

Überwachung 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 diese und 50 weitere Infoschriften eingeflossen, die von Wilfried Denz Umweltberatung bezogen werden können.

A. Einleitung

Gestiegene Anforderungen aufgrund moderner Fertigungsverfahren, Arbeitsschutzaspekte und die Notwendigkeit der Kostenoptimierung zwingen die Betriebe zum sorgsamem Umgang mit dem Kühlschmierstoff. Dieser hat sich vom eher unbedeutenden Hilfsstoff zum wichtigen Betriebsmittel entwickelt.

Das Verwerfen eines Kühlschmierstoff-Bades bedeutet immer Kosten durch:

- den Einkauf neuen Kühlschmierstoff-Konzentrates
- Maschinenausfallzeiten
- Personalkosten
- die Entsorgung der verbrauchten Kühlschmierstoff-Emulsion

Häufig werden in den Betrieben regelmäßig die Kühlschmierstoffe verworfen, obwohl diese unter Umständen noch gebrauchsfähig sein könnten. Ein verlängerter Einsatz der Kühlschmierstoffe vermindert den Abfallanfall erheblich. Voraussetzung hierfür sind die **Überwachung und Pflege** der Emulsionen.

Das vorliegende Infoblatt soll Kühlschmierstoff-Anwendern die wichtigsten Messtechniken zur Überwachung ihres Betriebsmittels vorstellen. Es werden "Vor-Ort Werkstatt-Tests" zur kontinuierlichen Kontrolle des Emulsionszustandes beschrieben. Diese Tests können mit geringem Aufwand selbständig durchgeführt werden.

Die Standzeit und die Funktion von wassergemischten Kühlschmierstoffen werden durch Verunreinigungen verschlechtert. Feste Fremdstoffe, wie Metall- und Schleifkörperabrieb, können zu einer Verkürzung der Werkzeugstandzeit und zu einer Verschlechterung der Oberflächengüte des Werkstückes führen. Flüssige Verunreinigungen, insbesondere die sogenannten Fremddöle wie Bettbahn- und Hydrauliköle, verändern die Eigenschaften des Kühlschmierstoffes. Die Folgen sind u. a.:

- eine Verschlechterung der Kühlwirkung,
- ein verstärkter Mikrobenbefall,
- eine erschwerte Späneabscheidung,
- eine schlechte Filtrierbarkeit und
- eine vermehrte Qualmbildung.

Ziel der Pflegemaßnahmen ist es, die Gebrauchseigenschaften des Kühlschmierstoffes so lange wie möglich zu erhalten. Das bedeutet bei wassergemischten Kühlschmierstoffen:

- Abtrennung fester und flüssiger Fremdstoffe aus der Emulsion,
- Überwachung der Kühlschmierstoff-Eigenschaften,
- Nachdosierung entsprechender Additive.

Veränderungen der Kühlschmierstoff-Qualität können durch die Überwachung erkannt und gegebenenfalls behoben werden. Maßnahmen zur Kühlschmierstoff-Pflege, die auf der Basis der ermittelten Messwerte ergriffen werden können, sind im BIVA-Leitfaden „Kosten- und Abfallreduktion beim Einsatz von wassergemischten Kühlschmierstoffen“ beschrieben.

Tabelle 1: Überblick über die Parameter einer KSS-Prüfung vor Ort

Nr.	Parameter	Grenzwert	Mess-Häufigkeit	Methode
1.	Konzentration des Kühlschmierstoffs	Abweichung um 0,5 - 1 % vom Sollwert	beim Ansetzen bzw. Nachfüllen (bei Zentralanlagen dann wöchentlich)	Hand-Refraktometer (säureabscheidbare Anteile nach DIN oder Titration)
2.	pH-Wert	max. Abfall von 0,5 zum pH-Wert des Ansatzes	beim Ansetzen, dann wöchentlich	Teststäbchen oder Handmessgerät
3.	Keimzahl	10 ⁶ koloniebildende Einheiten/ml	wöchentlich	Teststreifen (dip-slide)
4.	Nitrit-Gehalt der KSS-Emulsion	max. 20 mg/l	wöchentlich	Teststäbchen
5.	Nitratgehalt der KSS-Emulsion	max. 50 mg/l	wöchentlich	Teststäbchen
6.	Nitrat-Gehalt des Ansatz- bzw. Nachfüllwassers	max. 50 mg/l möglichst < 25 mg/l	beim Ansetzen bzw. Nachfüllen	Teststäbchen oder Nachfrage beim Wasserwerk
7.	Temperatur	< 40 °C bzw. keine Überhöhung	regelmäßig	Thermometer
8.	Leitfähigkeit	100 - 5000 µS, kein starker Anstieg	14-tägig	Leitfähigkeitsmessgerät
9.	Aussehen und Geruch	keine auffälligen Veränderungen	mindestens wöchentlich	Sinnesprüfung

Die Messverfahren der Parameter Nr. 1. – 7. werden in diesem Infoblatt ausführlich vorgestellt. Die in Fettdruck dargestellten Prüfungen sind nach der TRGS 611 vorgeschrieben (Technische Regel für Gefahrstoffe 611 „Verwendungsbeschränkungen für wassermischbare bzw. wassergemischte KSS, bei deren Einsatz N-Nitrosamine auftreten können“). Sie sind zusammen mit ihren Prüfhäufigkeiten und Grenzwerten angegeben.

B. Konzentration

Die Konzentration gibt an, welcher prozentuale Volumenanteil an Kühlschmierstoff-Konzentrat in der Emulsion enthalten ist. Die Überwachung der Konzentration ist wichtig, um die Schmierwirkung und den Korrosionsschutz zu erhalten. Des weiteren begünstigt eine Ausmagerung der Kühlschmierstoff-Emulsion den mikrobiellen Befall.

Messung der Konzentration

1. Refraktometer-Messung

Die Konzentration wird im Betrieb auf einfache Weise mit einem Handrefraktometer bestimmt. Zur Messung werden einige Tropfen der Emulsion auf das Refraktometer gegeben. Abgelesen werden kann der Brechungsindex der Flüssigkeit. Zwischen dem Brechungsindex und der Konzentration besteht ein proportionaler Zusammenhang. Die Konzentration lässt sich mit Hilfe von gerätespezifischen Eichkurven oder Korrekturfaktoren ermitteln.

Nachteile: Der Brechungsindex der Emulsionen ist - außer von der Konzentration - auch von der Tröpfchengröße des Öles in der Emulsion abhängig. Da die Größe der Öltröpfchen mit der Nutzungsdauer zunimmt, eignet sich der Refraktometer-Test nur zur Analyse von Neuemulsionen. Außerdem können Fremddöle, das heißt eingetragene Korrosionsschutzöle, Gleit- und Bettbahnöle sowie Hydrauliköle, das Ergebnis verfälschen. Die Ablesegenauigkeit bei stark verschmutzten Emulsionen ist zudem äußerst schlecht.

2. Konzentrationsbestimmung gem. DIN 51368

Gemessen wird der mit Säure abzuschheidende Anteil im wassergemischten Kühlschmierstoff. In einem speziellen Messkolben - dem Bohrölprüfer - wird eine Emulsions-Probe von 100 ml mit 30-38 %iger Salzsäure versetzt. Das Volumen der abgeschiedenen Ölmenge kann an einer Skala des Messkolbens nach 24 Stunden abgelesen werden.

Auch die Konzentrationsbestimmung nach DIN 51368 wird durch eingetragene Fremddöle verfälscht. Eine Separation des Fremddölanteils wird daher empfohlen.

3. Konzentrationsbestimmung durch die Titration anionischer Komponenten

Voraussetzung ist, dass wesentliche Anteile des Emulgator- und Inhibitor-Systemes anionischen Charakter besitzen (Hersteller-Angabe). Im geschilderten Verfahren werden die anionischen Substanzen mit Hilfe kationischer Komponenten chemisch umgesetzt. Die bis zu einer Farbumschlagsreaktion zugegebene Menge an kationischen Komponenten erlaubt die Berechnung der Konzentration.

Einemulgierte Fremddöle werden nicht erfasst. Aus diesem Grunde kann der Fremddölanteil in einer Emulsion in Verbindung mit der Messung im Bohrölprüfer oder im Handrefraktometer bestimmt werden.

Nachteile: Bei den oftmals stark verschmutzten Emulsionen ist der Umschlagspunkt nur ungenau zu erkennen. Das Verfahren wird selten angewendet. Weitere Verfahren sind:

4. Konzentrationsbestimmung über die Alkalireserve
5. Chromatographische Verfahren (GC, IR)

In den Betrieben werden vor allem die Methoden B.1 und B.2 angewendet. Die Verfahren B.3, B.4 und B.5 sind für einen Betrieb ohne aufwendige Labortechnik nicht durchführbar.

C. pH-Wert

Der pH-Wert in wassergemischten Kühlschmierstoffen sollte im Interesse einer optimalen Prozessführung im Bereich zwischen 8,0 und 9,0 liegen. Dieser pH-Wert stellt einen Kompromiss aus den im folgenden aufgelisteten Kriterien dar:

- Ein Absinken des pH-Wertes gegen 7,0 in vorwiegend mit anionischen Emulgatoren stabilisierten Kühlschmierstoffen führt zu einem allmählichen Zerfall der Emulsion.
- Niedrige pH-Werte begünstigen die Bildung von N-Nitrosaminen (siehe Kap. E).
- Sehr hohe pH-Werte sind aus Gründen der Hautverträglichkeit zu vermeiden.
- Bestmöglicher Korrosionsschutz ist in einem pH-Bereich von 8,5 bis 13 gegeben.
- Die Lebensbedingungen von Bakterien sind im schwach alkalischen Medium bei pH-Werten von 7 bis 9,5 optimal. Pilze bevorzugen eine schwach saure Umgebung mit pH-Werten von 5 - 6,9.

Der pH-Wert in Kühlschmierstoffen ist eine einfach und schnell zu bestimmende Größe. Allein hat er jedoch keine Aussagekraft über den Zustand des Kühlschmierstoffes. pH-Wert-Veränderungen können unter anderem durch eingetragene Fremdstoffe oder durch starken mikrobiellen Befall der Emulsion verursacht werden, z.B. führen die als Stoffwechselprodukte von den Mikroorganismen abgeschiedenen organischen Säuren zu einem Abfall des pH-Wertes und somit zu Zersetzungsreaktionen der Emulsionen. Größere Schwankungen sollten Anlass zu einer genaueren Untersuchung des Kühlschmierstoffes geben.

Messung des pH-Wertes

1. Indikatorpapiere

Indikatorpapiere stellen die einfachste Methode der pH-Wert-Bestimmung dar. Bei Messungen im Betrieb sind sie in der Regel hinreichend genau. Der Messbereich hängt vom pH-Papier ab. Messungengenauigkeiten von bis zu 1,0 pH sind möglich.

2. Potentiometrische pH-Messung

Die potentiometrische pH-Messung erfolgt gemäß DIN 51369. Diese elektrometrische pH-Messung ist mit einer Vergleichbarkeit von 0,3 pH wesentlich genauer als die Bestimmung mit Indikatorpapieren. Es muss jedoch ein entsprechendes Messgerät angeschafft werden.

D. Keimzahl

Kühlschmierstoffe sind anfällig für mikrobiellen Befall. Mikroorganismen wie Bakterien, Hefen und Pilze können zu folgenden Problemen führen:

- Verminderung der Emulsionsstabilität
 - durch Abbau der Emulgatoren und anderer Zuschlagsstoffe
 - durch Absinken des pH-Wertes (siehe Kap. C)
- Korrosionsprobleme an Werkstücken und Maschinen aufgrund des Abbaus von korrosionshemmenden Wirkstoffen und des abgesunkenen pH-Wertes
- Ablagerungen von Biomasse an den Umlaufsystemen der Werkzeugmaschine
- Bildung übelriechender Gase ("Montag-Morgen-Geruch")
- Hygienische und toxikologische Gefährdungen des Bedienungspersonals

Kühlschmierstoffe bieten den Mikroorganismen günstige Lebensbedingungen. Ein ausreichendes Nährstoffangebot bei mittleren Temperaturen von 30 - 40 °C schafft den Bakterien und Pilzen optimale Voraussetzungen zur Vermehrung. Kühlschmierstoffe werden mit Mikroorganismen kontaminiert durch:

- verunreinigtes Ansetzwasser
- Reste infizierter Flüssigkeiten im Kühlschmierstoff-System
- verunreinigte Werkstücke
- unsachgemäße Behandlung durch den Bediener, d.h.
 - Eintrag von Nahrungsmittelresten und Abfällen wie Zigarettenkippen
 - Eintrag von Mikroben in die Emulsion durch Hautkontakt oder Körperflüssigkeiten
- Mikroorganismen aus der Luft

Zwar bestehen zur maximalen Keimzahl keine verbindlichen Richtlinien, es sollten jedoch nicht mehr als 10^6 Keime (bestimmt als Kolonie-Bildende Einheiten, KBE) pro ml in der Kühlschmierstoff-Emulsion enthalten sein. Bei hohen Keimbelastungen - etwa 10^7 bis 10^8 KBE pro ml - können auch vermehrt krankheitserregende (pathogene) Keime in der Flüssigkeit vorhanden sein.

Messung der Keimzahl

1. Eintauchobjektträger (Dip-Slides)

Dip-Slides ermöglichen die Keimzahlbestimmung auch in kleinen Betrieben ohne aufwendige Laborausrüstung. Die mit Nährböden beschichteten Objektträger werden in die Kühlschmierstoff-Emulsion eingetaucht. Geschützt durch Aufbewahrungsröhrchen müssen sie dann 24 Stunden bei Temperaturen von 27 bis 30 °C in einem Brutschrank bebrütet werden. Brutschränke ausreichender Größe sind zu

Preisen von ab ca. 200,- € im Handel erhältlich (ebenfalls geeignet sind Joghurtbereiter oder andere Geräte mit konstanter Temperatur von 27 - 30 °C). Werden die Dip-Slides bei Raumtemperatur gelagert, kann die Auswertung erst nach einigen Tagen erfolgen. Der Mikrobenbewuchs wird anhand von Vergleichsbildern ausgewertet. Die Nährböden müssen abschließend sterilisiert werden (Bundesseuchengesetz). Diese Methode zur Keimzahlbestimmung hat sich als hinreichend genau erwiesen. Die einfache Handhabung der Dip-Slides hat diesem Verfahren bei den KSS-Verbrauchern zu besonderer Beliebtheit verholfen.

2. Membranfiltration

Die Kühlschmierstoffprobe wird über ein Membranfilter geführt. Die in der Emulsion enthaltenen Keime werden zurückgehalten. Der Filter wird, aufgebracht auf ein Nährmedium, bebrütet. Das Kolonienwachstum ist daraufhin in der Regel gut auszuwerten.

3. Gussplattenverfahren

Beim Gussplattenverfahren wird eine definierte Menge Kühlschmierstoff-Emulsion mit einem flüssigen Nährmedium vermischt in eine Glasschale gegeben. Nach einer Bebrütungszeit von 48 Stunden bei 30 °C können die gewachsenen Mikroben-Kolonien ausgezählt werden. Die Anzahl der Kolonien dividiert durch die Aufgabemenge in ml ergibt die Anzahl der Keime pro ml Emulsion. Je nach der Beschaffenheit des Nährbodens können Pilze, Hefen und Bakterien selektiv bestimmt werden.

E. Nitrat- und Nitritgehalt

Wassermischbare Kühlschmierstoffe dürfen gemäß TRG 611 keine Nitrosierungsagenzien, wie Nitrite oder nitritabspaltende Substanzen, sowie keine sekundären Amine als Komponenten enthalten. Leitsubstanz im Sinne der TRGS ist das N-Nitrosodiethanolamin (NDELA). Der direkte Nachweis von Nitrosaminen ist sehr aufwendig. Untersuchungen haben gezeigt, dass der NDELA-Gehalt unter der tolerierten Grenze liegt, wenn im Kühlschmierstoff weniger als 50 mg/l an Nitrat und 20 mg/l an Nitrit enthalten sind. Der Nitratgehalt muss beim Ansatz und der Nitritgehalt gebrauchter Emulsionen wöchentlich entsprechend TRGS 611 kontrolliert und dokumentiert werden. Werden die Grenzwerte überschritten, ist ein Wechsel oder Teilaustausch der Emulsion notwendig, bzw. eine Inhibierung (Zugabe eines Hemmstoffes, der chemische Veränderungen verhindert) vorzunehmen. Die Bildung von N-Nitrosaminen wird dadurch verhindert.

In diesem Zusammenhang sei auf die Verordnung zum Schutz vor gefährlichen Stoffen (Gefahrstoffverordnung - GefStoffV) verwiesen. Von besonderem Interesse sind die folgenden Passagen:

§ 7 Informationsermittlung und Gefährdungsbeurteilung

„...der Arbeitgeber zunächst festzustellen, ob die Beschäftigten Tätigkeiten mit Gefahrstoffen durchführen oder ob Gefahrstoffe bei diesen Tätigkeiten entstehen oder freigesetzt werden.“

§ 14 Unterrichtung und Unterweisung der Beschäftigten

„Der Arbeitgeber stellt sicher, dass den Beschäftigten eine schriftliche Betriebsanweisung gemäß Satz 2, die der Gefährdungsbeurteilung Rechnung trägt, in für die Beschäftigten verständlicher Form und Sprache zugänglich gemacht wird. Die Betriebsanweisung muss mindestens Folgendes enthalten: ...“

Anhang IV: Herstellungs- und Verwendungsverbote

Nr. 19 Kühlschmierstoffe:

- (1) Kühlschmierstoffe, denen nitrosierende Agenzien als Komponenten zugesetzt worden sind, dürfen nicht verwendet werden.
- (2) Der Arbeitgeber hat sich im Rahmen der Gefährdungsbeurteilung nach § 7 zu vergewissern, dass den eingesetzten Kühlschmierstoffen keine nitrosierenden Stoffe zugesetzt wurden.

Messung des Nitrat- und Nitritgehaltes

1. Nitrat- und Nitrit-Bestimmung mit Teststäbchen

Die Messung des Nitrat- und Nitritgehaltes kann hinreichend genau mit Teststäbchen zum Nachweis und zur halbquantitativen Bestimmung von Nitrat- bzw. Nitrit-Ionen vorgenommen werden. Diese Teststäbchen sind im Handel erhältlich.

2. Nitrat- und Nitrit-Bestimmung gem. DIN 38405

Über die Messung mit Teststäbchen hinaus kann die Nitrat- und Nitrit-Bestimmung auch nach den Vorgaben der DIN 38405, Teil 9 und 10 - Anionen (Gruppe D) Bestimmung des Nitrat- bzw. Nitrit-Ions - erfolgen.

F. Temperatur

Temperaturen ab 30 °C oder sogar über 40 °C verstärken das Mikroben-Wachstum in Kühlschmierstoffbädern. Die Ursache für eine zu hohe Badtemperatur ist in der Regel ein zu geringes Behältervolumen. Erhöhte Temperaturen begünstigen zudem - laut TRGS 611 - die Bildung von N-Nitrosaminen. Es sollten daher anwendungstechnische Grenzwerte der Temperatur nicht überschritten werden. Dies sind max. 40 °C bei Zerspanungsoperationen und 60 °C beim Warmwalzen von Aluminium. Die Messung kann mit jeder herkömmlichen Temperaturanzeige durchgeführt werden.

G. Wartungsplan

Entsprechend § 7 der Gefahrstoffverordnung hat der Arbeitgeber sich zu vergewissern, dass der eingesetzte wassergemischte Kühlschmierstoff den Anforderungen der TRGS 611 genügt. Das Ergebnis der Ermittlungen hat er der zuständigen Behörde auf Verlangen vorzulegen. Aus diesem Grunde ist eine Erfassung und Archivierung der Messergebnisse notwendig. Für die Dokumentation ist die Verwendung von standardisierten Wartungsprotokollen zu empfehlen. Ein entsprechendes Blatt ist diesem Info im Anhang beigelegt.

H. Hinweise

Download der TRGS 611: www.baua.de/de/Themen-von-A-Z/Gefahrstoffe/TRGS/TRGS-611.html

Download der GefStoffV: http://bundesrecht.juris.de/bundesrecht/gefstoffv_2005/gesamt.pdf

Weiterführende Informationen zur spanenden Metallbearbeitung sind in weiteren unter www.denz-umweltberatung.de und www.pius-info.de abrufbaren Infoschriften enthalten.

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 ist gewünscht und 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.

Anhang 1: Pflege- und Wartungsprotokoll für die Überwachung wassergemischter Kühlschmierstoffe

Maschinenbezeichnung/Standort:							Sollkonzentration, von – bis (%)		–
Kühlschmierstoff-Produktname:							Soll-ph-Wert, von – bis		–
Kühlschmierstoff-Volumen (l):							Nitratgehalt des Ansetzwassers (mg/l)		
Einfülldatum/gez.:				/			Härte des Ansetzwassers (°dH)		
Datum	Konzentration (%)	ph-Wert	Keimzahl (KBE/ml)	Nitritgehalt (mg/l)	Nitratgehalt (mg/l)	Temperatur (°C)	Leitfähigkeit (µS)	Aussehen und Geruch, sonstige Bemerkungen	gez.