18. maj 2012

SEJMI

za strokovnjake in domače mojstre,
za novosti in inovacije,
za energetske varčnost in okoljsko odgovornost,
za trajnostni razvoj!

Sejemska statistika (v letu 2010):

- več kot 800 razstavljalcev iz vseh celin
- več kot 21.000 obiskovalcev iz držav JV Balkana in držav EU
- več kot 50 aktualnih razprav, svetovanj in tekmovanj

