

Inhaltsstoffe wassergemischter Kühlschmierstoffemulsionen



Dieses Infoblatt wurde im Rahmen des Abfallberatungsprogramms BIVA erstellt, das vom Hessischen Umweltministerium von 1993 bis 1998 finanziert wurde. Es wurde zuletzt 02.2009 von W. Denz aktualisiert, der seinerzeit das BIVA-Programm leitete (Kontakt s. letzte Seite).

Die Erfahrungen aus rund 2.900 BIVA-Betriebsberatungen zum „Kosten sparen durch Umweltschutz“ und vielen weiteren PIUS-Projekten sind in dieses und 50 weitere BIVA-Infoschriften eingeflossen, die von Wilfried Denz Umweltberatung bezogen werden können.

A. Einleitung

Kühlschmierstoffe werden in der Metallverarbeitung mit folgenden Zielen eingesetzt:

- Herstellung von Werkstücken mit hoher Oberflächenqualität,
- Verminderung der Werkzeugabnutzung durch Kühlung und Schmierung,
- Späneaustrag und
- Erhöhung der Fertigungsgeschwindigkeit.

In der Bundesrepublik Deutschland werden jährlich rund 1 Mio. Tonnen Schmieröle verkauft. Der Kühlschmierstoffanteil davon liegt bei etwa 7 %. Der Oberbegriff "Kühlschmierstoff" umfasst gemäß DIN 51385 nichtwassermischbare und wassermischbare bzw. wassergemischte Kühlschmierstoffe (siehe Abbildung 1).

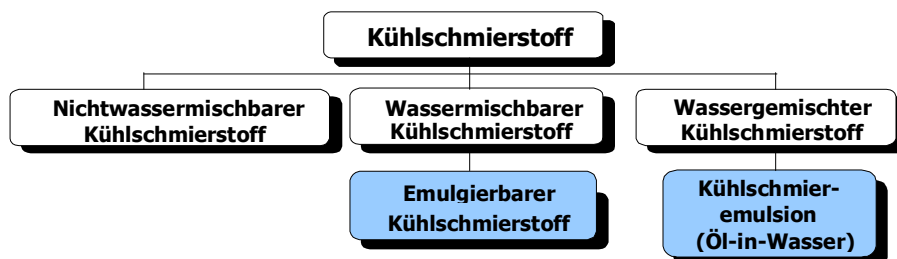


Abbildung 1: Einteilung der Kühlschmierstoffe in Anlehnung an DIN 51385

Der Kühlschmierstoff-Verbrauch unterteilt sich in ca. 60 % nichtwassermischbare und ca. 40 % wassermischbare Kühlschmierstoffe. Bezogen auf das Fertigproduktaufkommen ergibt sich hieraus ein Kühlschmierstoffaufkommen von ca. 1 Mio. Tonnen bei einem Konzentratanteil von 3 %.

Dieses Infoblatt will dem Abfallerzeuger einen Einblick in die komplexe Struktur des Fertigungshilfsstoffes "wassergemischter Kühlschmierstoff" geben. Verbrauchte halogenfreie wassergemischte Kühlschmierstoffe sind in der Regel unter dem EAV-Abfallschlüssel 120109 „Halogenfreie Bearbeitungsemulsionen und -lösungen“ als besonders überwachungsbedürftiger Abfall zu entsorgen. Der Entsorgungspreis orientiert sich - in Abhängigkeit vom Entsorgungsweg - an Eigenschaften des Kühlschmierstoffes wie Ölanteil, Feststoffgehalt, Heizwert, Nitratgehalt etc..

B. Aufbau wassermischbarer bzw. wassergemischter Kühlschmierstoffe

Neben dem Ölanteil enthalten Kühlschmierstoffkonzentrate eine Vielzahl von Zuschlagstoffen. Diese als Additive bezeichneten Zuschläge - rund 500 mögliche Einzelkomponenten werden hierzu verwendet - garantieren die Funktion und Stabilität des Kühlschmierstoffes. Sie helfen somit die zu entsorgende Abfallmenge zu minimieren. Dadurch erschweren sie andererseits aber auch die Trennung

(Spaltung) der verbrauchten und verworfenen Emulsion (siehe Infoblatt ‚Verfahren zur Spaltung von Kühlschmierstoffemulsionen‘). Einige der Additive sind aus arbeitsmedizinischer Sicht bedenklich. Deshalb sind beim Einsatz von Kühlschmierstoffen einige Technische Regeln (abrufbar z.B. unter www.baua.de/prax/ags/trgs.htm) zu beachten, so z.B. die

- TRGS 402 Ermittlung und Beurteilung von Konzentrationen gefährlicher Stoffe in der Luft in Arbeitsbereichen,
- TRGS 403 Bewertung von Stoffgemischen in der Luft am Arbeitsplatz und
- TRGS 611 Verwendungsbeschränkungen für wassermischbare bzw. wassergemischte Kühlschmierstoffe, bei deren Einsatz N-Nitrosamine auftreten können.

Anlagen, in denen Kühlschmierstoffe eingesetzt werden, sollten also auch unter dem Aspekt des Arbeitsschutzes betrachtet werden.

Die wichtigsten Zuschlagstoffe sind:

- Emulgatoren
- Korrosionsinhibitoren
- Polare Wirkstoffe und EP-Additive
- Mikrobiozide
- Lösungsvermittler
- Entschäumer

Sie sind in den folgenden 6 Unterkapiteln bezüglich ihrer Wirkungsweise und Zusammensetzung beschrieben. Detaillierte Infos zu den einzelnen Komponenten finden Sie in einigen Stoffdatenbanken im Internet (siehe Kap. C).

B.1 Emulgatoren

Emulgatoren verhindern das Zusammenfließen der Öltröpfchen und stabilisieren somit die Emulsion. Dieses wird durch Bildung eines geordneten Films von Emulgatormolekülen auf den Öltröpfchen erreicht. Dieser Emulgatorfilm hält die Öltröpfchen in der Wasserphase (siehe Wirkmechanismus).

Man unterscheidet:

Ionische Emulgatoren

Ionische Emulgatoren werden in Wasser in Kationen (positive Ladung) und Anionen (negative Ladung) gespalten (dissoziiert).

Liegen die grenzflächenaktiven Eigenschaften beim Anion vor, spricht man von anionaktiven Emulgatoren. Liegen die emulgierenden Eigenschaften beim Kation vor, so handelt es sich um kationaktive Emulgatoren. Da die Bedeutung der kationaktiven Emulgatoren in den handelsüblichen Kühlschmierstoff-Formulierungen eher gering ist, werden untenstehend aus dieser Gruppe nur die anionischen Emulgatoren beschrieben.

Nichtionische Emulgatoren

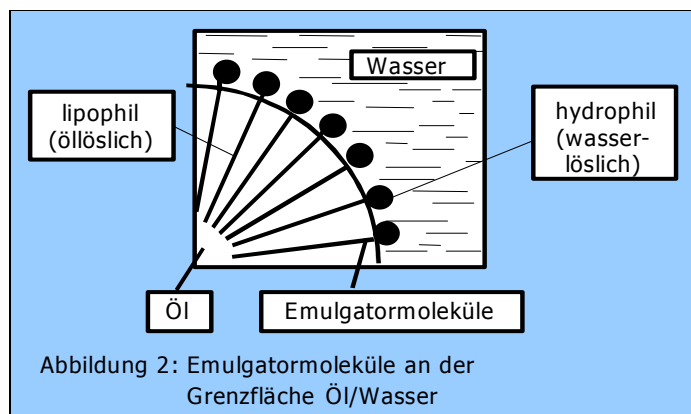
Die nichtionischen Emulgatoren dissoziieren nicht in Wasser. Die grenzflächenaktive Eigenschaft ist im Molekülaufbau begründet.

Wirkmechanismus

Emulgatoren dienen zur Herabsetzung der Grenzflächenspannung der beteiligten Flüssigkeiten "Wasser" und "Öl". Die Emulgatormoleküle sind polar, d.h. sie bestehen aus einem lipophilen (öllöslichen) und einem hydrophilen (wasserlöslichen) Teil. Sie lösen sich bevorzugt an der Grenzfläche zwischen Öltröpfchen und Wasser. Der lipophile Molekülteil ragt, wie Abbildung 2 zeigt, in die Öltröpfchen hinein, der hydrophile Molekülteil in die Wasserphase.

1a. Anionische Emulgatoren

- Alkaliseifen
Als anionische Emulgatoren werden bei höheren pH-Werten seit langer Zeit Seifen langkettiger Fettsäuren eingesetzt. Insbesondere die Natriumseifen haben eine große Bedeutung erlangt.
- Aminseifen
In der historischen Folge traten die Aminseifen in Konkurrenz zu den Natriumseifen. Aminseifen, insbesondere Diethanolamin- und Triethanolaminseifen, garantierten eine ausreichende Emulsionsstabilität bei pH-Werten von ca. 8,5 - 9,0. Alkali- und Aminseifen neigen dazu, mit den Härtebildnern des Wassers - den Calcium- und Magnesium-Ionen - unlösliche Seifen zu bilden, die zu Verstopfungen und Verklebungen der Schmierstoffsysteme führen können. In diesem Zusammenhang sei auf die TRGS 611 - Verwendungsbeschränkungen für wassermischbare bzw. wassergemischte Kühlschmierstoffe, bei deren Einsatz N-Nitrosamine auftreten können - verwiesen (zuletzt geändert 10.2002). Nach TRGS 611 dürfen wassermischbare Kühlschmierstoffe keine sekundären Amine als Komponenten enthalten. Der Arbeitgeber hat sich nach § 16 Abs. 1 GefStoffV zu vergewissern, dass der eingesetzte Kühlschmierstoff den Anforderungen der TRGS genügt.
- Sulfonate
Eine weitere bedeutende Gruppe der anionischen Emulgatoren bilden die Sulfonate. Eingesetzt werden die natürlichen Petrosulfonate und die sogenannten "synthetischen" Sulfonate, die auf synthetischen Kohlenwasserstoffen aufgebaut sind. Die Sulfonate werden in geringerem Maße von den Härtebildnern des Wassers beeinflusst als die Seifen und wirken darüber hinaus wie ein Korrosionsschutzmittel.
- Sulfatierte Fettalkohole und Fettöle
Durch die Sulfatierung natürlicher Fettstoffe, wie etwa Spermöl oder Rüböl, erhält man einen weiteren anionischen Emulgator. Besondere Bedeutung in wassergemischten Kühlschmierstoffen erlangte in der Vergangenheit das Türkischrotöl (sulfatiertes Rizinusöl).



1b. Nichtionische Emulgatoren

- Ethoxylierte Stoffe
Als nichtionische Emulgatoren haben fast ausschließlich ethoxylierte Produkte Bedeutung. Bei der Ethoxylierung werden aus hydrophoben (wasserunlöslichen) Stoffen durch die Anlagerung hydrophiler (wasserlöslicher) Polyethylenoxidketten Emulgatoren hergestellt. Nichtionische Emulgatoren sind unempfindlich gegen die Härtebildner des Wassers und stabilisieren die Emulsion in einem wesentlich weiteren pH-Bereich als ionische Emulgatoren.

B.2 Korrosionsinhibitoren

Neben der Kühlung und Schmierung besteht eine Aufgabe des Kühlschmierstoffes darin, die Werkstücke vor Korrosion zu schützen. Zu diesem Zweck werden den Kühlschmierstoffen Korrosionsinhibitoren (Hemmstoffe, Verzögerer) zugegeben, da Emulsionen allein keinen ausreichenden Schutz bieten. Sie wirken durch die Bildung einer nichtmetallischen Schutzschicht auf dem Werkstück.

Folgende Gruppen werden unterschieden:

- Physikalisch wirkende Inhibitoren
Es handelt sich hierbei um alkylierte polare Moleküle, die als hydrophobe (wasserabstoßende) Schicht an der Metalloberfläche angelagert (adsorbiert) werden.

- Chemisch wirkende Inhibitoren

Die chemisch wirkenden Inhibitoren reagieren mit dem Metall an der Oberfläche (Chemisorption). Die Reaktionsprodukte bilden eine Schutzschicht auf dem Werkstück.

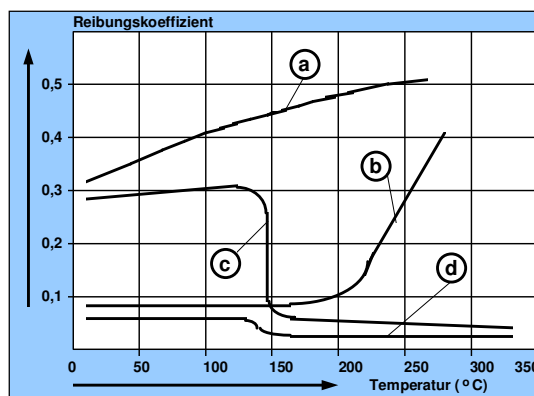
Als Korrosionsinhibitoren können z.B. folgende Stoffe verwendet werden:

- Alkaliseifen
- Sulfonate
- Amine
- Benzoesäurederivate
- Borverbindungen

B.3 Polare Wirkstoffe und EP-Additive

Durch den Ölanteil im Kühlschmierstoff soll sich zwischen Werkzeug und Werkstück beim Bearbeitungsvorgang eine tragende Schmierfilmschicht bilden. Unter dem Einfluss hohen Druckes und den in der Folge temperaturbelasteten Gleitstellen geht die reine Flüssigkeitsreibung in eine Mischreibung über. Rauigkeitsspitzen an den Metalloberflächen können verschweißen und so zu Verschleißerscheinungen an den Werkzeugen führen.

Die Schmierwirkung der Kühlschmierstoffe kann durch die Zugabe von polaren Wirkstoffen und EP-(extreme pressure)-Additiven erhöht werden. Es bilden sich dann Schichten aus polaren Substanzen bzw. Reaktionsschichten. Hierdurch wird der Reibungskoeffizient gesenkt. Dieser ist abhängig von der Materialpaarung an der Kontaktstelle sowie von der Größe der angreifenden Kräfte.



a	Öl
b	Polarer Wirkstoff
c	Öl mit EP-Additiv
d	Öl mit EP-Additiv und polarem Wirkstoff

Abb. 3: Temperaturbezogene Wirkungsbereiche von EP-Additiven und polaren Wirkstoffen

Polare Wirkstoffe

Polare Wirkstoffe werden durch Adsorptions- und Chemisorptions-Vorgänge an die Metalloberfläche gebunden. Fettsäuren z.B. werden an der Oberfläche unter Bildung von Metallseifen gebunden. Mit Erreichen der Schmelztemperatur der entsprechenden Metallseife im Bearbeitungsprozess wird die Wirkung des polaren Wirkstoffes aufgehoben. Aus diesem Grunde endet die Wirksamkeit polarer Additive oberhalb einer Temperatur von ca. 150 °C.

EP-Additive

Als EP-Additive finden Verwendung z.B.:

- Disulfide (inaktiver Schwefelträger - geruchlos)
- Polysulfide
- geschwefelte Olefine
- geschwefelte Fettsäureester
- Phosphorsäureester

Im Unterschied zu den polaren Substanzen reagieren die EP-Additive erst bei höheren Temperaturen mit der Metalloberfläche. Als EP-Additive werden zumeist schwefel- und phosphorhaltige Verbindungen verwendet. Nicht mehr bzw. kaum noch eingesetzt werden die problematischen chlorhaltigen Verbindungen. Schwefelhaltige Additive bilden bei Eisenwerkstoffen nach vorheriger Adsorption und Chemisorption an der Metalloberfläche Eisensulfidschichten. Der Reibungskoeffizient wird von 0,78 bei Stahl auf einen Wert von 0,39 bei Eisensulfid gesenkt.

B.4 Mikrobiozide

Kühlschmierstoffe sind ein idealer Lebensraum für Mikroorganismen. Im wässrigen Milieu liegt bei günstigen Temperaturen ein Nährstoffüberangebot vor. Ein ungehemmtes Mikrobienwachstum führt zu einem Abbau von Einzelkomponenten, verändert den pH-Wert und destabilisiert folglich die Emulsion. Des Weiteren können Ablagerungen von Biomaterial zu einer Verkürzung der Kühlschmierstoff-Badstandzeit führen.

Aufschwimmende Fremdöle führen zum Luftabschluss der Emulsion und bei Stillstandszeiten zu anaeroben Verhältnissen (Sauerstoffarmut) und damit bakteriellem Abbau. Deshalb ist ein Belüften der Emulsion zur Anreicherung mit Sauerstoff sinnvoll. Durch Umwälzen kann der typische Montagseruch eliminiert werden. Auch sollten die Fremdöle regelmäßig bzw. kontinuierlich z.B. durch Skimmer entfernt werden.

Mikrobiozide bewirken eine Abtötung von Bakterien, Hefen und Pilzen. Einige der eingesetzten biozid wirkenden Stoffe sind z.B. Formaldehyddepot-Verbindungen, Isothiazoline und Thiazol.

Mikrobiozide verlängern die Lebensdauer der Emulsion und tragen somit zur Standzeitverlängerung bei. Biozide sollten möglichst nur durch den Kühlschmierstoff-Hersteller oder einen Dienstleister nach Prüfung / Analyse zugegeben werden.

Auch werden verstärkt sogenannte biostabile oder auch pflegeleichte Kühlschmierstoffkonzentrate auf Borsäurebasis angeboten.

B.5 Lösungsvermittler

Lösungsvermittler erhöhen die Löslichkeit der Kühlschmierstoffadditive in der Ölphase, also in den Konzentraten. Verwendung hierfür finden vorwiegend Alkohole und Glykole. Sie tragen auch zur Stabilisierung der Konzentrate bei.

B.6 Entschäumer

Als Entschäumer werden unter anderem Silikone und Siliziumsäureester verwendet. Eine Schaumbildung im Kühlschmierstoffbad kann die Funktion des Kühlschmierstoffes behindern und erschwert die Abtrennung von Fremdölen.

C. Hinweise und Kontakt

Weiterführende Informationen sind im Leitfaden 'Kosten- und Abfallreduktion beim Einsatz von Kühlschmierstoffen' sowie in weiteren unter www.denz-umweltberatung.de und www.pius-info.de abrufbaren Infoschriften enthalten. In Stoffdatenbanken wie www.oekopro.de und www.gefahrstoffe-im-griff.de können online kostenlos ausführliche Infos zu den Inhaltsstoffen von Kühlschmierstoffen bzw. Gefahrstoffen abgerufen werden.

Informationen zu diesem Infoblatt und zum BIVA-Beratungsprogramm erhalten Sie bei:

*Umweltberatung Wilfried Denz
Gasselstiege 231, 48159 Münster
Fax. 0251/23908906
e-mail: w.denz@muenster.de
www.denz-umweltberatung.de*

© **Hinweis zum copyright:** Das Kopieren und Weitergeben der Datei oder von Ausdrucken der Datei wird hiermit ausdrücklich erlaubt. Sie können den Text oder Auszüge aus dem Text auch in anderen Texten / Dateien / Veröffentlichungen verwenden, wenn Sie die Quelle nennen und ein Belegexemplar an W. Denz senden.