

Abschlussbericht für den Zeitraum 05/'08 – 07/'10 zum Verbundprojekt

„Entwicklung eines Glycerin-basierten biozidfreien
Kühlschmierstoffs für die industrielle
Metallbearbeitung“

Kennzeichen: 25368-31

Antragsteller

DAW Aerocit Schmierungstechnik GmbH (DAW)
Johannisstraße 3, 08412 Werdau
Ansprechpartner und Projektleitung: Harald Draeger

Carl Bechem GmbH (Bechem)
Weststraße 120, 58089 Hagen
Ansprechpartner und Projektleitung: Dr. Oliver Thordsen

Kooperationspartner

Institut für Werkzeugmaschinen und Fertigungstechnik (IWF)
Technische Universität Braunschweig
Langer Kamp 19b, 38106 Braunschweig
Ansprechpartner: Dr. Ralf Bock

Institut für Ökologische und Nachhaltige Chemie (IÖNC)
Technische Universität Braunschweig
Hagenring 30, 38106 Braunschweig
Ansprechpartner: Dr. Hubertus Wichmann

Inhaltsverzeichnis

1	ZUSAMMENFASSUNG	1
2	EINLEITUNG	3
2.1	AUSGANGSLAGE	3
2.2	GENERELLE ANNAHMEN	4
3	ARBEITSERGEBNISSE IWF	5
3.1	TECHNOLOGISCHE BETRACHTUNG (IWF)	5
3.1.1	BESTIMMUNG DER GLYCERINKONZENTRATION	7
3.1.2	ANNÄHERUNGSANALYSE – ADDITIVKONZENTRATION	10
3.1.3	SENSITIVITÄTSANALYSE – ADDITIVKONZENTRATION	26
3.1.4	BESTIMMUNG VON ADDITIVKOMBINATIONEN	33
3.1.5	BENCHMARKVERSUCHE	42
3.2	ÖKONOMISCHE BETRACHTUNG	49
3.2.1	ERGEBNISZUSAMMENFASSUNG DER ÖKONOMISCHEN BETRACHTUNG	49
3.2.2	STOFFSTROMBASIERTES LIFE-CYCLE-COSTING	50
3.2.3	AUFBAU DER SZENARIEN	50
3.2.4	STOFFSTRÖME ÜBER DEN LEBENSZYKLUS	52
3.2.5	ERGEBNISSE DES LIFE-CYCLE-COSTINGS	54
3.2.6	DISKUSSION	57
3.3	ÖKOLOGISCHE BETRACHTUNG	57
3.3.1	ERGEBNISZUSAMMENFASSUNG DER ÖKOLOGISCHEN BETRACHTUNG	57
3.3.2	ÖKOLOGISCHE LEBENSWECHANALYSE	58
3.3.3	VERGLEICHENDE ÖKOBILANZ FÜR DEN GLYCERINBASIERTE KÜHLSCHMIERSTOFF	59
3.4	LITERATUR	71
4	ARBEITSERGEBNISSE IÖNC	72
4.1	BESTIMMUNG DES IM KSS ERFORDERLICHEN GLYCERINGEHALTES	72
4.1.1	ZUSAMMENFASSUNG	72
4.1.2	EINLEITUNG	72
4.1.3	BESTIMMUNG DER BIOZIDEN WIRKSAMKEIT VON GLYCERIN-/WASSER-MISCHUNGEN	73
4.1.4	ERMITTLUNG DER BIOZIDEN WIRKSAMKEIT DES FERTIG FORMULIERTEN GLYCERIN-KSS	81
4.1.5	BESTIMMUNG DES MIKROORGANISMENWACHSTUMS IN DER SCHLEIFMASCHINE	82

4.2 CHEMISCHE ANALYTIK DES GLYCERIN-KSS	85
4.2.1 ZUSAMMENFASSUNG	85
4.2.2 EINLEITUNG	85
4.2.3 ENZYMATISCHE GLYCERINQUANTIFIZIERUNG MITTELS UV-TEST	86
4.2.4 BESTIMMUNG VON GLYCERIN MITTELS DICHEMESSUNG	88
4.2.5 BESTIMMUNG VON AMINEN MITTELS IONENCHROMATOGRAPHIE	91
4.2.6 BESTIMMUNG VON AROMATISCHEN CARBONSÄUREN MITTELS HPLC	96
4.3 BESTIMMUNG VOLATILER VERBINDUNGEN IN WÄSSRIGEN KÜHLSCHMIERSTOFFEN UND IN DER LUFT AM ARBEITSPLATZ	99
4.3.1 ZUSAMMENFASSUNG	99
4.3.2 EINLEITUNG	100
4.3.3 QUANTIFIZIERUNG VON CARBONYLVERBINDUNGEN IN DER RAUMLUFT	100
4.3.4 BESTIMMUNG VON CARBONYLVERBINDUNGEN IN FLÜSSIGEN PROBEN	110
4.3.5 SCREENING VOLATILER VERBINDUNGEN MITTELS SPME-PASSIVPROBENAHEME	116
4.3.6 SCREENING UNPOLARER VOLATILER VERBINDUNGEN MITTELS AKTIVKOHLE-ADSORBER	119
4.3.7 SCREENING POLARER VOLATILER VERBINDUNGEN MITTELS XAD-7-ADSORBER	120
4.4 CHEMISCHE ANALYSE VERSCHIEDENER GLYCERINQUALITÄTEN	122
4.4.1 ZUSAMMENFASSUNG	122
4.4.2 EINLEITUNG	122
4.4.3 PROBENMATERIAL	123
4.4.4 SENSORISCHE PRÜFUNG	123
4.4.5 BESTIMMUNG DER ELEMENTGEHALTE MITTELS ICP-OES	124
4.4.6 ANREICHERUNG UND NACHWEIS FLÜCHTIGER ORGANISCHER SUBSTANZEN MITTELS HEADSPACE-SPME-GC/MS	127
4.4.7 NACHWEIS FLÜCHTIGER ORGANISCHER SUBSTANZEN MITTELS HS-GC/MS	128
4.5 KORROSIONSSCHUTZEIGENSCHAFTEN DES GLYCERIN-KSS	130
4.5.1 ZUSAMMENFASSUNG	130
4.5.2 EINLEITUNG	130
4.5.3 GRUNDLAGEN	130
4.5.4 MATERIAL UND METHODEN	131
4.5.5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION	132
4.6 RECYCLING, ENTSORGUNG, UMWELTVERTRÄGLICHKEIT	134
4.6.1 ZUSAMMENFASSUNG	134
4.6.2 REINIGUNG VON METALLSPÄNEN FÜR DIE STOFFLICHE VERWERTUNG	134
4.6.3 BEHANDLUNG UND ENTSORGUNG VON WASCHWÄSSERN	140
4.6.4 WERKSTÜCKREINIGUNG	143
4.6.5 BEHANDLUNG UND ENTSORGUNG GEBRAUCHTER KÜHLSCHMIERSTOFFE	144

4.7 ÖKOTOXIKOLOGISCHE UNTERSUCHUNG DES GLYCERIN-KSS	146
4.7.1 ZUSAMMENFASSUNG	146
4.7.2 EINLEITUNG	146
4.7.3 GRUNDLAGEN	147
4.7.4 MATERIAL UND METHODEN	147
4.7.5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION	150
4.8 LITERATUR	153
<u>5 ARBEITSERGEBNISSE DAW AEROCIT SCHMIERUNGS-TECHNIK GMBH UND CARL BECHEM GMBH</u>	<u>155</u>
5.1 EINLEITUNG	155
5.2 AUFGABENSTELLUNG UND ZIEL	155
5.3 PROJEKTARBEITEN IM BERICHTSZEITRAUM	155
5.3.1 KENNENLERNEN DER EIGENSCHAFTEN DER BASISFLÜSSIGKEIT GLYCERIN UND ENTWICKLUNG EINER GEEIGNETEN BASISMISCHUNG	155
5.3.2 PRÜFEN DER TRIBOLOGISCHEN EIGENSCHAFTEN	158
5.3.3 VERBESSERUNG DER TRIBOLOGISCHEN EIGENSCHAFTEN	160
5.4 PRÜFUNG DER TECHNISCHEN EIGNUNG DURCH SCHLEIFVERSUCHE AM IWF (ERGEBNISSE S. DORT)	164
5.5 PRÜFUNG DER VERTRÄGLICHKEIT VON ELASTOMEREN MIT DEM FERTIG ENTWICKELTEN GLYCERIN-BASIERTEM KÜHLSCHMIERSTOFF	166
5.6 VORSCHLAG FÜR EIN ADDITIVPAKET ANHAND DER SCHLEIFERGEBNISSE VOM IWF	166

1 Zusammenfassung

- Technologisch

Der entwickelte Glycerin-basierte Schmierstoff ist, beim betrachteten Bearbeitungsverfahren, dem Innenrunds Schleifen von 100Cr6 Stahl, technologisch vergleichbar oder besser in seinem Leistungsverhalten und resultierenden Ergebnisgrößen mit ausgewählten marktgängigen Schmierstoffen. Aufgrund der guten Kühlwirkung des Wasseranteils, des guten Schmiereffekts des Glycerins und der leistungssteigernden Wirkung der Additive konnten Zerspanungsversuche durchgeführt werden, die mit einem reinen Schleiföl auf Mineralölbasis nicht möglich gewesen wären. Das Verhalten des Glycerin-basierten Schmierstoffs in der Maschine ist positiv, es kommt zu keiner Korrosionsentwicklung und Pilzwachstum. Die entwickelte Formulierung des Schmierstoffs ist:

- Für das Basisfluid:
 - Glycerin (40 Vol.-%)
 - Wasser (60 Vol.-%)
 - Additiv BA (0,1 Vol.-%)
 - Korrosionsschutz 1 (1,0 Vol.-%)
 - Entschäumer HP (0,05 Vol.-%)
- Für die Additivierung:
 - Additive 2 (2,50 Vol.-%)
 - Additiv 6 D (0,75 Vol.-%)
 - Additiv 9 (2,00 Vol.-%)

- Ökonomisch

Der Glycerin-basierte Schmierstoff wurde anhand von zwei Bearbeitungsszenarien, dem Drehen und dem Schleifen, mit zwei marktgängigen Schmierstoffen verglichen. Diese Gegenüberstellung ergab, dass eine Emulsion auf Basis von Mineralöl die kostengünstigste Verwendungsalternative bei den Szenarien war. Im Vergleich zum Mineralöl weist der Glycerin-basierte Schmierstoff beim Szenario Drehen niedrigere Kosten auf, beim Szenario Schleifen war das Mineralöl besser.

- Ökologisch

Die potentiellen Umweltwirkungen eines glycerin-basierten Schmierstoffs sind in einer vergleichenden Ökobilanz mit einem Referenzschmierstoff auf Basis von Mineralöl verglichen worden. Unter Anbetracht einer kaskadischen Nutzung von Glycerin weist der entwickelte Schmierstoff in dem betrachteten Untersuchungsrahmen sehr geringe Umweltwirkungen auf und ermöglicht im Vergleich zum Mineralöl eine erhebliche Verringerung der pot. Umweltbelastung. Im vorliegenden Untersuchungsfall ist jedoch auch die Sensitivität der

Ergebnisse von der Berücksichtigung der Rohstoffvorkette zur Bereitstellung von Glycerin hervorzuheben, die an zwei Beispielen exemplarisch abgebildet wird.

- Chemisch

Mit Hilfe von Biostabilitätsuntersuchungen wurde nachgewiesen, dass Glycerinkonzentrationen über 35vol.-% eine konservierende Wirkung auf Glycerin-/Wasser-Mischungen ausüben. Bei der Formulierung des Glycerin-KSS wurde sicherheitshalber ein etwas höherer Glycerinanteil von 40% gewählt, um eventuelle Verluste des Glycerins während des Betriebs der Schleifmaschine auszugleichen. Durch die Zugabe von Glycerin war es möglich, auch ohne das Hinzufügen von Bakteriziden und Fungiziden, einen sicheren Schutz gegenüber dem Befall mit Mikroorganismen zu gewährleisten. In Praxisversuchen wurde die bakterio- und fungistatische Wirkung des fertig formulierten Glycerin-KSS bestätigt.

Die Durchführung von Luftprobenahmen mit unterschiedlichen Sorbentien ermöglichte Übersichtsanalysen zu flüchtigen Verbindungen am Arbeitsplatz des Maschinenpersonals. Es wurde ermittelt, dass durch die Verwendung von Glycerin im Kühlschmierstoff insbesondere keine toxischen Aldehyde und Ketone gebildet werden. Screening-Analysen polarer und unpolarer organischer Verbindungen bestätigten, dass bei der Arbeit mit dem fertig formulierten Glycerin-KSS keine toxischen Substanzen emittiert werden.

Zur chemischen Analytik von wasserlöslichen Kühlschmierstoffen wurden Verfahren zum quantitativen Nachweis von Glycerin, Aminen und aromatischen Carbonsäuren entwickelt und auf die Analytik des Glycerin-KSS angewendet. Dadurch war es jederzeit möglich, die Konzentrationen der Additive während der Anwendung des Glycerin-KSS zu verfolgen. Besonders die Kontrolle des Glycerinanteils ist von großer Bedeutung, da durch die Verdunstung von Wasser der Glyceringehalt im Kühlschmierstoff ansteigt und die Viskosität des Systems beeinflusst wird.

Die sensorische und chemische Untersuchung verschiedener Glycerinqualitäten zeigte, dass sowohl Glycerin pharmazeutischer wie auch technischer Qualität für den Einsatz im Glycerin-KSS geeignet ist. Aus technischen und ökonomischen Gründen wird die Verwendung von Glycerin technischer Qualität erwogen, da bei dieser Aufreinigungsstufe des Glycerins ein niedriger Preis einer hinreichend hohen Reinheit gegenübersteht.

Für den Kühlschmierstoff nach dem Standzeitende wurden unterschiedliche stoffliche Verwertungsmöglichkeiten aufgezeigt. So kann Glycerin aus dem Kühlschmierstoff beispielsweise zur Energiegewinnung oder Produktion von Acrolein eingesetzt werden. Weiterhin wurde gezeigt, dass KSS-haltige Schleifschlämme durch eine Behandlung mit Wasser einfach extrahiert und anschließend einer metallurgischen Verwertung zugeführt werden können. Die Waschwässer aus der Späne- und Werkstückreinigung sind biologisch gut abbaubar und könnten der biologischen Klärung einer kommunalen Kläranlage zugeführt werden.

Mit Hilfe ökotoxikologischer Untersuchungen wurden die Wirkungen des Glycerin-KSS mit einer handelsüblichen Kühlschmier-Emulsion beim Eintrag in die Umwelt verglichen. Als Ergebnis wurde festgestellt, dass der Glycerin-KSS bei drei von vier Testorganismen eine deutlich geringere Toxizität aufwies.

2 Einleitung

2.1 Ausgangslage

Kühlschmierstoffe werden in der spanenden Bearbeitung als Hilfsstoffe eingesetzt, um die Reibung zwischen dem Werkstück und dem Werkzeug zu verringern, die entstehende Reibungswärme in der Kontaktzone und die Späne abzuführen. Schmierstoffe auf Basis von Mineralöl können jedoch zu arbeitsphysiologischen Belastungen des Maschinenpersonals (Atemwegserkrankungen und Hautunverträglichkeiten) führen und sind hinsichtlich der ökologischen Wirkungen (insbesondere durch den Verbrauch an endlichen Ressourcen) als problematisch anzusehen. Innovationen im Bereich der Schmierstoffe verfolgen ein nachhaltiges Wirtschaften mit dem Ziel, Mineralöl als Umwelt und Gesundheit gefährdende Ressource durch unbedenklichere Stoffe zu ersetzen (Substitutionsstrategie). Beispiele hierfür sind der Einsatz von Pflanzenölen wie Rapsöl und Palmöl oder der Einsatz von Abfallfetten wie Tierfett und Altspeisefett.¹

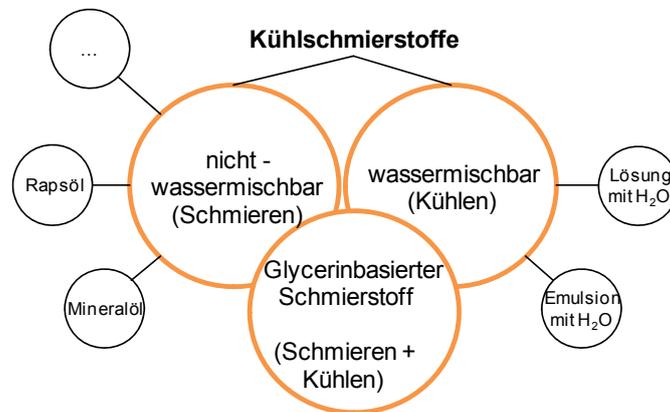


Abbildung 1: Einordnung des glycerinbasierten Schmierstoffs in die Schmierstoffarten

Kühlschmierstoffe (KSS) werden nach der DIN 51385 unterschieden in nichtwassermischbare und wassermischbare Schmierstoffe. Spezifische Kennzeichen der zwei Schmierstoffarten sind die definierte Schmierwirkung des viskosen, nichtwassermischbaren und die Kühlwirkung eines „nicht-viskosen“, wassergemischten KSS.

Die besondere Eigenschaft von Glycerin ist es, als Lösung in Wasser eine Viskosität einzustellen und somit eine definiert einstellbare Schmierwirkung zu erzeugen. Weiterhin kann durch Glycerin als Komponente in Kühlschmierstoffen jegliches Bakterienwachstum unterbunden werden, wodurch auf die Zugabe von Bioziden im Kühlschmierstoff verzichtet werden kann.

Diese Eigenschaften bilden den Ausgangspunkt für die Entwicklung eines neuartigen umweltverträglichen, wasserbasierten Schmierstoffs auf Glycerinbasis mit definierten Schmiereigenschaften (siehe Abbildung 1). Im Rahmen des Verbundvorhabens „Entwicklung eines Glycerin-basierten biozidfreien Kühlschmierstoffs für die industrielle Metallbearbeitung“ wurden im betrachteten Berichtszeitraum technologische und chemische Untersuchungen von glycerinbasierten Basisfluiden und additivierten Kühlschmierstoffen durchgeführt.

¹ Vgl. Dettmer, T. (2006): Nichtwassermischbare Kühlschmierstoffe auf Basis nachwachsender Rohstoffe, Technische Universität Braunschweig, Vulkan-Verlag, Essen, 2006, ISBN 978-3-8027-8694-5.

2.2 Generelle Annahmen

Im Folgenden wird unter „Glycerin“ jeweils Glycerin pharmazeutischer Qualität (Glycamed 99,7%, Fa. Glaconchemie) verstanden. Dieses wurde zum Ansetzen des glycerinhaltigen Kühlschmierstoffs und zur Durchführung von Laborversuchen verwendet.

Folgende Additive wurden von der DAW-Aerocit GmbH und Carl Bechem GmbH formuliert, hergestellt und zur Verfügung gestellt und in Schleif- sowie Laborversuchen getestet:

- Additiv BA – Amin
- Korrosionsschutz 1 – Amin-neutralisierte organische Säure
- Entschäumer HP – Siloxan
- Additiv 2 – flüssiger Polyolester,
- Additiv 5 – wasserlöslicher Phosphorsäureester (ethoxyliert),
- Additiv 6 A – flüssiger Schwefelträger,
- Additiv 6 B – Amin-neutralisierte Thiolverbindung,
- Additiv 6 C – Alkalisalz einer Schwefelverbindung,
- Additiv 6 D – Amin-neutralisierte Thiolverbindung,
- Additiv 9 – Ethylenoxid-Propylenoxid-Mischpolymerisat.

Alle in dieser Arbeit aufgeführten Prozentangaben (%) sind als Volumenprozentangaben (Vol.-%) zu verstehen. Angaben in Masseprozent werden jeweils einzeln gekennzeichnet.

3 Arbeitsergebnisse IWF

Im Folgenden werden die Arbeitsergebnisse des Instituts für Werkzeugmaschinen und Fertigungstechnik (IWF) der TU Braunschweig vorgestellt. Eingangs wird im Abschnitt 3.1 eine technologische Betrachtung bzgl. der Einsetzbarkeit des Glycerin-basierten Kühlschmierstoffes beim Schleifen durchgeführt. Anschließend wird im Abschnitt 3.2 eine ökonomische Betrachtung des entwickelten Kühlschmierstoffes vorgenommen. In diesem Rahmen wird der Glycerin-basierte Schmierstoff anhand zweier Szenarien, dem Drehen und Schleifen, mit drei marktgängigen Schmierstoffen verglichen. Abschließend wird im Abschnitt 3.3 eine ökologische Betrachtung durchgeführt, bei der der entwickelte Schmierstoff mit einem marktgängigen Schmierstoff verglichen wird.

3.1 Technologische Betrachtung (IWF)

Die technologische Schmierstoffentwicklung und -analyse erfolgt entsprechend der in Abbildung 2 dargestellten Versuchssystematik in vier Schritten.

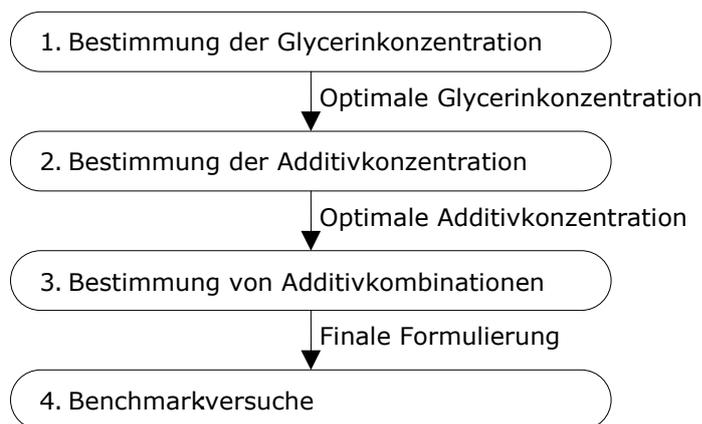


Abbildung 2: Versuchssystematik zur Entwicklung eines Glycerin-basierten Schmierstoffs

Im ersten Schritt erfolgt die Bestimmung der optimalen Glycerinkonzentration. Die Glycerinkonzentration hat Einfluss auf die Viskosität des Schmierstoffs und somit auch auf die erfassbaren Messgrößen. Somit ist es notwendig eine optimale Glycerinkonzentration zu ermitteln, die den technologischen Anforderungen gerecht wird. Im zweiten Schritt erfolgt die Bestimmung der optimalen Konzentration der zu testenden Additive. Hierbei wird dieser zweite Untersuchungsschritt in zwei Unterschritte gegliedert. Zuerst wird in Annäherungsversuchen eine Additivkonzentration ermittelt, die anschließend durch eine Sensitivitätsanalyse weiter verfeinert wird. Im dritten Schritt werden die Additive miteinander kombiniert, um somit positive, neutrale wie auch negative Wechselwirkungen zu identifizieren. Dies bildet die Basis zur Aufstellung der finalen Schmierstoffformulierung. Im letzten und vierten Schritt wird ein Benchmark des Glycerin-basierten Schmierstoffs im Vergleich zu marktgängigen Schmierstoffen durchgeführt.

Im Rahmen der technologischen Untersuchungen werden Lösungen mit variierenden Glycerinanteilen in Wasser gelöst und als Versuchsfluide in Prozessen mit geometrisch unbestimmter Schneide zerspannt. Dabei werden die Fluide hinsichtlich ihrer Eignung zur

Substitution von mineralölhaltigen (vorwiegend nichtwassermischbaren) Kühlschmierstoffen bewertet.

Die Versuche werden an einer Innenrundscheifmaschine TYP S120 der Firma Fritz Studer AG durchgeführt. Der Maschine verfügt über eine wälzgelagerte Schleifspindel der Firma Fischer, die eine maximale Drehzahl n_{max} von 120.000 min^{-1} erreicht. Als Werkstücke für die Zerspanung werden Stahlringe mit einem Ausgangsinnendurchmesser von 50 mm verwendet, die aus Kugellagerstahl 100Cr6 mit einer Härte von 62 HRC bestehen. Die Legierung des Stahls enthält 1 % C, 0,25 % Si, 0,3 % Mn, 0,03 % P, 0,03 % und 1,5 % Cr. Die Stahlringe werden bis zu einem Innendurchmesser von maximal 120 mm zerspannt. Als Werkzeuge werden Schleifscheiben von der TYROLIT SCHLEIFMITTELWERKE SWAROVSKI KG aus kubischem Bornitrid (cBN) und Edelmetallkorund (Al_2O_3) verwendet. Die Abmessungen der Scheiben betragen $40 \times 15 \times 13 \text{ mm}$ mit den Spezifikationen B 126 M 8 VD 49 für das Bornitridwerkzeug und der 452 A 120 K 9 V 3 für das Edelmetallkorundwerkzeug. Die Zerspanungsversuche werden mit einer überflutenden Schmierung durchgeführt, d.h. in Abhängigkeit von der Lösungsviskosität fördert eine Pumpe kontinuierlich bis zu 40 l min^{-1} KSS aus einem 120 Liter Schmierstoffvorrat in die Bearbeitungsstelle. Der KSS wird erneut ohne weitere Aufbereitung im Umlaufsystem zurückgeführt. Die Schmierstoffmenge im Sammelbehälter gleicht einen Temperaturanstieg des KSS aus, so dass für alle Proben ein Temperatureinfluss auf die Viskosität ausgeschlossen werden kann. Grundsätzlich wurden in den Versuchen die Temperaturen der Fluide kontinuierlich erfasst. Der Schmierstoff gelangt in die Zerspanungszone über eine Spaltdüse mit der Öffnungsdicke von 1 mm und -breite von 12 mm.

Die Prozessstellgrößen sind beim Schleifen für zwei Versuchstypen definiert (siehe Tabelle 1). Ausgehend von Basisversuchen erfolgt die weitere spezifische, technologische Bewertung im Anschluss durch Benchmarkversuche. Dazu sind jeweils die Schnittgeschwindigkeit v_c [m s^{-1}], das bezogene Zerspanungsvolumen V'_w [$\text{mm}^3 \text{ mm}^{-1}$] und das bezogene Zeitspanvolumen Q'_w [$\text{mm}^3 \text{ mm}^{-1} \text{ s}^{-1}$] festgelegt. Die Belastung beim Innenrundscheifen mit $Q'_w = 2 \text{ mm}^3 \text{ mm}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ist übertragbar auf einen Außenrundscheifprozess mit einem Schleifscheibendurchmesser von 300 mm und einem Werkstückdurchmesser von 250 mm bei einem bez. Zeitspanvolumen von $8 \text{ mm}^3 \text{ mm}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Tabelle 1: Stell- und Messgrößen für Schleifversuche

Stellgröße	Basisversuch	Verschleißversuch
Werkzeug	cBN	Al_2O_3
V_c (m s^{-1})	60	40
V'_w ($\text{mm}^3 \text{ mm}^{-1}$)	50	50
Q'_w ($\text{mm}^3 \text{ mm}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	0,5	0,5
Messgrößen	Kräfte, Rauheit	Kräfte, Rauheit, Radialverschleiß

Zur Untersuchung der prinzipiellen Einsatzfähigkeit werden zunächst in Basisversuchen unterschiedlich additivierten Glycerin-basierte Fluide sequentiell ohne Versuchsunterbrechung zerspannt. Nach einem ersten Einschleifen (quasistationärer Zustand) folgen jeweils drei Einstiche mit gleichen Zerspannungsvolumina für jeden zu untersuchenden KSS bzw. jede Additivierungsvariante. Auf diese Weise werden die Randbedingungen konstant gehalten, so dass Veränderungen der Messgrößen allein aus dem Wechsel des Schmierstoffs bzw. der Additivierung resultieren.

Aufgrund von hohen Beschaffungskosten stellt der Verschleiß von Schleifscheiben eine wichtige Wirtschaftlichkeitskenngröße dar. Somit ist dieser neben den Schleifkräften und der Oberflächengüte bei der Prozessbewertung zu berücksichtigen. Der Verschleißzustand wird anhand von Abdrücken der Schleifscheibe mit der Plättchenmethode ermittelt. Mit einem vor- und nachgelagerten Abdruck der Schleifscheibe wird dabei die Veränderung der Schleifscheiben-geometrie analysiert und der Verschleiß bestimmt.

Zur Bewertung der Auswirkungen der eingesetzten KSS werden die prozessbeschreibenden Größen und Ergebnisgrößen beim Schleifen ermittelt. Hierzu zählen die Schnittkräfte F_n und F_t (normal und tangential) und die Oberflächengüte R_z . Zur Messung der Schleifkräfte wird ein 3-Komponenten-Piezo-Kraftelement der Firma Kistler vom Typ 9251A eingesetzt, welches über einen Vier-Kanal-Schreiber ausgelesen wird. Das Kraftelement ist als Einpunktauflage in den Spindelstock eingebaut. Anhand der Prozesskräfte können Aussagen zum Schleifverhalten abgeleitet werden.

Grundsätzlich können vereinfacht folgende Angaben zu den Prozesskräften gemacht werden. Hohe Normalkräfte lassen grundsätzlich auf ein schlechtes Materialabtragevermögen beim Schleifprozess schließen. Die Schleifscheibe „drückt“ gegen das Werkstück und übt somit eine Kraft auf die Spindel aus. Demgegenüber stellen hohe Tangentialkräfte ein Indiz für eine gute Materialabnahme dar. Anhand des Quotienten aus Tangential- und Normalkraft (dem sog. Schnittkraftverhältnis) können beide Prozesskräfte in einem Indikator abgebildet werden. Ein hohes Schnittkraftverhältnis ist folglich anzustreben.

Als Ergebnisgröße wird die Oberflächengüte des Werkstücks ermittelt. Die Rauheit erfasst die Riefen auf der Werkstückoberfläche, die durch die Kornschneiden der Schleifscheibe entstehen. Die Rauhtiefenmessung erfolgt mit einem T 1000 Basic der Firma Hommel. Beim Tastschrittverfahren wird das Oberflächenprofil über einen Tastweg von 4,8 mm mit einer Diamantnadel (Messbereich 80 μm) erfasst. Die gemittelte Rauhtiefe R_z wird an drei Punkten in Einzelmessungen aufgenommen und für die Bewertung der KSS jeweils als Mittelwert erfasst.

3.1.1 Bestimmung der Glycerinkonzentration

3.1.1.1 Ergebniszusammenfassung Glycerinkonzentration

Basierend auf den Ergebnissen der Glycerinkonzentrationsversuche wird für die weitere technologischen Untersuchungen hochreines Glycerin (Pharmaqualität mit einer Reinheit > 99,5 %), das von der DAW Aerocit GmbH bereitgestellt wird, verwendet. Die erforderlichen Additive werden von der DAW-Aerocit GmbH und Carl Bechem GmbH zur Verfügung gestellt. Das Grundfluid wird mit der folgenden Zusammensetzung als Ausgangs- und Vergleichsbasis gewählt:

- Glycerin (40 Vol.-%)
- Wasser (60 Vol.-%)
- Additiv BA (0,1 Vol.-%)
- Korrosionsschutz 1 (1,0 Vol.-%)
- Entschäumer HP (0,05 Vol.-%)

Die nachstehenden Prozentangaben (%) sind als Volumenprozentangaben (Vol.-%) zu verstehen.

3.1.1.2 Veränderung der Glycerinkonzentration

Eine spezifische Eigenschaft von Glycerin in Basisfluiden ist die Beeinflussung der Viskosität in Abhängigkeit vom Glycerinanteil. Dies ermöglicht eine bedarfsgerechte Einstellung der Viskosität der KSS Lösung. Das Glycerin erhöht die Viskosität der Lösung und erzeugt somit eine Schmierwirkung, die für einen stabilen Zerspanungsprozess notwendig ist. Die Viskosität ist definiert als ein Maß für die innere Reibung eines strömenden oder fließenden Mediums. Für die Versuche werden die Versuchsfluide mit verschiedenen Glycerinanteilen und daher unterschiedlichen Viskositäten hergestellt. Mittels Cannon-Fenske-Viskosimeter werden die Viskositäten der Versuchsmedien bei 40°C ermittelt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3 dargestellt. Grundsätzlich wird Trinkwasser mit 4 °dH zum Anmischen von KSS für die Zerspanung eingesetzt.

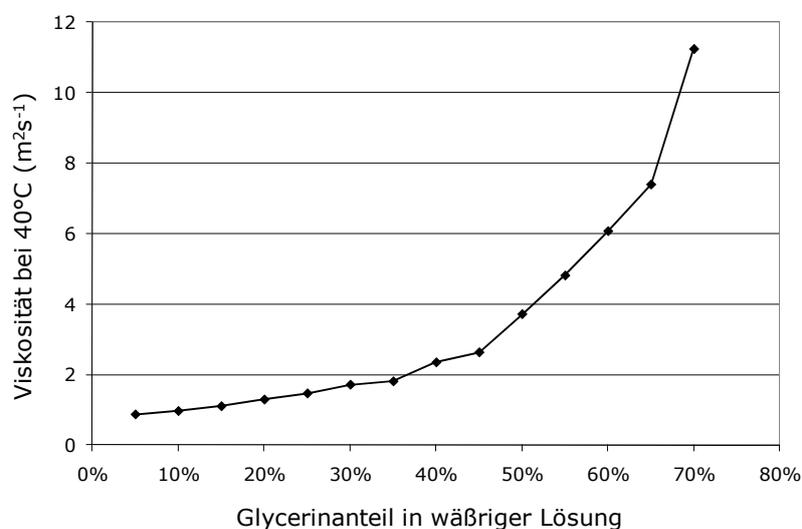


Abbildung 3: Viskosität von wässrigen Lösungen mit veränderlichen Glycerinanteilen

Im Rahmen der Technikumsversuche wird zu ermitteln sein, inwieweit der Glycerinanteil und damit einhergehend die Viskosität des Basisfluids positiv auf die Qualität des Schleifprozesses wirkt. Zu beachten ist dabei, dass mit zunehmender Glycerinzugabe die Viskosität progressiv ansteigt und nicht etwa linear zunimmt.

Zu beachten ist, dass ein Schleifprozess mit Wasser technisch nicht sinnvoll ist. Um jedoch den alleinigen Effekt des Glycerins auf den Schleifprozess zu ermitteln, wird diese Versuchsreihe unter Zugabe von Korrosionsschutzadditiven (zum Schutz der Maschine) durchgeführt.

Zur Identifizierung der zur Zerspaltung notwendigen Glycerinkonzentration wird im Folgenden die Zerspaltung mit einem Basisfluid, bestehend aus Wasser, Korrosionsschutz von der Carl Bechem GmbH und unterschiedlichen Glycerinkonzentrationen, dargestellt.

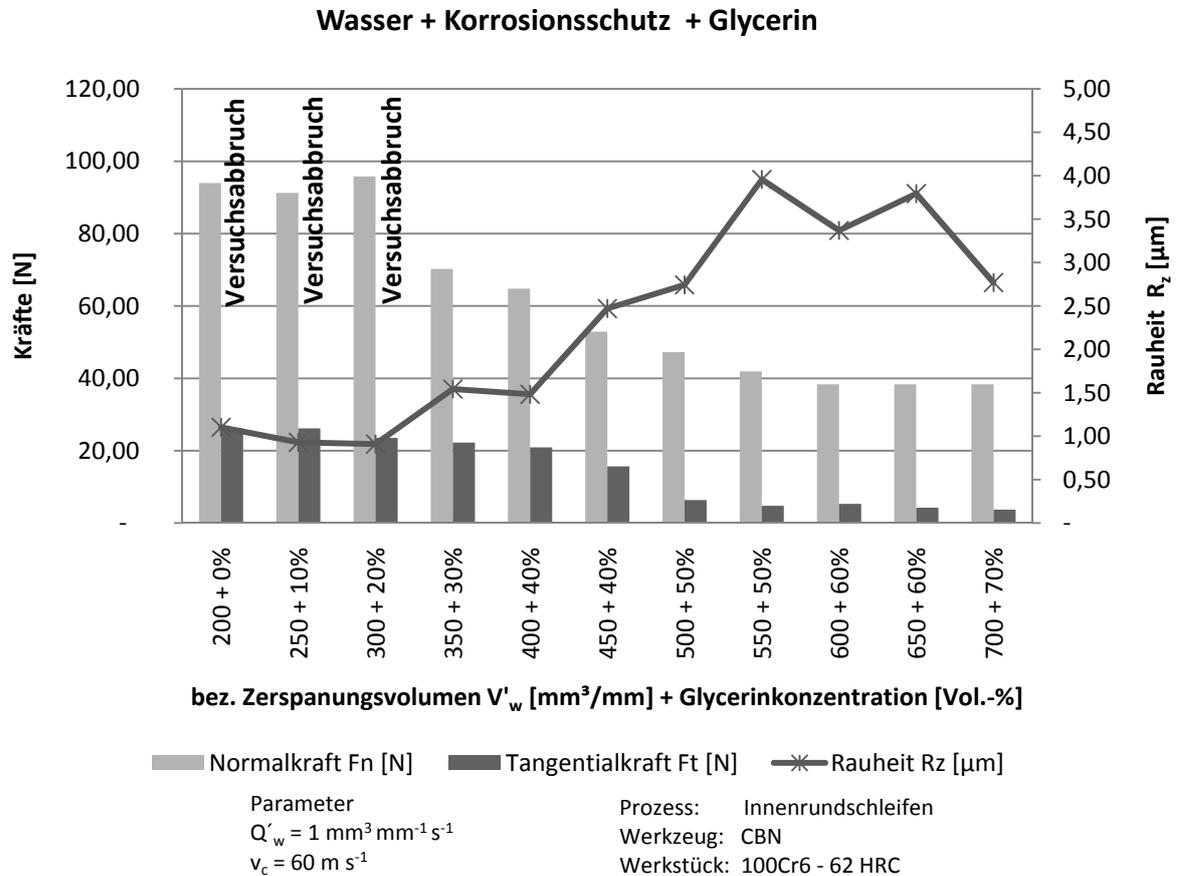


Abbildung 4: Schleifen mit Wasser + Glycerin + Korrosionsschutz

Die Versuchsergebnisse sind in Abbildung 4 zusammengefasst. In dieser Versuchsreihe mussten die ersten drei Versuche abgebrochen werden aufgrund übermäßig hoher Normalkräfte. Erst ab einer Glycerinzugabe von 30 % war die Durchführung eines vollständigen Schleifzyklus realisierbar. Der weitere Verlauf der Normalkraft lässt erkennen, dass zwischen 40 % und 60 % Glycerin im Versuchsfluid ein Schleifprozess mit annehmbaren Normalkräften möglich ist. Eine weitere Zugabe von Glycerin führte allerdings zu keinem weiteren Absinken der Normalkräfte.

Das „Drücken“ der Schleifscheibe senkt die Oberflächenrauheit erheblich. Ab einem Glycerinanteil von 40 % steigt die Oberflächenrauheit allerdings an. Diese resultiert aus der verminderten Normalkraft und kann als Indiz für eine verbesserte Schleifeignung gewertet werden. Im Rahmen des Versuchs wird ein positiver Glycerinanteil von ca. 40 % ermittelt und für die weiteren Versuche eingesetzt.

Insgesamt zeigt sich in den durchgeführten Versuchen, dass ein Glycerinanteil von nahezu 40 % positiv auf die Qualität des Schleifprozesses wirkt. In nachfolgenden Versuchen wird dieses Wasser-Glycerin-Verhältnis nun weiter untersucht (feinere Mischungsverhältnisse), um die bisherigen Erkenntnisse zu bestätigen.

3.1.2 Annäherungsanalyse – Additivkonzentration

Zur Verifizierung ob die Zugabe der Additive im Fluid leistungssteigernd wirksam ist, werden im ersten Schritt Schleifversuche im Rahmen einer Annäherungsanalyse durchgeführt, bevor im zweiten Schritt eine Sensitivitätsanalyse erfolgt. Der Begriff Annäherungsversuche beschreibt, dass durch die schrittweise Erhöhung der Additivkonzentration genau die Konzentration identifiziert wird ab der sich nur noch marginale Veränderungen einstellen. Danach wird in der Sensitivitätsanalyse der Konzentrationsbereich um die identifizierte Konzentration analysiert. Dabei werden die folgenden Additive getestet, die von der DAW-Aerocit GmbH und Carl Bechem GmbH formuliert, hergestellt und zur Verfügung gestellt wurden:

- Additiv 2 – Flüssiger Polyolester,
- Additiv 5 – wasserlöslicher Phosphorsäureester (ethoxyliert),
- Additiv 6 A – Flüssiger Schwefelträger,
- Additiv 6 B – Amin-neutralisierte Thiolverbindung,
- Additiv 6 C – Alkalisalz einer Schwefelverbindung,
- Additiv 6 D – Amin-neutralisierte Thiolverbindung,
- Additiv 9 – Ethylenoxid-Propylenoxid-Mischpolymerisat.

3.1.2.1 Ergebniszusammenfassung der Annäherungsanalyse

Die Auswertung der Versuchsdaten hat ergeben, dass die Additive in den folgenden Konzentrationen eingesetzt werden sollten.

- Die Annäherungsanalyse für das Additiv 2 hat eine Konzentration von 3,0 % als Ausgangsbasis ergeben, aufgrund einer stabilisierenden Wirkung auf die Rauheit sowie zu einem Absinken des Kraftverhältnisses.
- Die Annäherungsanalyse für das Additiv 5 hat eine Konzentration von 3,0 % als Ausgangsbasis ergeben, aufgrund einer stabilisierenden Wirkung auf die Kräfte, jedoch steigt die Oberflächenrauheit an.
- Die Annäherungsanalyse für das Additiv 6 A hat eine Konzentration von 1,0 % als Ausgangsbasis ergeben, aufgrund einer stabilisierenden Wirkung auf die Kräfte und auf die Oberflächenrauheit. Negativ bei der Verwendung des Additivs 6 A ist anzumerken, dass dieses nach der Additivierung zu einer starken Geruchsentwicklung führt und die vorher eher klare Lösung sich milchig-gelb verfärbt.
- Die Annäherungsanalyse für das Additiv 6 B hat eine Konzentration von 1,0 % als Ausgangsbasis ergeben, aufgrund einer stabilisierenden Wirkung auf die Kräfte und auf die Oberflächenrauheit. Im Vergleich zum Additiv 6 A führt die Verwendung des Additivs 6 B nur zu einer geringen Geruchsentwicklung, jedoch verfärbt sich die vorher eher klare Lösung milchig-gelb.

- Die Annährungsanalyse für das Additiv 6 C hat eine Konzentration von 1,0 % als Ausgangsbasis ergeben, aufgrund einer stabilisierenden Wirkung auf die Kräfte und auf die Oberflächenrauheit. Im Vergleich zum Additiv 6 A und Additiv 6 B führt die Verwendung des Additivs 6 C zu keiner Geruchsentwicklung, auch verfärbt sich die vorher eher klare Lösung nicht, jedoch kommt es zu einer Auskristallisierung des Schmierstoffs auf allen damit benetzten Oberflächen.
- Die Annährungsanalyse für das Additiv 6 D hat eine Konzentration von 1,0 % als Ausgangsbasis ergeben, aufgrund einer stabilisierenden Wirkung auf die Kräfte und auf die Oberflächenrauheit. Im Vergleich zum Additiv 6 A und Additiv 6 B führt die Verwendung des Additivs 6 D zu keiner Geruchsentwicklung, auch verfärbt sich die vorher eher klare Lösung nicht. Im Vergleich zum Additiv 6 C jedoch kommt es auch nicht zu einer Auskristallisierung des Schmierstoffs auf den damit benetzten Oberflächen.
- Die Annährungsanalyse für das Additiv 9 hat eine Konzentration von 2,0 % als Ausgangsbasis ergeben, aufgrund einer stabilisierenden Wirkung auf die Kräfte, jedoch steigt die Oberflächenrauheit an.

Bei der weiteren Untersuchung wird das Additiv 6 D verwendet. Dieses ist wie Additiv 6 A, B und C ein flüssiger Schwefelträger, wird aber aufgrund seiner geringeren Toxizität, Geruchsentwicklung und seiner positiven technologischen Wirkungsweise beim Schleifen den genannten anderen Additiven vorgezogen.

3.1.2.2 Additiv 2

Im Rahmen der Annährungsanalyse zur Bestimmung und Validierung der Konzentration des Additivs 2 werden die Konzentrationen 0,0 % - 1,0 % - 3,0 % - 5,0 % betrachtet.

Prozesskräfte und Oberflächenrauheiten

In Abbildung 5 sind die Veränderungen der Prozesskräfte und Oberflächenrauheiten bei der Erprobung des Additivs 2 dargestellt.

Bei zunehmender Additivierung der 40 % Glycerin Lösung mit dem Additiv 2 bleiben die Schleifkräfte stabil mit einer Normalkraft auf dem Niveau von der 40 % Glycerin Lösung und einer leicht abfallenden Tangentialkraft. Die Abnahme kann auf eine zunehmende Schmierwirkung des Additivs hindeuten. Die Auswertung der Oberflächenrauheit zeigt für die 40 % Glycerin Lösung und Additiv 2 zunächst hohe Rauheiten aufgrund des höheren Verschleißes. Ab einer dreiprozentigen Additivkonzentration bleiben die Rauheiten trotz geringerer Abnutzung konstant.

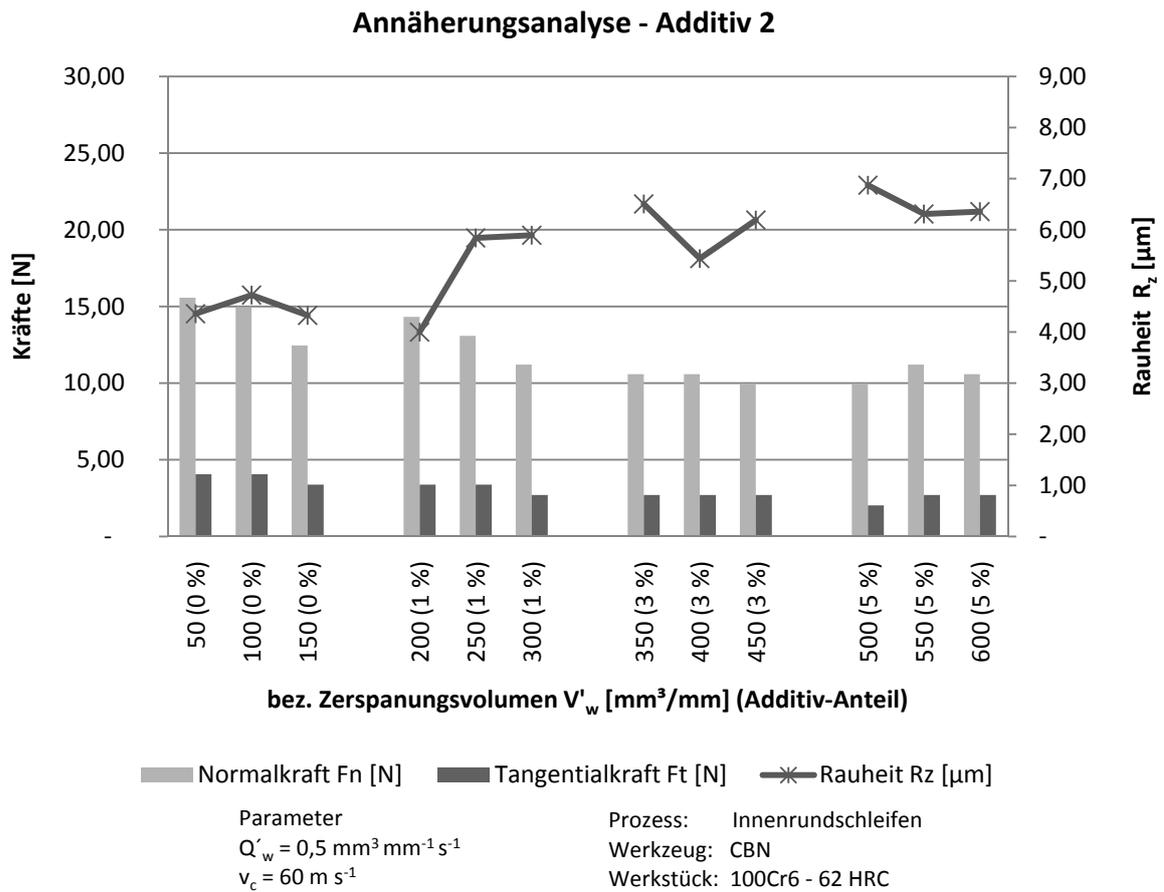


Abbildung 5: Additiv 2 – Annäherungsanalyse: Prozesskräfte und Rauheiten

Viskosität

In Abbildung 6 ist die Veränderung der Viskosität über die Veränderung der Additivkonzentration des Additivs 2 dargestellt. Es zeigt sich, dass eine steigende Konzentration der Additivierung nur eine Veränderung der Viskosität zur Folge hat.

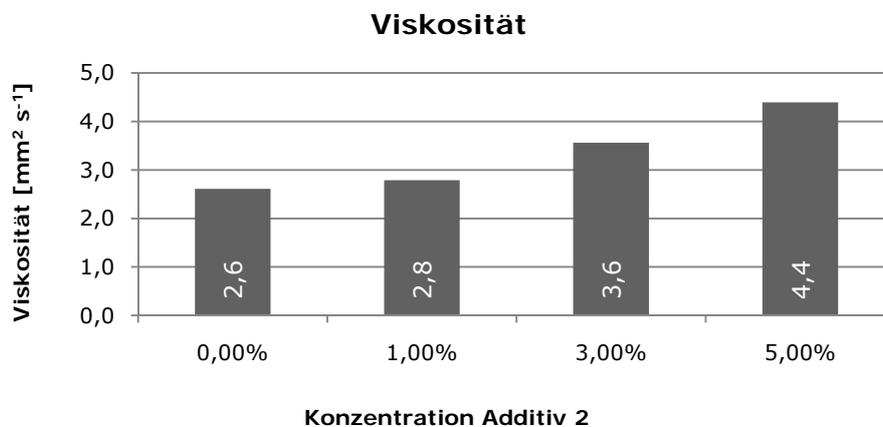


Abbildung 6: Additiv 2 - Annäherungsanalyse: Viskosität

Nebelbildung

Die Verwendung des Additivs 2 führt zu keiner ausgeprägten Nebelbildung.

Schaumbildung

Die Verwendung des Additivs 2 führt zu keiner ausgeprägten Schaumbildung.

3.1.2.3 Additiv 5

Im Rahmen der Annäherungsanalyse zur Bestimmung und Validierung der Konzentration des Additivs 5 werden die Konzentrationen 0,0 % - 1,0 % - 3,0 % - 5,0 % betrachtet.

Prozesskräfte und Oberflächenrauheiten

In Abbildung 7 sind die Veränderungen der Prozesskräfte und Oberflächenrauheiten bei der Erprobung des Additivs 5 dargestellt.

Beim Schleifen mit 40 % Glycerin Lösung mit dem Additiv 5 werden im Bereich von ein bis fünf Prozent geringen bis mittleren Abweichungen unterliegende Normalkräfte und marginal schwankende Tangentialkräfte gemessen. Die Rauheit der Oberfläche steigt bei allen Schleifversuchen mit 40 % Glycerin Lösung und Additiv 5 an.

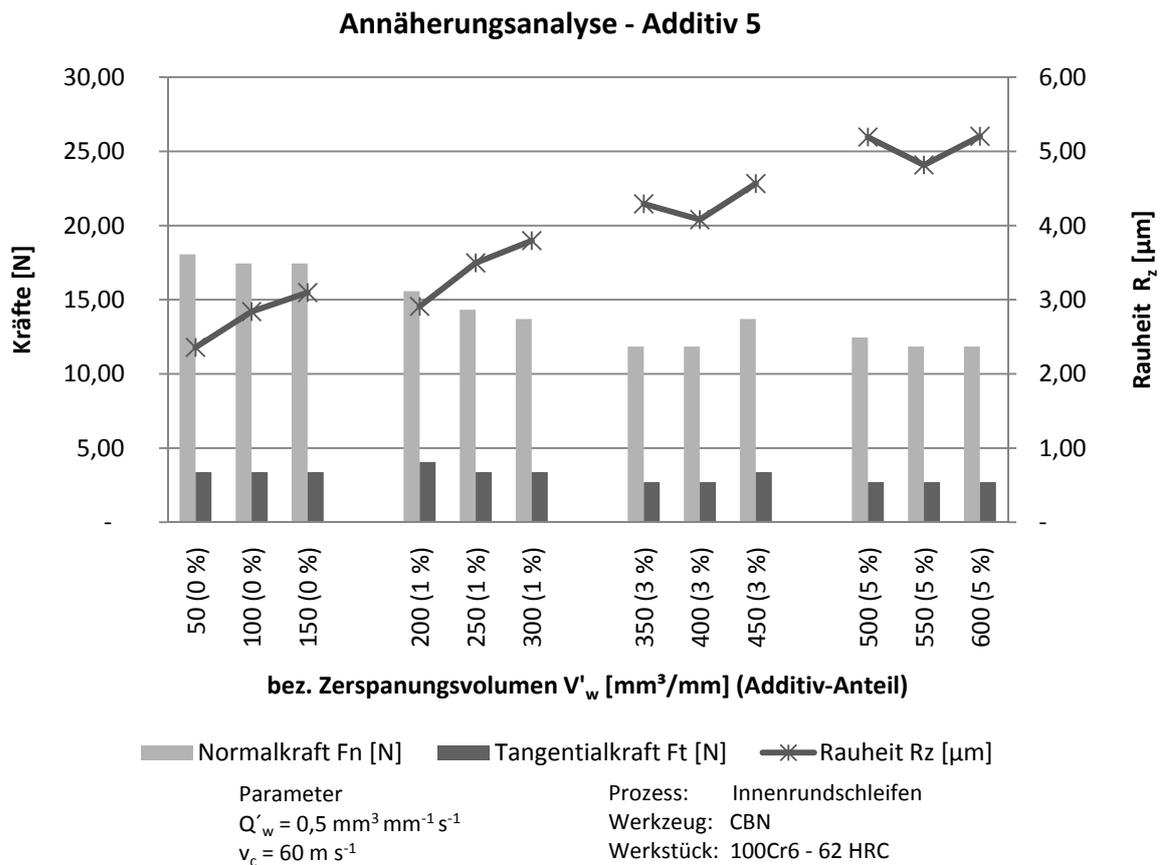


Abbildung 7: Additiv 5 – Annäherungsanalyse: Prozesskräfte und Rauheiten

Viskosität

In Abbildung 8 ist die Veränderung der Viskosität über die Veränderung der Additivkonzentration des Additivs 5 dargestellt. Die Viskosität des Basisfluids erhöht marginal mit zunehmender Konzentration des Additivs 5.

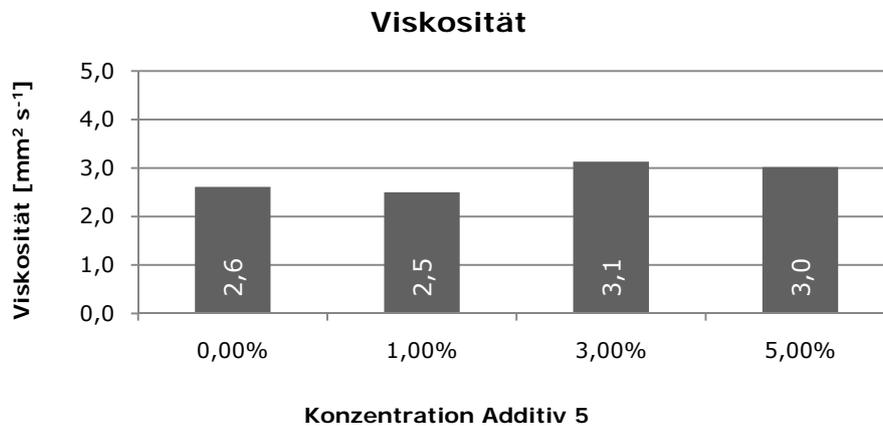


Abbildung 8: Additiv 5 - Annäherungsanalyse: Viskosität

Nebelbildung

Die Verwendung des Additivs 5 führt zu keiner ausgeprägten Nebelbildung.

Schaumbildung

Die Verwendung des Additivs 5 führt zu keiner ausgeprägten Schaumbildung.

3.1.2.4 Additiv 6 A

Im Rahmen der Annäherungsanalyse zur Bestimmung und Validierung der Konzentration des Additivs 6 A werden die Konzentrationen 0,0 % - 0,5 % - 1,0 % - 2,0 % betrachtet.

Prozesskräfte und Oberflächenrauheiten

Die Messergebnisse für die Prozesskräfte sowie die Oberflächenrauheiten der Schleifzyklen sind in Abbildung 9 dargestellt.

Eine Additivierung des Grundfluid mit dem Additiv 6 A weist ein vergleichsweise hohes Schnittkraftverhältnis bei der Zerspanung auf, als wenn ohne Additivierung zerspannt wird. Bei den Schleifversuchen mit zunehmender Additivierung verändern sich die Normal- und Tangentialkräfte vergleichsweise marginal. Hinsichtlich der Rauheit ist eine leicht ansteigende Veränderung der Oberfläche durch die Zugabe des Additivs zu erkennen. Interessant ist die Veränderung der Oberflächenrauheit nach der Additivierung mit 0,5 % und 1 %, da hier der Wert der Oberflächenrauheit unter dem Wert des vorherigen geringer additivierten Kühlschmierstoffs liegt. Somit kann angenommen werden, dass die Zugabe des Additivs einen Einfluss auf die Zerspanung hat.

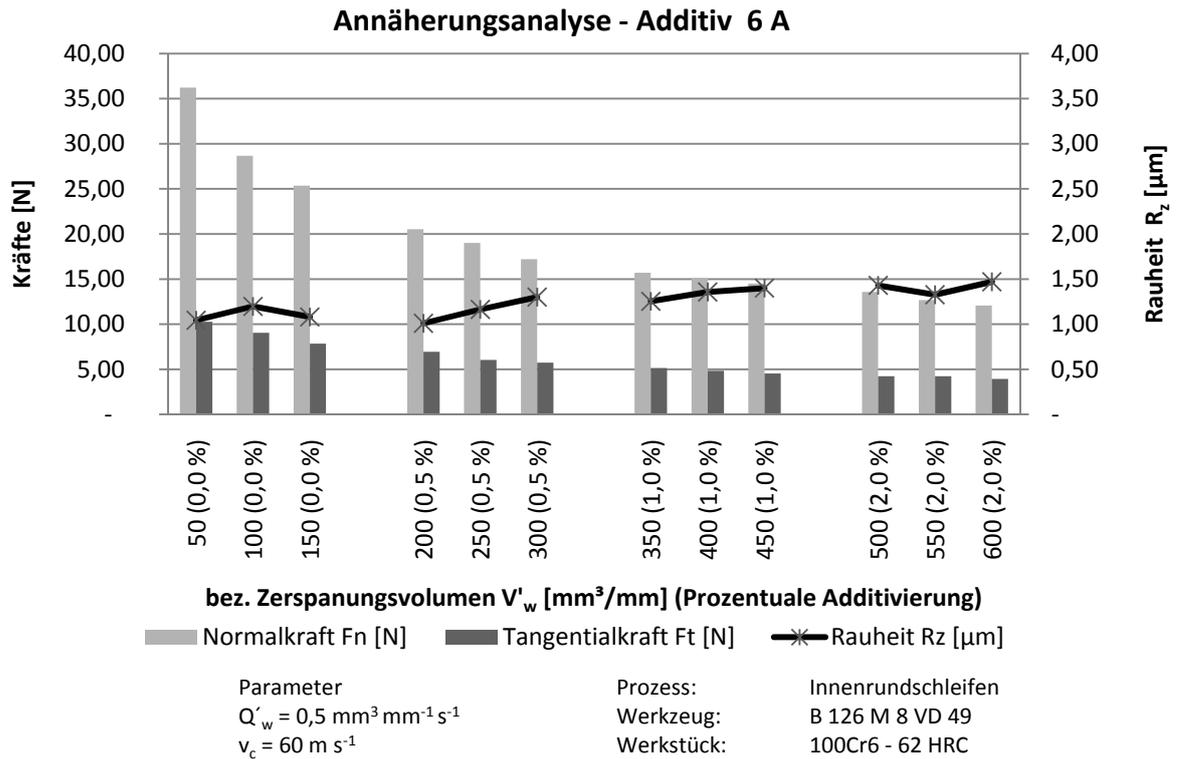


Abbildung 9: Additiv 6 A - Annäherungsanalyse: Prozesskräfte und Oberflächenrauheiten

Viskosität

In Abbildung 10 ist die Veränderung der Viskosität über die Veränderung der Additivkonzentration des Additivs 6 A dargestellt. Es zeigt sich, dass eine steigende Konzentration der Additivierung nur eine marginale Veränderung der Viskosität zur Folge hat. Dieses führt zu einer, wie in Abbildung 9 dargestellt, marginalen Veränderung der Kräfte und Rauheiten.

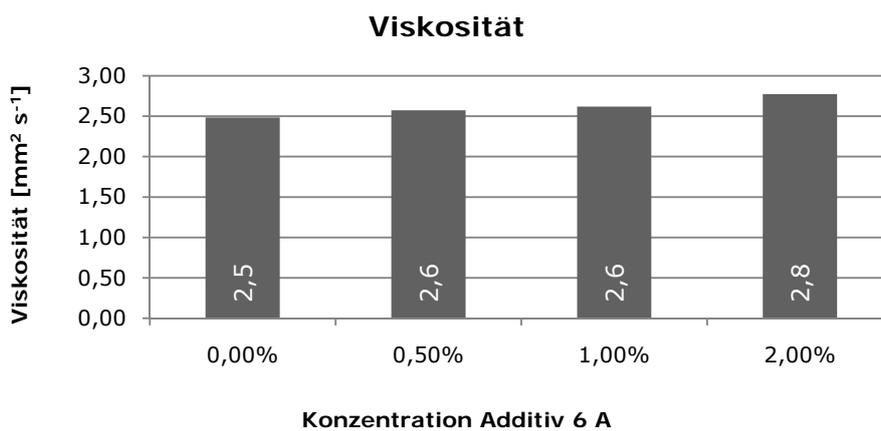


Abbildung 10: Additiv 6 A - Annäherungsanalyse: Viskosität

Nebelbildung

Durch die Zugabe des Additivs 6 A verringerte sich die Nebelbildung. Die Nebeltropfen sind größer und fallen schneller aus.

Additiv 6 A – Schaumbildung

In der nachstehenden Abbildung 11 ist die Schaumbildung während der Versuchsdurchführung dargestellt. Es wird hierzu die Schaumbildung im Kühlschmierstofftank und im Maschinenbett der Schleifmaschine fotografisch dokumentiert. In den Bildern auf der linken Seite ist die Schaumbildung durch das Grundfluid dargestellt, dieses zeigt eine mittlere bis erhöhte Schaumbildung. Die Bilder in der Mitte zeigen die Schaumbildung nach der Zugabe von 0,5 % des Additivs 6 A. Die Additivierung hat eine deutliche Erhöhung der Schaumbildung zur Folge. Die Schaumblasen werden, im Vergleich zum nicht additivierten Zustand, größer und bleiben länger bestehen. In den Bildern auf der rechten Seite ist die Schaumbildung nach der Zugabe des Entschäumers HP dargestellt, es zeigte sich eine deutliche und schnelle Reduzierung der Schaumbildung im Kühlschmierstofftank und Maschinenbett.

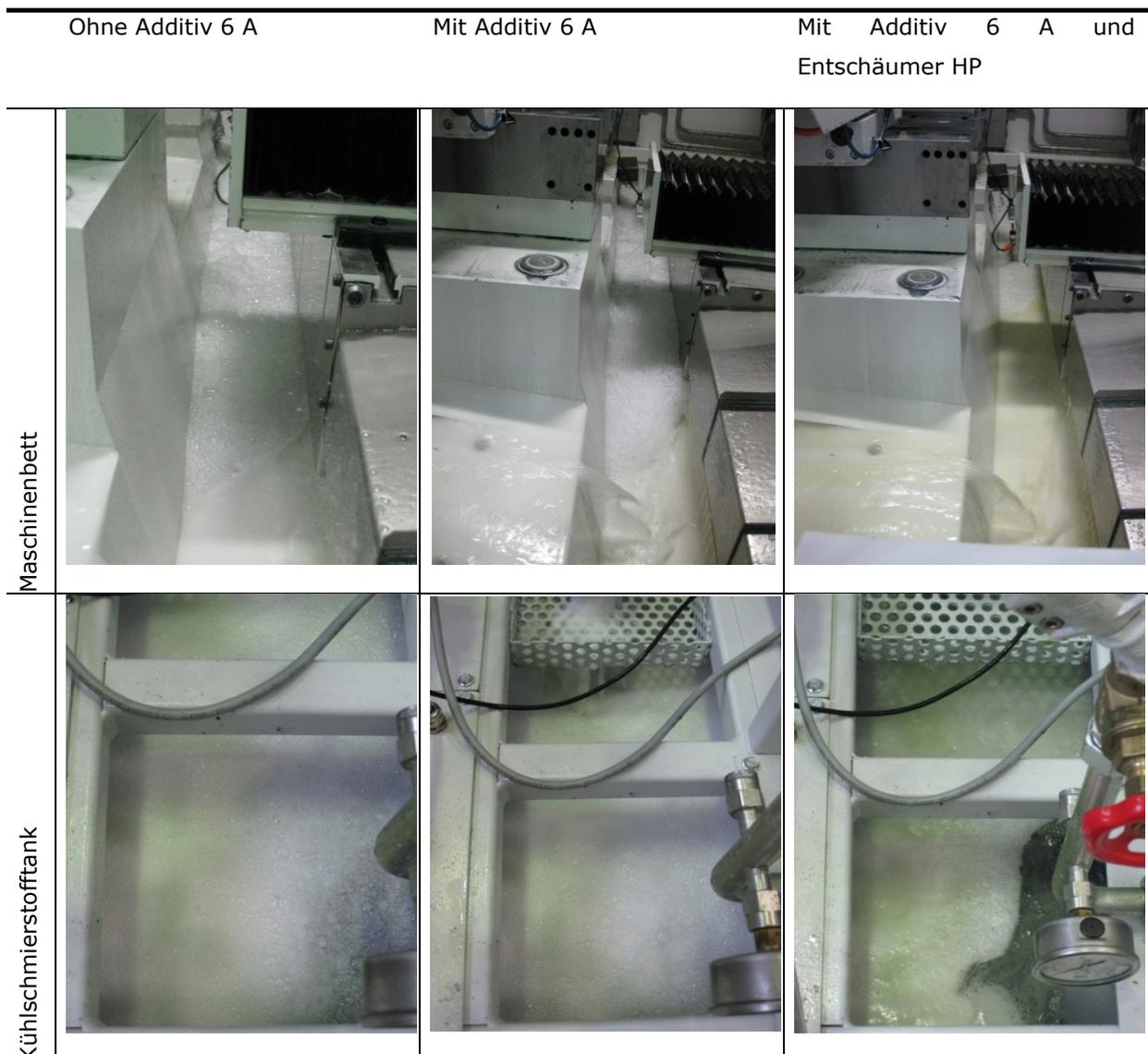


Abbildung 11: Additiv 6 A – Annäherungsanalyse: Schaumbildung

3.1.2.5 Additiv 6 B

Im Rahmen der Annäherungsanalyse zur Bestimmung und Validierung der Konzentration des Additivs 6 B werden die Konzentrationen 0,0 % - 0,5 % - 1,0 % - 2,0 % betrachtet.

Prozesskräfte und Oberflächenrauheiten

In Abbildung 12 sind die Veränderungen der Prozesskräfte und Oberflächenrauheiten bei der Erprobung des Additivs 6 B dargestellt.

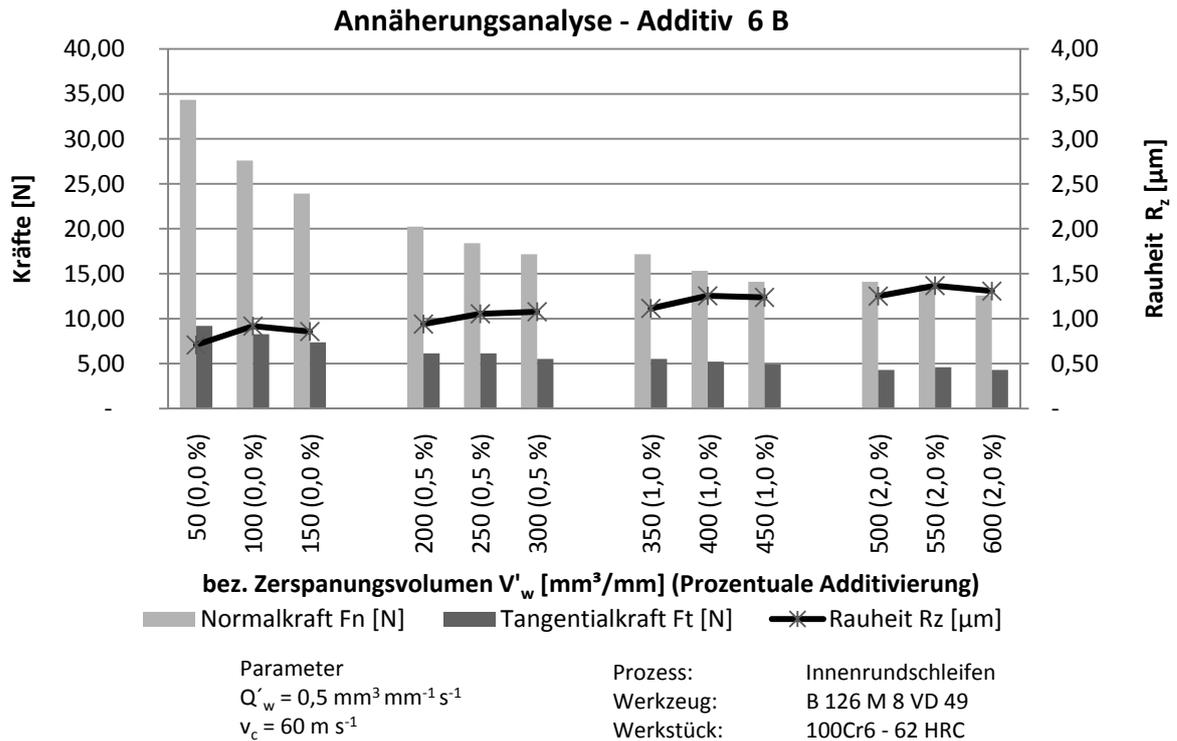


Abbildung 12: Additiv 6 B - Annäherungsanalyse: Prozesskräfte und Oberflächenrauheiten

Ähnlich zu einer Additivierung mit dem Additiv 6 A, weist eine Additivierung des Grundfluid mit dem Additiv 6 B ein vergleichsweise hohes Schnittkraftverhältnis bei der Zerspanung auf. Bei den Schleifversuchen mit zunehmender Additivierung verändern sich die Normal- und Tangentialkräfte vergleichsweise marginal. Hinsichtlich der Rauheit ist eine leicht ansteigende Veränderung der Oberflächenrauheit durch die Zugabe des Additivs zu erkennen.

Viskosität

In Abbildung 13 ist die Veränderung der Viskosität über die Veränderung der Additivkonzentration des Additivs 6 B dargestellt. Es zeigt sich, dass eine steigende Konzentration der Additivierung nur eine marginale Veränderung der Viskosität zur Folge hat. Dieses führt zu einer, wie in Abbildung 12 dargestellt, marginalen Veränderung der Kräfte und Rauheiten.

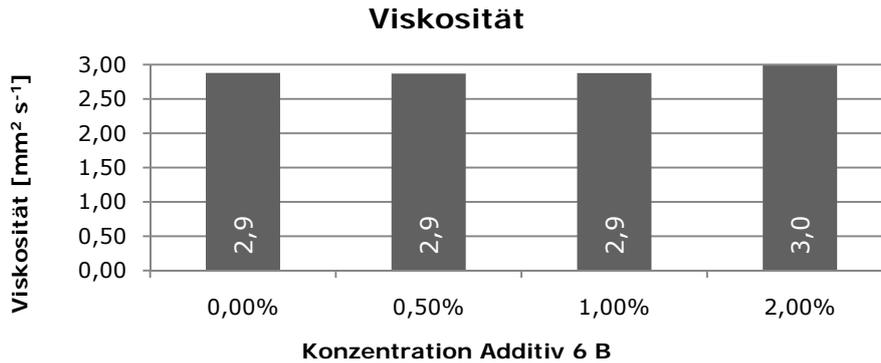


Abbildung 13: Additiv 6 B - Annäherungsanalyse: Viskosität

Beim Vergleich der Viskositätsmessung von Additiv 6 A (Abbildung 10) und Additiv 6 B ist eine unterschiedliche Höhe der Viskosität im nicht additivierten Zustand festzustellen, es liegt eine Abweichung in Höhe von $0,4 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ vor. Dieser Unterschied beruht auf einer unterschiedlichen Glycerinkonzentration der Ausgangslösungen. Bei der Versuchsreihe mit dem Additiv 6 A liegt eine Glycerinkonzentration von 38,7 % zugrunde, dagegen basiert die Versuchsreihe mit dem Additiv 6 B über eine Glycerinkonzentration von 41,3 %.

Nebelbildung

Bezüglich der Nebelbildung ist anzumerken, dass diese sich erst nach der Additivierung mit dem Additiv 6 B sichtbar verringert. Die Nebeltropfen sind größer und fallen schneller aus.

Schaumbildung

In der nachstehenden Abbildung 14 ist die Schaumbildung während der Versuchsdurchführung dargestellt.

Es wird hierzu die Schaumbildung im Kühlschmierstofftank und im Maschinenbett der Schleifmaschine fotografisch dokumentiert. In den Bildern auf der linken Seite ist die Schaumbildung durch das Grundfluid dargestellt, diese zeigen eine mittlere bis erhöhte Schaumbildung. Die Bilder in der Mitte zeigen die Schaumbildung nach der Zugabe von 0,5 % des Additivs 6 B. Die Additivierung hat eine deutliche Erhöhung der Schaumbildung zur Folge. Die Schaumblasen werden, im Vergleich zum nicht additivierten Zustand, größer und bleiben länger bestehen. In den Bildern auf der rechten Seite ist die Schaumbildung nach der Zugabe des Entschäumers HP dargestellt, es zeigte sich eine deutliche und schnelle Reduzierung der Schaumbildung im Kühlschmierstofftank und Maschinenbett.

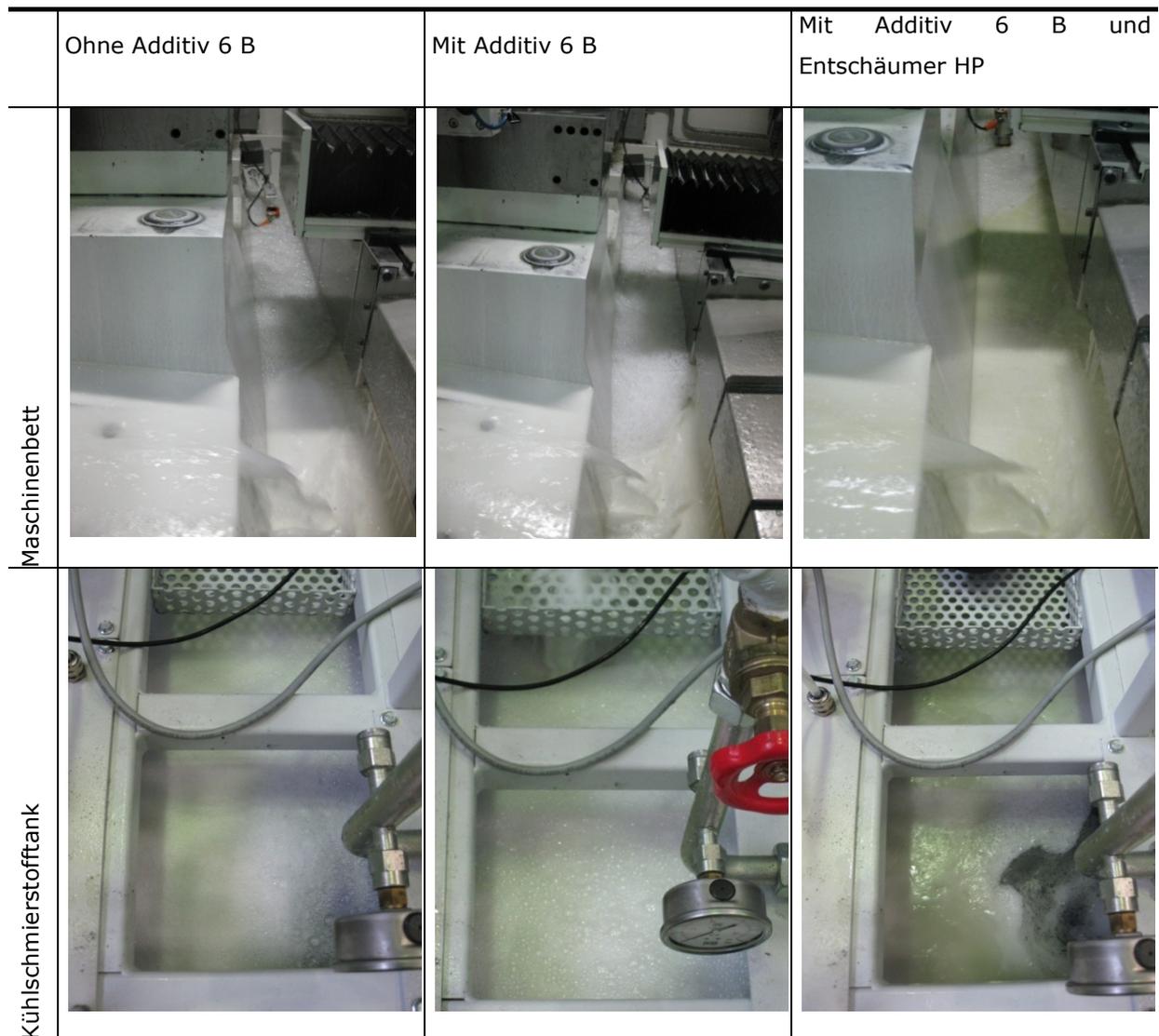


Abbildung 14: Additiv 6 B – Annäherungsanalyse: Schaumbildung

3.1.2.6 Additiv 6 C

Im Rahmen der Annäherungsanalyse zur Bestimmung und Validierung der Konzentration des Additivs 6 C werden die Konzentrationen 0,0 % - 0,5 % - 1,0 % - 2,0 % betrachtet.

Prozesskräfte und Oberflächenrauheiten

Die Messergebnisse für die Prozesskräfte sowie die Oberflächenrauheiten der Schleifzyklen sind in Abbildung 16 dargestellt. Im direkten Vergleich der Prozesskräfte und Oberflächenrauheiten von Additiv 6 A und Additiv 6 B mit denen von Additiv 6 C zeigt sich, dass die Prozesskräfte beim Einschleifen in

Abbildung 15 um bis zu 10 N niedriger sind als in Abbildung 9 oder Abbildung 12, dies basiert auf einem unterschiedlichen Ausgangszustand der Schleifscheibe. Abgesehen von diesem Unterschied ist der Verlauf der Kräfte ähnlich zu den Additiven 6 A und 6 B, da mit zunehmender Additivierung

die Höhe der Normal- und Tangentialkraft absinkt. Hinsichtlich der Rauheit ist eine leicht ansteigende Veränderung der Oberfläche durch die Zugabe des Additivs zu erkennen.

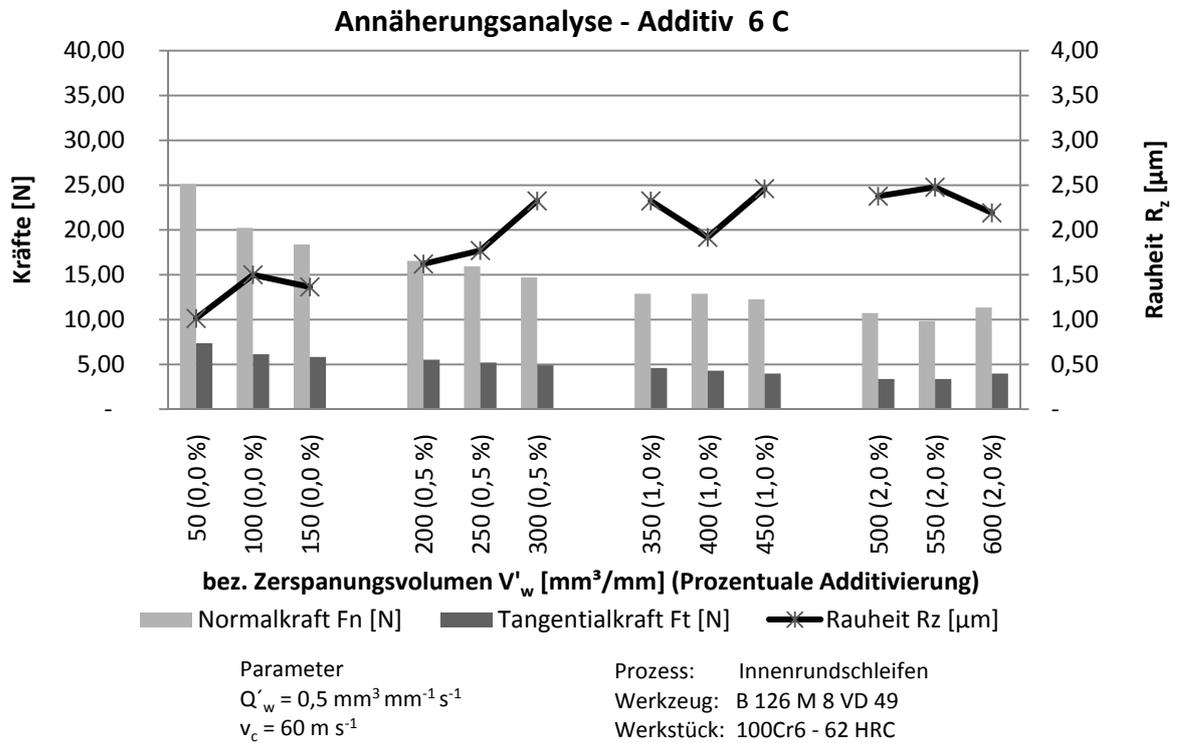


Abbildung 15: Additiv 6 C - Annäherungsanalyse: Prozesskräfte und Oberflächenrauheiten
 Viskosität

In Abbildung 16 ist die Veränderung der Viskosität über die Veränderung der Additivkonzentration dargestellt.

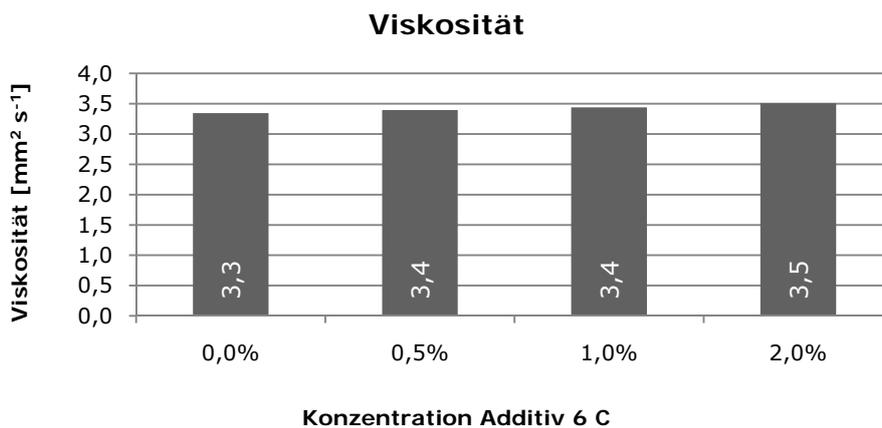


Abbildung 16: Additiv 6 C - Annäherungsanalyse: Viskosität

Im Vergleich zur Viskosität der Versuchsreihen Additiv 6 A und Additiv 6 B, ist eine höhere Viskosität schon beim Basisfluid festzustellen. Ursache der höheren Viskosität der nicht additvierten Probe ist eine höhere Glycerinkonzentration von insgesamt 44,9 % im Basisfluid. Es zeigt sich, dass mit zunehmender Additivierung die Viskosität sehr gering ansteigt.

Nebelbildung

Bezüglich der Nebelbildung ist anzumerken, dass diese nach der Additivierung mit dem Additiv 6 C sich sichtbar verstärkt. Die Nebeltropfen werden nach der Additivierung kleiner und fallen langsamer aus. Die Folge hieraus ist, dass eine erhöhte Ausschleppung des Kühlschmierstoffes über die Absaugung vorliegt.

Schaumbildung

In der nachstehenden Abbildung 17 ist die Schaumbildung während der Versuchsdurchführung dargestellt. Es wird hierzu die Schaumbildung im Kühlschmierstofftank und im Maschinenbett der Schleifmaschine fotografisch dokumentiert. In den Bildern auf der linken Seite ist die Schaumbildung durch das Grundfluid dargestellt, dieses zeigt eine mittlere bis erhöhte Schaumbildung. Die Bilder in der Mitte zeigen die Schaumbildung nach der Zugabe von 0,5 % des Additivs 6 C. Die Additivierung hat eine unveränderte Schaumbildung zur Folge. Die Schaumblasen werden, im Vergleich zum nicht additivierten Zustand, etwas größer und bleiben länger bestehen. In den Bildern auf der rechten Seite ist die Schaumbildung der nach der Zugabe des Entschäumer HP dargestellt, es zeigte sich eine deutliche, fast vollständige und schnelle Reduzierung der Schaumbildung im Kühlschmierstofftank und Maschinenbett.

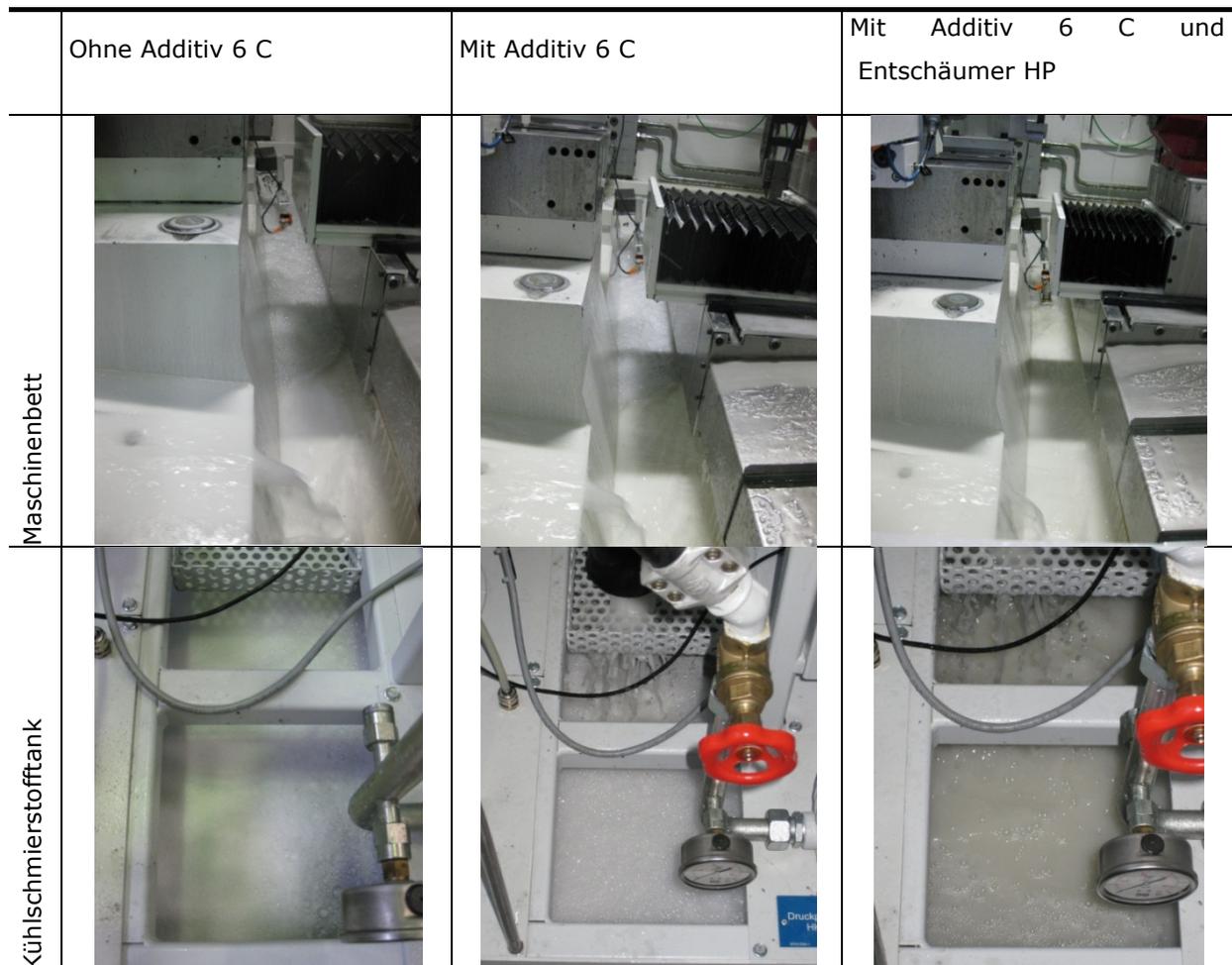


Abbildung 17: Additiv 6 C – Annäherungsanalyse: Schaumbildung

3.1.2.7 Additiv 6 D

Im Rahmen der Annäherungsanalyse zur Bestimmung und Validierung der Konzentration des Additivs 6 D werden die Konzentrationen 0,0 % - 0,5 % - 1,0 % - 2,0 % betrachtet.

Prozesskräfte und Oberflächenrauheiten

Die Messergebnisse für die Prozesskräfte sowie die Oberflächenrauheiten der Schleifzyklen sind in Abbildung 18 dargestellt.

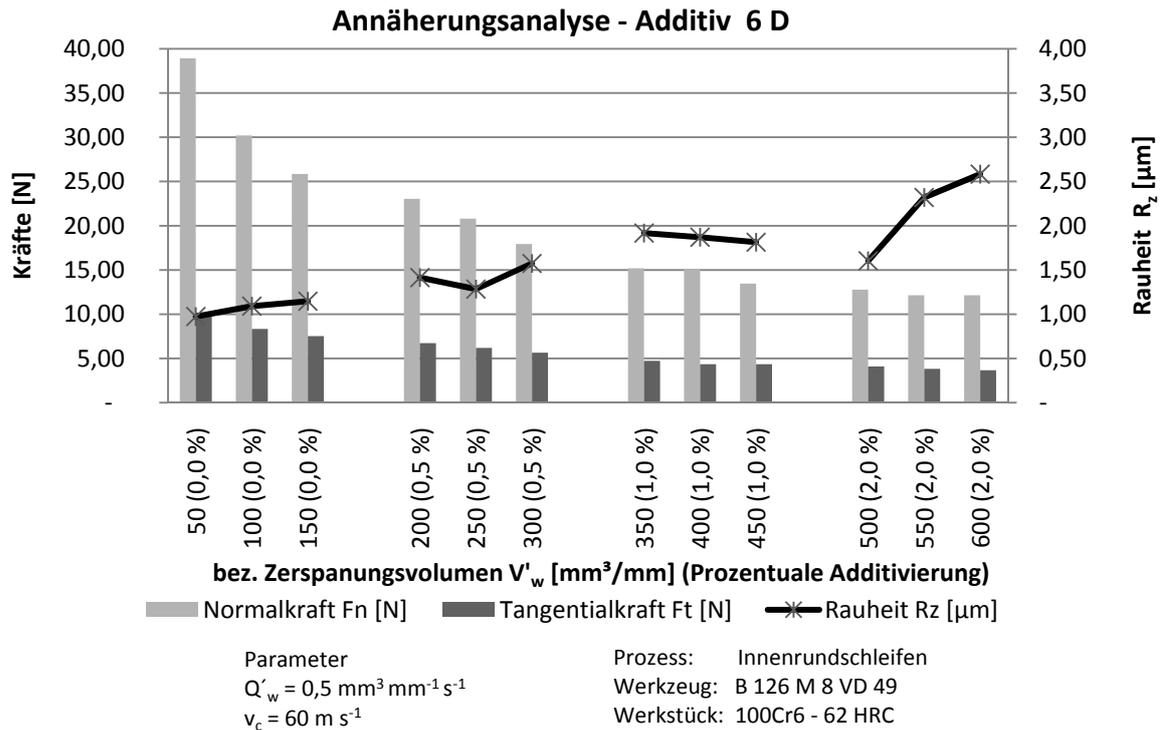


Abbildung 18: Additiv 6 D - Annäherungsanalyse: Prozesskräfte und Oberflächenrauheiten

Mit zunehmender Additivierung des Grundfluids mit dem Additiv 6 D steigt das Kraftverhältnis aus Normal- zu Tangentialkraft leicht an. Bei den Schleifversuchen mit zunehmender Additivierung verändern sich die Normal- und Tangentialkräfte vergleichsweise marginal. Hinsichtlich der Rauheit ist eine leicht ansteigende Veränderung der Oberfläche durch die Zugabe des Additivs zu erkennen. Interessant ist die Veränderung der Oberflächenrauheit nach der Additivierung mit 1,00 % vom Additiv 6 D, da hier der Wert der Oberflächenrauheit mit zunehmendem zerspantem Material leicht abnimmt. Diese Entwicklung setzt sich aber nach der Erhöhung auf 2,00 % des Additivs 6 D nicht fort. Insgesamt kann angenommen werden, dass die Zugabe des Additivs einen positiven Einfluss auf die Zerspanung hat.

Viskosität

In Abbildung 19 ist die Veränderung der Viskosität über die Veränderung der Additivkonzentration des Additivs 6 D dargestellt. Es zeigt sich, dass eine steigende Konzentration der Additivierung zu keiner Veränderung der Viskosität führt.

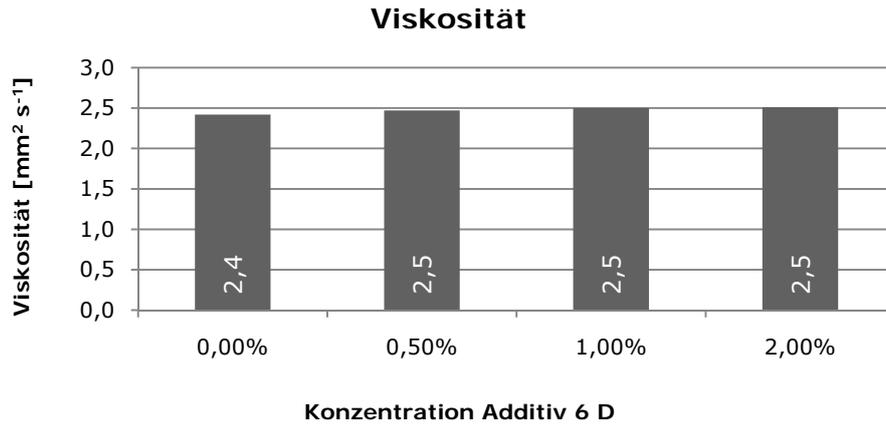


Abbildung 19: Additiv 6 D - Annäherungsanalyse: Viskosität

Nebelbildung

Bezüglich der Nebelbildung ist anzumerken, dass diese sich nach der erst Additivierung mit dem Additiv 6 D sichtbar verringert. Die Nebeltropfen sind größer und fallen schneller aus.

Schaumbildung

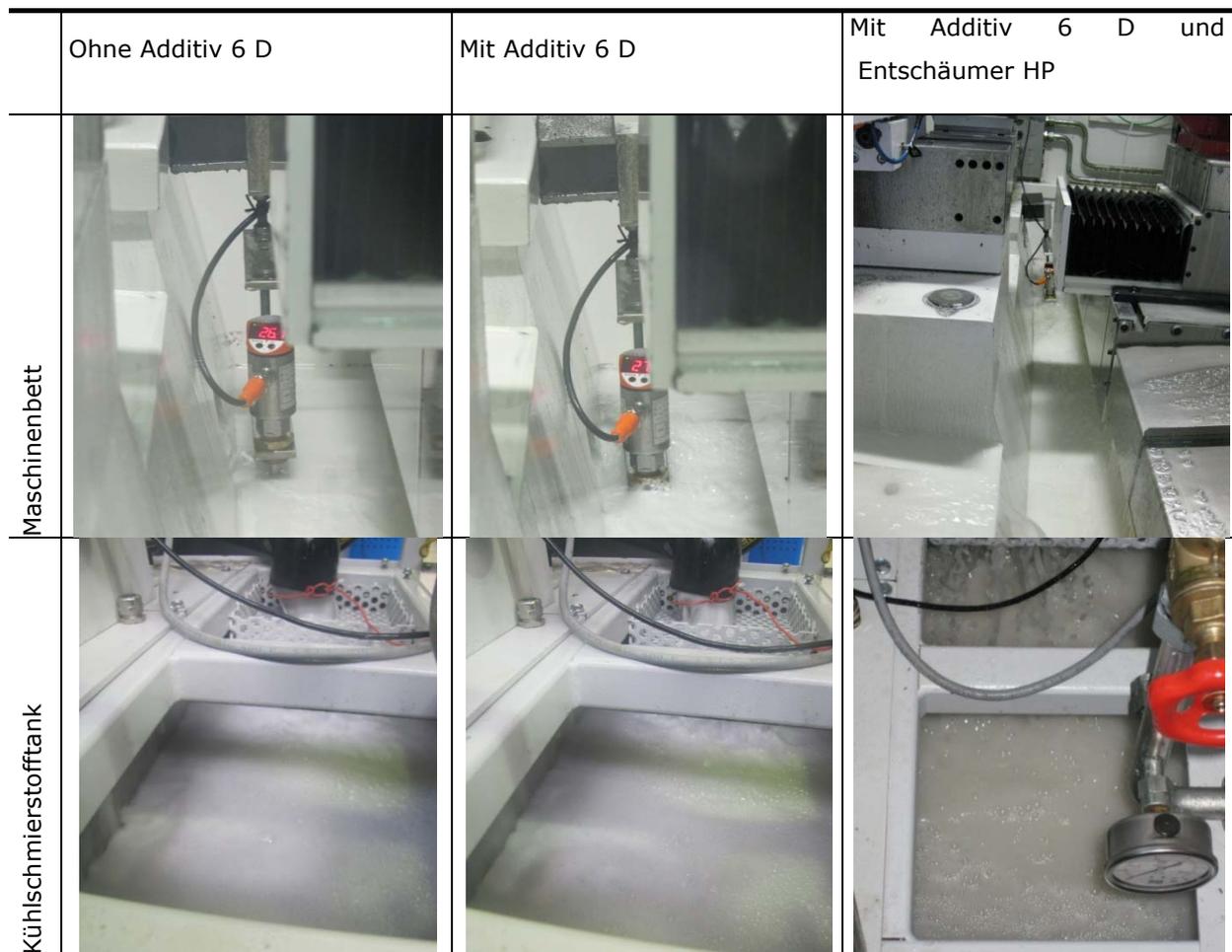


Abbildung 20: Additiv 6 D - Annäherungsanalyse: Schaumbildung

In der Abbildung 20 ist die Schaumbildung im Maschinenbett und im Kühlschmierstofftank während der Versuchsdurchführung dargestellt. Die Additivierung mit dem Additiv 6 D führt zu einer leichten Reduzierung der Schaumbildung im Vergleich zum Glycerinbasisfluid. Nach Zugabe des Entschäumers HP konnte die Schaumbildung fast vollständig unterbunden werden.

3.1.2.8 Additiv 9

Im Rahmen der Annäherungsanalyse zur Bestimmung und Validierung der Konzentration des Additivs 9 werden die Konzentrationen 0,0 % - 1,0 % - 3,0 % - 5,0 % betrachtet.

Prozesskräfte und Oberflächenrauheiten

In Abbildung 21 sind die Veränderungen der Prozesskräfte und Oberflächenrauheiten bei der Erprobung des Additivs 9 dargestellt.

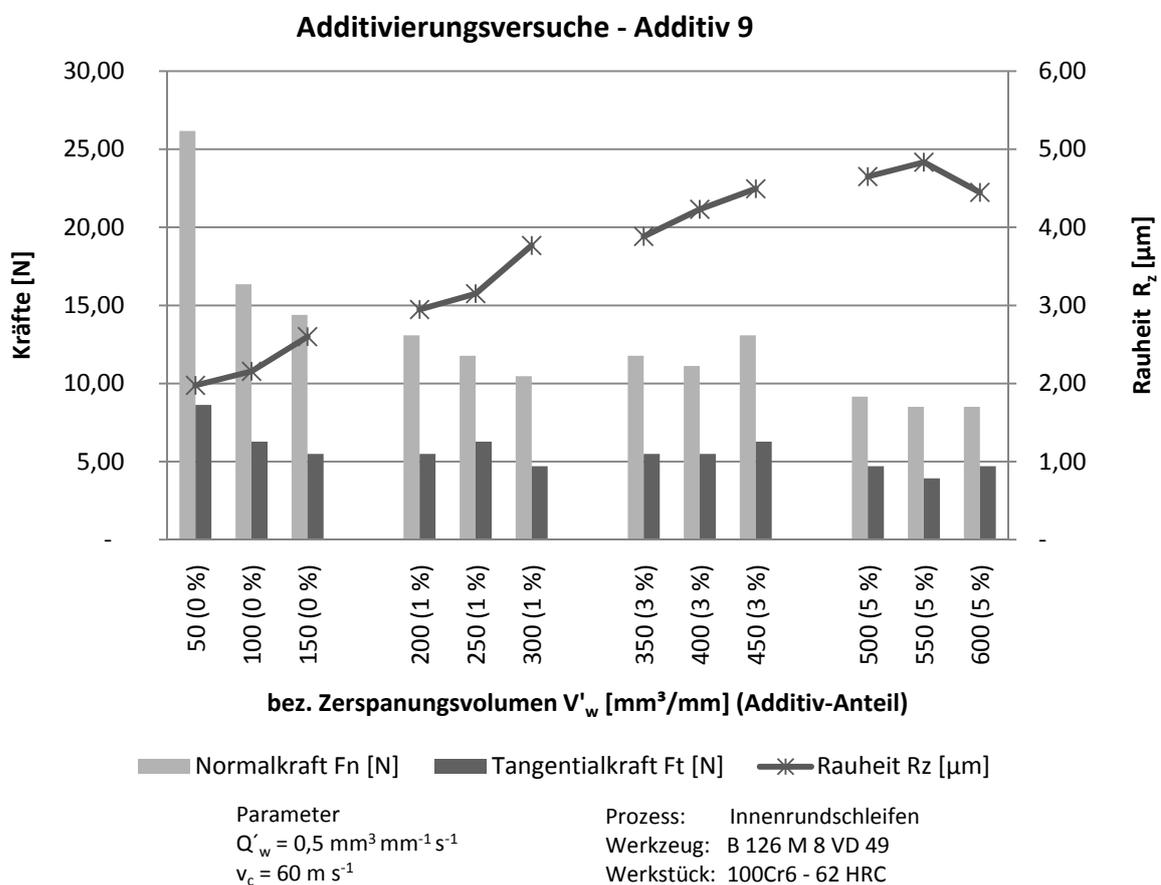


Abbildung 21: Additiv 9 – Annäherungsanalyse: Prozesskräfte und Rauheiten

Beim Schleifen mit 40 % Glycerin Lösung mit dem Additiv 9 wird bei steigender Additivkonzentration eine abfallende Normalkraft gemessen. Hinsichtlich der Tangentialkraft sind marginal geringere Kräfte feststellbar, die jedoch schwanken. Hervorzuheben sind die minimalen Normal- und Tangentialkräfte beim Schleifversuch mit fünfprozentiger Additivierung. Die Zunahme der Prozesskräfte deutet auf ein "Drücken" der Schleifscheibe hin, dass eine verringerte Abnutzung

der Schleifscheibe zur Folge hat. Die Rauheit der Oberfläche steigt bei allen Schleifversuchen mit 40 % Glycerin Lösung und Additiv 9 an.

Viskosität

In Abbildung 22 ist die Veränderung der Viskosität über die Veränderung der Additivkonzentration des Additivs 9 dargestellt. Es zeigt sich, dass eine steigende Konzentration des Additivs die Viskosität des additivierten Basisfluids deutlich, um mehr als doppelte des Ausgangswertes, erhöht.

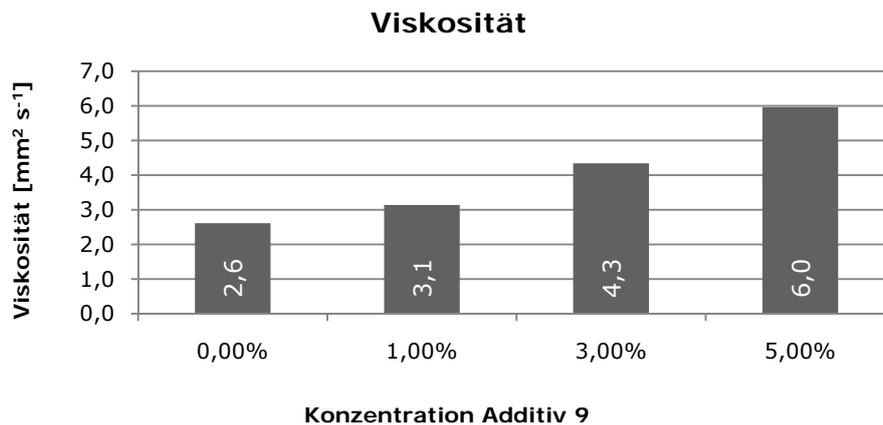
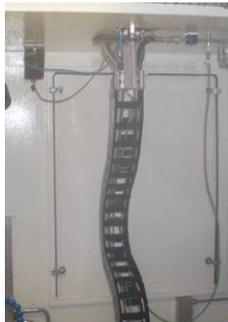


Abbildung 22: Additiv 9 - Annäherungsanalyse: Viskosität

Nebelbildung

Bezüglich der Nebelbildung ist anzumerken, dass diese nach der Additivierung mit dem Additiv 9 sich sichtbar verstärkt. Die Nebeltropfen werden nach der Additivierung kleiner und fallen langsamer aus. Die Folge hieraus ist, dass eine erhöhte Ausschleppung des Kühlschmierstoffes über die Absaugung vorliegt.



Maschinenraum - Mit Anti-Nebelzusatz



Maschinenraum - Ohne Anti-Nebelzusatz

Abbildung 23: Additiv 9 – Annäherungsanalyse: Nebelbildung

Im Rahmen einer Untersuchung zur Minderung der Nebelbildung im Maschinenraum wird das Basisfluid mit einem Anti-Nebeladditiv versetzt und die Wirkung des Additivs betrachtet. Das Additiv wird von der DAW-Aerocit GmbH und Carl Bechem GmbH zur Verfügung gestellt. Der Vergleich der Vernebelung bei mehrmaligem Schleifen und Abrichten mit und ohne Anti-Nebelzusatz ist in Abbildung 23 dargestellt. Es zeigt sich, dass es zu einer schnellen und langanhaltenden Nebelbildung mit kleinen Tropfen kommt, wenn ohne Anti-Nebeladditiv geschliffen

wird. Des Weiteren tritt der Nebel aus der Maschine durch die Türspalte aus. Bei Zugabe von 0,01 % des Anti-Nebeladditivs verringert sich die Nebelbildung, die Tropfen sind größer und fallen schneller aus. Auch tritt kein Nebel aus der Maschine aus. Bei diesem Versuch ist die Abluft ausgeschaltet.

Schaumbildung

In Abbildung 24 ist vergleichend die Wirkung des Entschäumeradditivs auf das Additiv 9 innerhalb des Kühlschmierstofftanks dargestellt. Auf der linken Seite der Abbildung ist der Kühlschmierstofftank vor der Zugabe des Entschäumeradditivs dargestellt. Es lag eine schnelle und anhaltende Schaumbildung vor. Der Schaum bestand aus vielen kleinen Blasen, mit einem durchschnittlichen Durchmesser von ca. < 1 mm. Die rechte Seite der Abbildung 24 stellt die Schaumbildung im Kühlschmierstofftank nach der Zugabe von 0,01 % des Entschäumeradditivs dar. Die Schaumbildung verringerte sich, des Weiteren bestand der Schaum aus wenigen großen Blasen, mit einem durchschnittlichen Durchmesser von ca. < 3 mm.



Kühlschmierstofftank vor der Zugabe des Entschäumeradditivs



Kühlschmierstofftank nach der Zugabe des Entschäumeradditivs

Abbildung 24: Additiv 9 – Annäherungsanalyse: Schaumbildung

3.1.3 Sensitivitätsanalyse – Additivkonzentration

Die Sensitivitätsanalyse dient zur Validierung der Versuchsergebnisse aus den Annäherungsversuchen, um basierend auf dieser Grenzbetrachtung eine genauere Aussage über die Additivkonzentration beim Innenrundscheifen zu geben. Ansatzpunkt der Grenzbetrachtung sind die in Abschnitt 2.1.3 identifizierten Konzentrationswerte, diese sind im Folgenden zusammengefasst aufgeführt:

- Additiv 2: 3,00 %
- Additiv 5: 3,00 %
- Additiv 6 D: 1,00 %
- Additiv 9: 2,00 %

3.1.3.1 Ergebniszusammenfassung der Sensitivitätsanalyse

Die Auswertung der Versuchsdaten hat ergeben, dass die Additive in den folgenden Konzentrationen eingesetzt werden sollten:

- Die Sensitivitätsanalyse beim Additiv 2 hat eine Additivierung mit 2,50 % ergeben. Ab dieser Additivierung verändern sich Tangential- und Normalkraft nur marginal. Die Oberflächenrauheit ist bei dieser Additivierung nur geringfügig niedriger als bei den anderen erprobten Konzentrationen.
- Beim Additiv 5 entspricht das Ergebnis der Sensitivitätsanalyse dem der Annäherungsanalyse, so dass die Additivkonzentration von 3,00 % bestätigt wird.
- Die Sensitivitätsanalyse mit Additiv 6 D ergab eine sinnvolle Konzentration von 0,75 %. Ab dieser Additivkonzentration erfolgte nur eine marginale Veränderung der Kräfte und der Oberflächenrauigkeit.
- Beim Additiv 9 stimmt das Ergebnis der Sensitivitätsanalyse mit dem der Annäherungsanalyse überein, so dass die Additivkonzentration von 2,00 % bestätigt wird.

3.1.3.2 Additiv 2

Im Rahmen der Sensitivitätsanalyse zur Bestimmung und Validierung der Konzentration des Additivs 2 werden die Konzentrationen 0,0 % - 2,0% - 2,5% - 3,0 % betrachtet. Konzentrationen größer als 3,0 % werden nicht in Betracht bezogen, da die Annäherungsversuche ergeben haben, dass größere Additivkonzentrationen nur zu marginalen Veränderungen führen.

Prozesskräfte und Oberflächenrauheiten

Im Rahmen der Versuchsreihe wird ein gesamtes Zerspanungsvolumen von $600 \text{ mm}^3\text{mm}^{-1}$ ohne zwischenzeitlich abzurichten geschliffen. Das Einschleifen erfolgte durch dreimaliges Einstechen mit der Schleifscheibe unter Verwendung des nicht additivierten Grundfluids. Im nächsten Schritt werden im Rahmen der ersten Additivierung 2 % des Additivs 2 hinzugegeben und anschließend wieder dreimalig eingestochen. In zwei weiteren Additivierungen wird die Konzentration des Additivs 2 auf 2,5 % und letztlich auf 3 % erhöht, wobei nach jeder Additivierung dreimalig eingestochen wird. Die Messergebnisse für die Prozesskräfte sowie die Oberflächenrauheiten der Schleifzyklen sind in Abbildung 25 dargestellt.

Die Abbildung 25 zeigt, dass ab einer Konzentration von 2,5 % des Additivs 2 die Rauheit und die Kräfte quasi konstant bleiben. Hinsichtlich der Rauheit ist eine leicht ansteigende Veränderung der Oberfläche durch die Zugabe des Additivs zu erkennen. Interessant ist die Veränderung der Oberflächenrauheit nach der Additivierung von 2,5 %, da hier der Wert der Oberflächenrauheit unter dem Wert des vorherigen geringer additivierten Kühlschmierstoffs liegt.

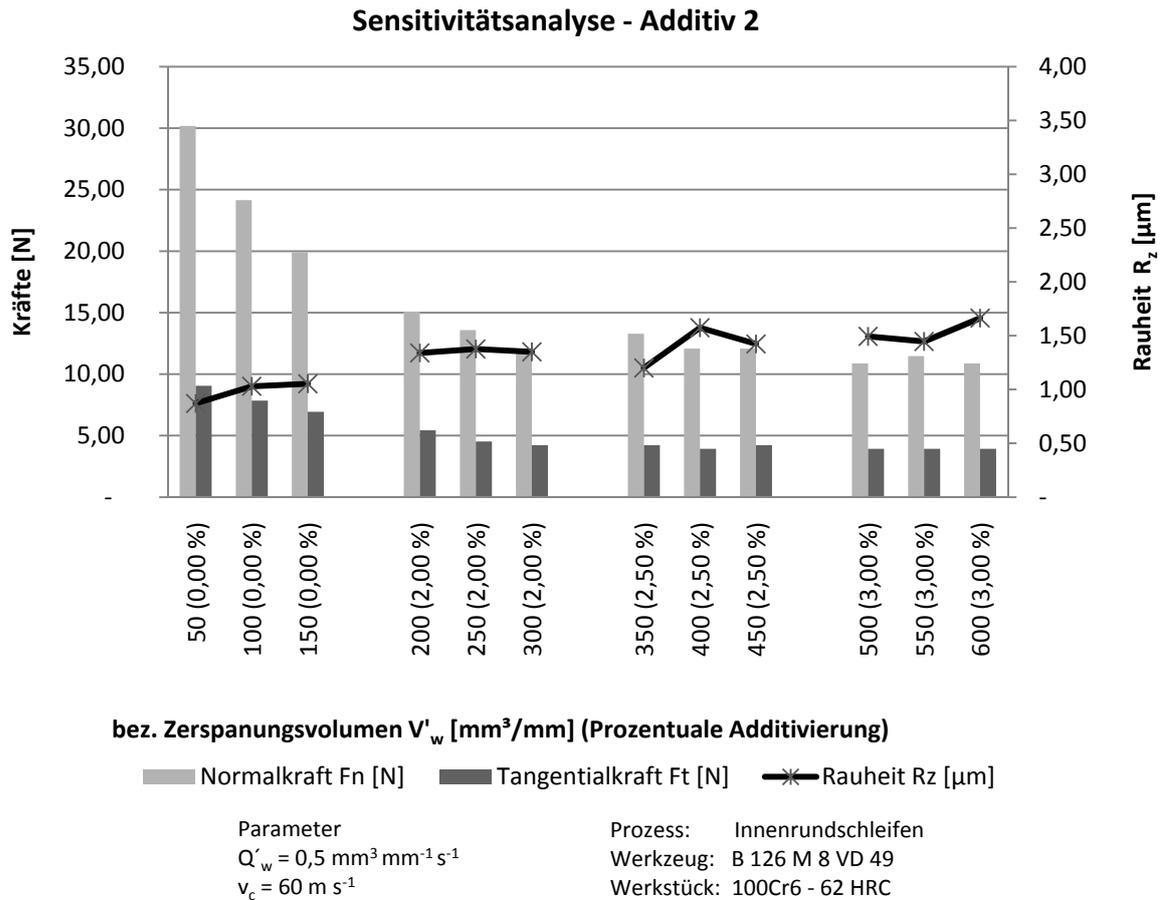


Abbildung 25: Additiv 2 – Sensitivitätsanalyse: Prozesskräfte und Rauheiten

Viskosität

In Abbildung 26 ist die Veränderung der Viskosität über die Veränderung der Additivkonzentration des Additivs 2 dargestellt. Die Viskosität des mit dem Polyolester additvierten Grundfluids steigt mit zunehmender Konzentration marginal an.

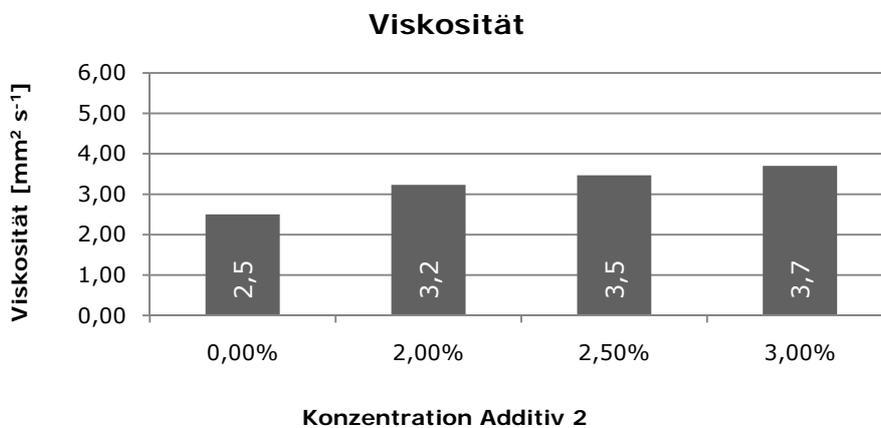


Abbildung 26: Additiv 2 – Sensitivitätsanalyse: Viskosität

3.1.3.3 Additiv 5

Im Rahmen der Sensitivitätsanalyse zur Bestimmung und Validierung der Konzentration des Additivs 5 werden die Konzentrationen 0,0 % - 2,0% - 2,5% - 3,0 % betrachtet. Konzentrationen größer als 3,0 % werden nicht in Betracht bezogen, da die Annäherungsversuche ergeben haben, dass größere Additivkonzentrationen nur zu marginalen Veränderungen führen.

Prozesskräfte und Oberflächenrauheiten

In Abbildung 27 sind die Veränderungen der Prozesskräfte und Oberflächenrauheiten bei der Erprobung des Additivs 5 dargestellt.

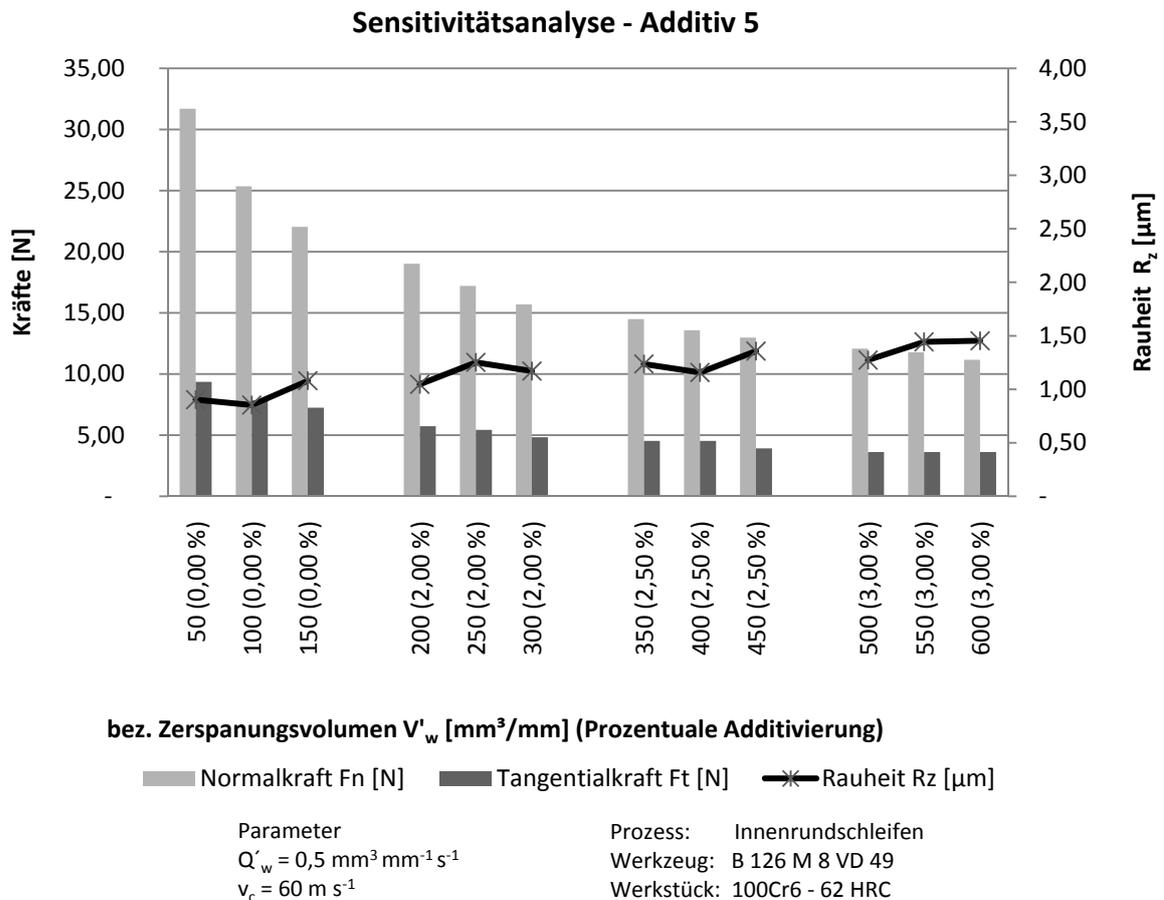


Abbildung 27: Additiv 5 – Sensitivitätsanalyse: Prozesskräfte und Rauheiten

Bei Betrachtung der Abbildung 27 zeigt sich, dass die ermittelten Kräfte und Oberflächenrauheiten ab einer Additivkonzentration zwischen 2,5 und 3,0 % in einen quasi stationären Zustand wechseln. Das Kraftverhältnis zwischen Tangential- und Normalkraft liegt bei durchschnittlich $\mu = 0,31$ über den gesamten Versuch und variiert nur marginal nach oben oder unten. Interessant ist die Veränderung der Oberflächenrauheit nach der Additivierung von 3,0 %, da hier der Wert der Oberflächenrauheit unter dem Wert des vorherigen geringer additivierten Kühlschmierstoffs liegt.

Viskosität

In Abbildung 28 ist die Veränderung der Viskosität über die Veränderung der Additivkonzentration des Additivs 5 dargestellt. Die Viskosität des additivierten Grundfluids steigt mit zunehmender Konzentration marginal an.

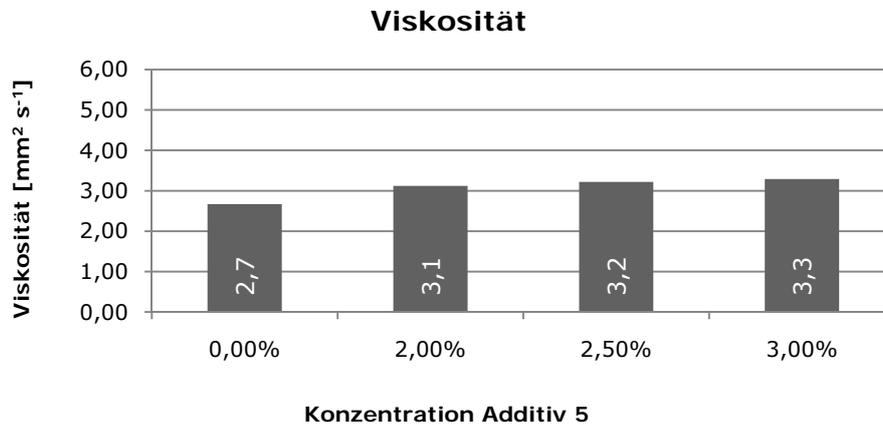


Abbildung 28: Additiv 5 – Sensitivitätsanalyse: Viskosität

3.1.3.4 Additiv 6 D

Im Rahmen der Sensitivitätsanalyse zur Bestimmung und Validierung der Konzentration des Additivs 6 D werden die Konzentrationen 0,00 % - 0,50 % - 0,75% - 1,00 % betrachtet. Konzentrationen größer als 1,00 % werden nicht in Betracht bezogen, da die Annäherungsversuche ergeben haben, dass höhere Additivkonzentrationen nur zu marginalen Veränderungen führen.

Prozesskräfte und Oberflächenrauheiten

In Abbildung 29 sind die Veränderungen der Prozesskräfte und Oberflächenrauheiten bei der Erprobung des Additivs 6 D dargestellt.

Mit zunehmender Konzentration des Additivs 6 D steigt das Kraftverhältnis zwischen Tangentialkraft und Normalkraft an, wobei nach der Additivierung von 0,75 % sich das Verhältnis auf einen Wert von $\mu = 0,28$ einpendelt. Die Additivierung auf 1,00 % führt zu keiner Veränderung des Kraftverhältnisses. Hinsichtlich der Rauheit ist eine leicht ansteigende Veränderung der Oberflächenrauheit durch die Zugabe des Additivs zu erkennen. Dieses liegt aber auch an dem zunehmenden Verschleiß der Schleifscheibe.

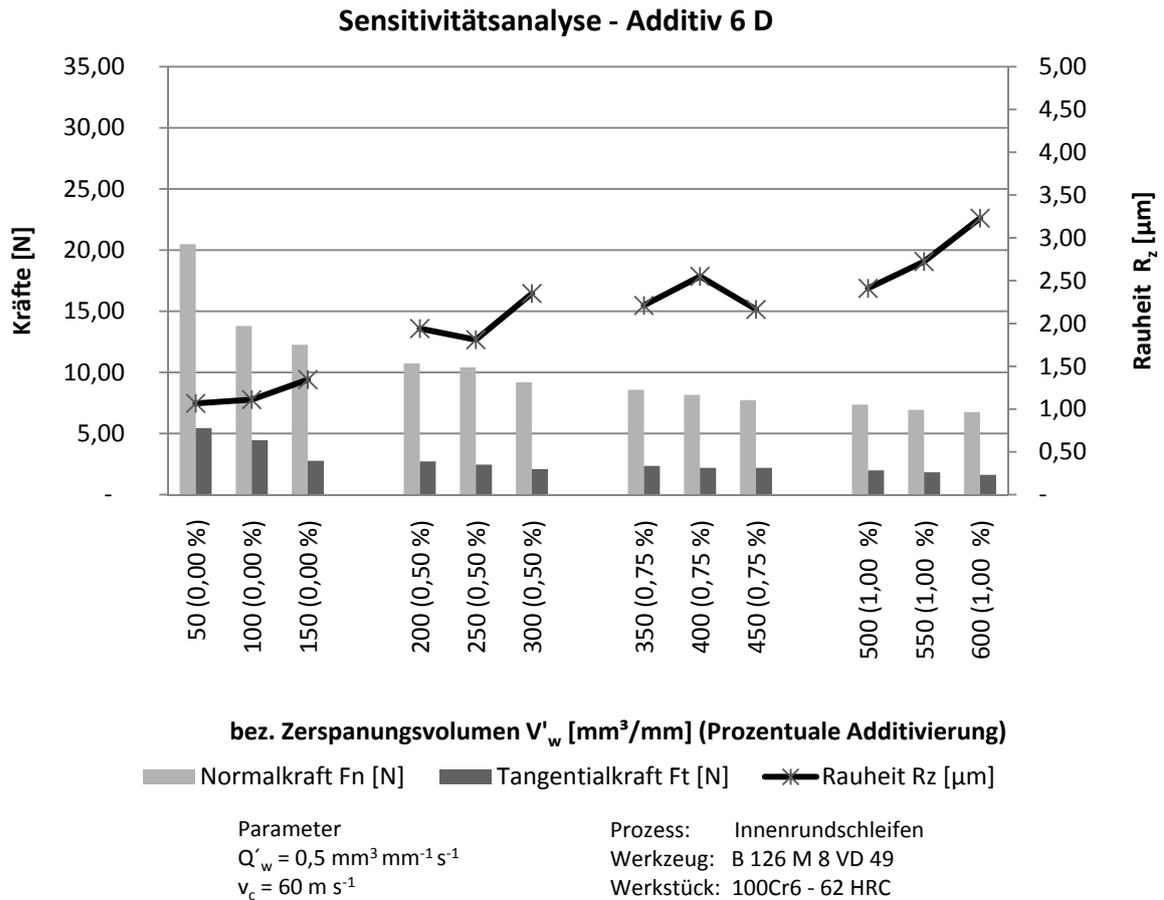


Abbildung 29: Additiv 6 D – Sensitivitätsanalyse: Prozesskräfte und Rauheiten

Viskosität

In Abbildung 30 ist die Veränderung der Viskosität über die Veränderung der Additivkonzentration des Additivs 6 D dargestellt. Die Viskosität des mit dem flüssigen Schwefelträger additvierten Grundfluids ist nahezu konstant.

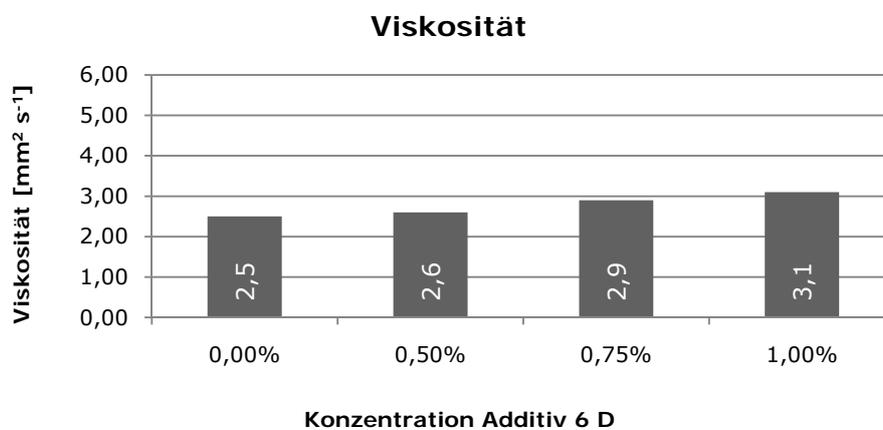


Abbildung 30: Additiv 6 D – Sensitivitätsanalyse: Viskosität

3.1.3.5 Additiv 9

Im Rahmen der Sensitivitätsanalyse zur Bestimmung und Validierung der Konzentration des Additivs 9 werden die Konzentrationen 0,0 % - 1,50% - 1,75% - 2,00 % betrachtet. Konzentrationen größer als 2,0 % werden nicht in Betracht bezogen, da die Annäherungsversuche ergeben haben, dass höhere Additivkonzentrationen nur zu marginalen Veränderungen führen.

Prozesskräfte und Oberflächenrauheiten

In Abbildung 31 sind die Veränderungen der Prozesskräfte und Oberflächenrauheiten bei der Erprobung des Additivs 9 dargestellt.

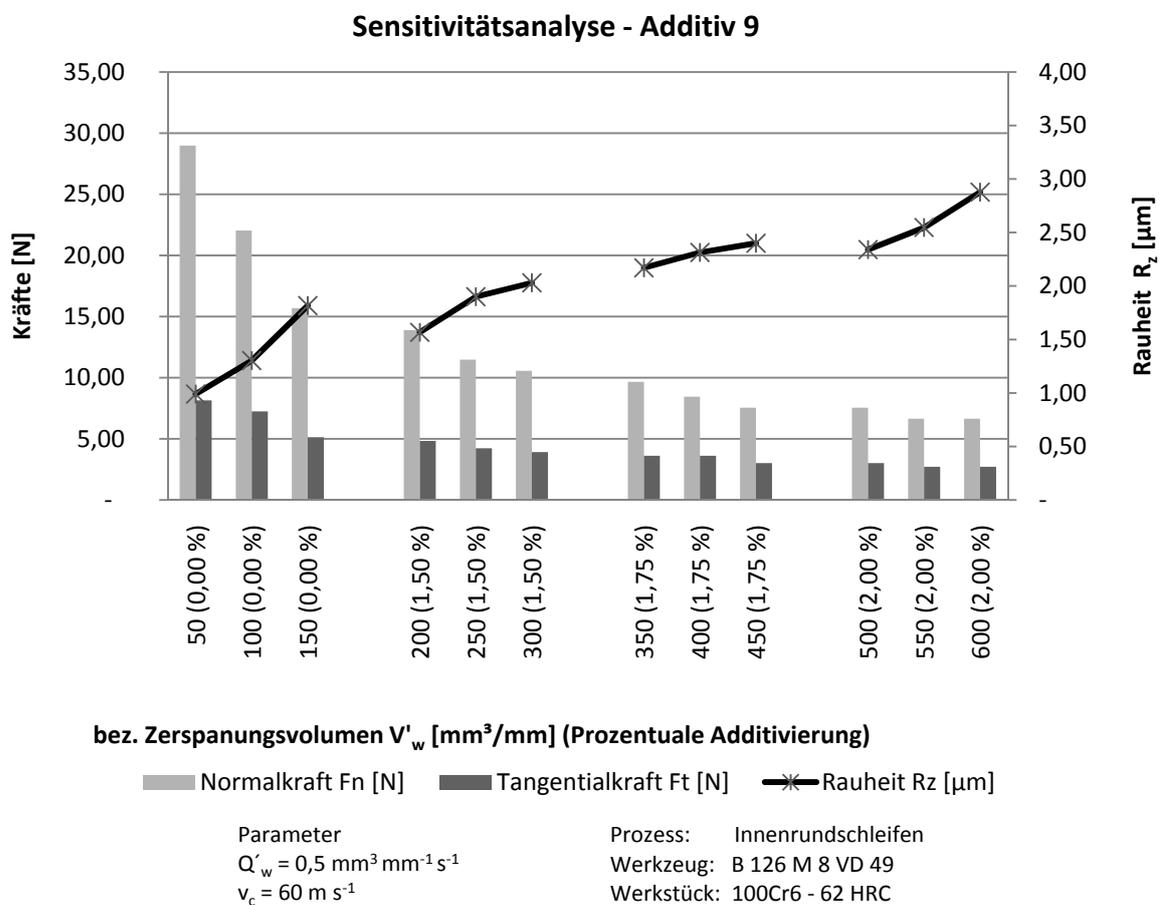


Abbildung 31: Additiv 9 – Sensitivitätsanalyse: Prozesskräfte und Rauheiten

Bei Betrachtung der Abbildung 31 zeigt sich, dass die ermittelten Kräfte ab einer Additivkonzentration zwischen 1,75 und 2,00 % in einen quasi stationären Zustand wechseln. Das Kraftverhältnis zwischen Tangential- und Normalkraft steigt mit zunehmender Additivierung auf $\mu = 0,41$ bei einer Additivkonzentration von 2,00 % an. Interessant ist die Veränderung der Oberflächenrauheit nach der Additivierung von 2,00 %, da hier der Wert der Oberflächenrauheit unter dem Wert des vorherigen geringer additivierten Kühlschmierstoffs liegt.

Viskosität

In Abbildung 32 ist die Veränderung der Viskosität über die Veränderung der Additivkonzentration des Additivs 9 dargestellt. Die Viskosität des additivierten Grundfluids steigt mit zunehmender Konzentration vergleichsweise stark an.

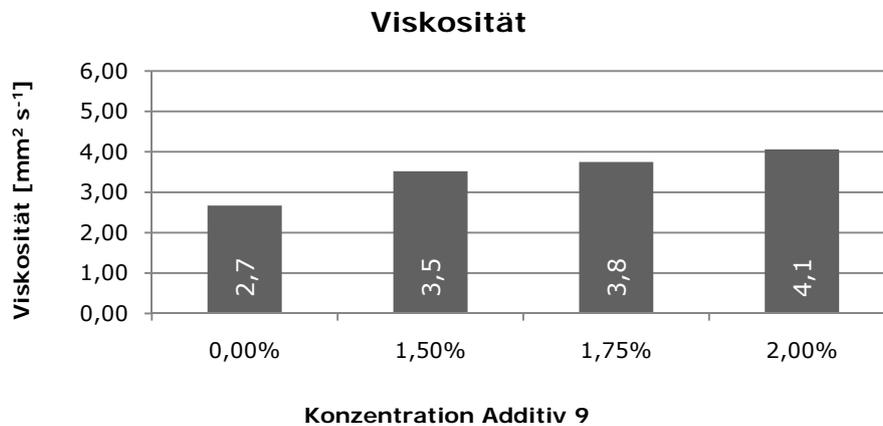


Abbildung 32: Additiv 9 – Sensitivitätsanalyse: Viskosität

3.1.4 Bestimmung von Additivkombinationen

3.1.4.1 Ergebniszusammenfassung der Additivkombinationsversuche

Im Rahmen der Untersuchung sind für die Additive und die Kombinationen hieraus die folgenden Ergebnisse ermittelt worden:

- Das Additiv 2 wird mit einer Konzentration von 2,50 % verwendet, die Zugabe führt zu einer stabilisierenden Wirkung auf die Rauheit sowie zu einem Absinken des Kraftverhältnisses.
- Das Additiv 5 wird mit einer Konzentration von 3,00 % verwendet, die Zugabe führt zu einer negativen Beeinflussung der Rauheit und zu einem leichten Anstieg des Kraftverhältnisses.
- Das Additiv 6 D wird mit einer Konzentration von 0,75 % verwendet, die Zugabe führt zu einer positiven Beeinflussung des Kraftverhältnisses und der Rauheit. Insbesondere erfolgt dies in Kombination mit Additiv 9.
- Das Additiv 9 wird mit einer Konzentration von 2,00 % verwendet, die Zugabe führt zu einer positiven Beeinflussung der Rauheit, aber zu einer marginalen Verschlechterung des Kraftverhältnisses. Insbesondere erfolgt dies in Kombination mit Additiv 2.

Im Rahmen der Versuche hat sich insbesondere die Kombination der **Additive 2 (2,50 %)**, **Additiv 6 D (0,75 %)** und **Additiv 9 (2,00 %)** als positiv erwiesen. Dieses zeigt sich an den Versuchsreihen Additivkombination I und IV.

3.1.4.2 Versuchssystematik

Die Systematik der Versuchsdurchführung ist in Abbildung 33 dargestellt. Es werden sechs Versuchsreihen mit unterschiedlichen Additivkombinationen durchgeführt. Die Zahlen in der Abbildung geben die Reihenfolge der Additivierung an, zum Beispiel ist die Reihenfolge der Additivkombination I: Einschleifen mit dem Basisfluid (0), Zugabe von Additiv 2 mit anschließendem Schleifen (1), Zugabe von Additiv 9 mit anschließendem Schleifen (2) und Zugabe von Additiv 6 D mit anschließendem Schleifen (3).

	Basisfluid	Additiv 2	Additiv 5	Additiv 6 D	Additiv 9
Additivkombination I	0	1		3	2
Additivkombination II	0	1			2
Additivkombination III	0		3	1	2
Additivkombination IV	0	3	2	1	4
Additivkombination V	0	1	2		
Additivkombination VI	0	3	2		1

Abbildung 33: Versuchsübersicht Additivkombination

3.1.4.3 Additivkombination I

Der Versuch Additivkombination I besteht aus der schrittweisen Additivierung des 40 %igen Glycerinbasisfluids. Die Additivierung wird in der folgenden Reihenfolge durchgeführt:

- Basisfluid und dreimaliges Einstechen mit jeweils $V_w = 50 \text{ mm}^3\text{mm}^{-1}$,
- Zugabe von 2,50 % Additiv 2 und dreimaliges Einstechen mit jeweils $V_w = 50 \text{ mm}^3\text{mm}^{-1}$,
- Zugabe von 2,00 % Additiv 9 und dreimaliges Einstechen mit jeweils $V_w = 50 \text{ mm}^3\text{mm}^{-1}$,
- Zugabe von 0,75 % Additiv 6 D und dreimaliges Einstechen mit jeweils $V_w = 50 \text{ mm}^3\text{mm}^{-1}$.

Die Ergebnisse hinsichtlich der Veränderung der Prozesskräfte, Oberflächenrauheiten und Viskosität, im Rahmen der Versuchsdurchführung, sind in der nachstehenden Abbildung 33 dargestellt.

Die Betrachtung der Prozesskräfte zeigt, dass nach dem Einschleifen mit Basisfluid bis zu einem bezogenen Zerspanungsvolumen von $V_w = 150 \text{ mm}^3\text{mm}^{-1}$ diese schnell und vergleichsweise stark absinken. Nach der Additivierung mit dem Additiv 2 bleibt das Kraftverhältnis aus Tangential- und Normalkraft quasi konstant auf $\mu = 0,33$. Durch die Additivierung mit Additiv 9 steigt das Kraftverhältnis auf $\mu = 0,38$ an. Die Additivierung mit Additiv 6 D führt hingegen wieder zu einem leichten Absinken des Kraftverhältnisses auf $\mu = 0,35$. Über den gesamten Versuchsverlauf ist eine leicht ansteigende Oberflächenrauheit festzustellen. Die Viskosität steigt insbesondere nach der

Additivierung mit Additiv 9 vergleichsweise stark an. Die Additivierung mit Additiv 6 D und Additiv 2 führt nur zu einer marginalen Veränderung der Viskosität.

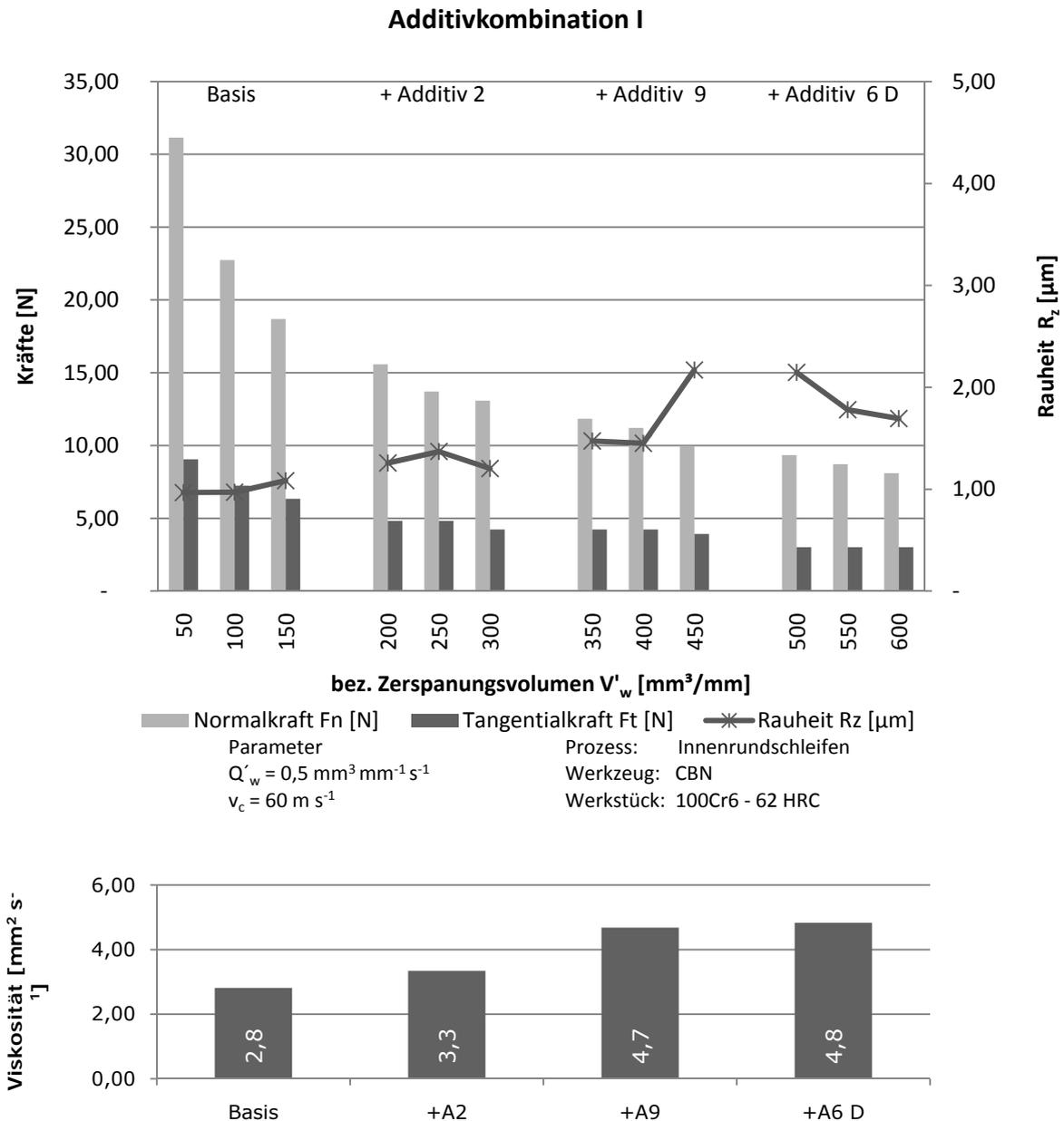


Abbildung 34: Additivkombination I: Prozesskräfte, Oberflächenrauheiten und Viskosität

3.1.4.4 Additivkombination II

Der Versuch Additivkombination II besteht aus der schrittweisen Additivierung des 40 %igen Glycerinbasisfluids. Die Additivierung wird in der folgenden Reihenfolge durchgeführt:

- Basisfluid und dreimaliges Einstechen mit jeweils $V'_w = 50 \text{ mm}^3 \text{ mm}^{-1}$,
- Zugabe von 2,50 % Additiv 2 und dreimaliges Einstechen mit jeweils $V'_w = 50 \text{ mm}^3 \text{ mm}^{-1}$,
- Zugabe von 2,00 % Additiv 9 und dreimaliges Einstechen mit jeweils $V'_w = 50 \text{ mm}^3 \text{ mm}^{-1}$.

Die Ergebnisse hinsichtlich der Veränderung der Prozesskräfte, Oberflächenrauheiten und Viskosität, im Rahmen der Versuchsdurchführung, sind in der nachstehenden Abbildung 35 dargestellt.

Die Betrachtung der Prozesskräfte zeigt, dass nach dem Einschleifen mit Basisfluid bis zu einem bezogenen Zerspanungsvolumen von $V'_w = 150 \text{ mm}^3\text{mm}^{-1}$, diese schnell absinken. Nach der Additivierung mit dem Additiv 2 bleibt das Kraftverhältnis aus Tangential- und Normalkraft quasi konstant auf $\mu = 0,35$. Durch die Additivierung mit Additiv 9 sinkt das Kraftverhältnis auf $\mu = 0,32$ ab. Nach der Additivierung mit dem Additiv 2 sinkt die Rauheit leicht ab. Ähnliches zeigt sich nach der Additivierung mit Additiv 9, wobei diese Veränderung nicht so ausgeprägt ist wie bei Additiv 2. Die Viskosität steigt, wie schon bei der Additivkombination I, insbesondere nach der Additivierung mit Additiv 9 vergleichsweise stark an. Die Additivierung mit Additiv 2 führt nur zu einer marginalen Veränderung der Viskosität.

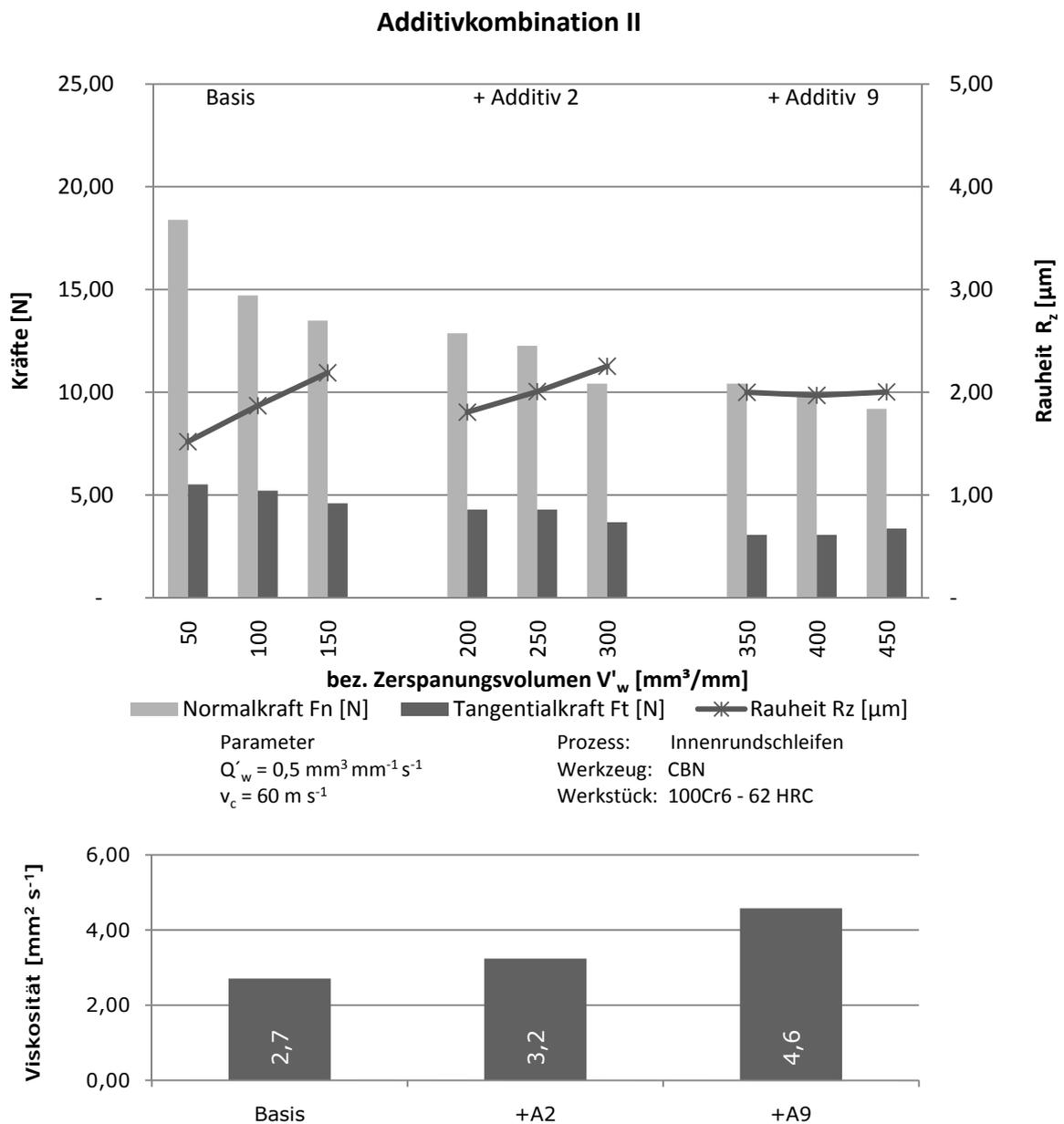


Abbildung 35: Additivkombination II: Prozesskräfte, Oberflächenrauheiten und Viskosität

3.1.4.5 Additivkombination III

Der Versuch Additivkombination III besteht aus der schrittweisen Additivierung des 40 %igen Glycerinbasisfluids. Die Additivierung wird in der folgenden Reihenfolge durchgeführt:

- Basisfluid und dreimaliges Einstechen mit jeweils $V_w = 50 \text{ mm}^3\text{mm}^{-1}$,
- Zugabe von 0,75 % Additiv 6 D und dreimaliges Einstechen mit jeweils $V_w = 50 \text{ mm}^3\text{mm}^{-1}$,
- Zugabe von 2,00 % Additiv 9 und dreimaliges Einstechen mit jeweils $V_w = 50 \text{ mm}^3\text{mm}^{-1}$,
- Zugabe von 3,00 % Additiv 5 und dreimaliges Einstechen mit jeweils $V_w = 50 \text{ mm}^3\text{mm}^{-1}$.

Die Ergebnisse hinsichtlich der Veränderung der Prozesskräfte, Oberflächenrauheiten und Viskosität, im Rahmen der Versuchsdurchführung, sind in der nachstehenden Abbildung 36 dargestellt.

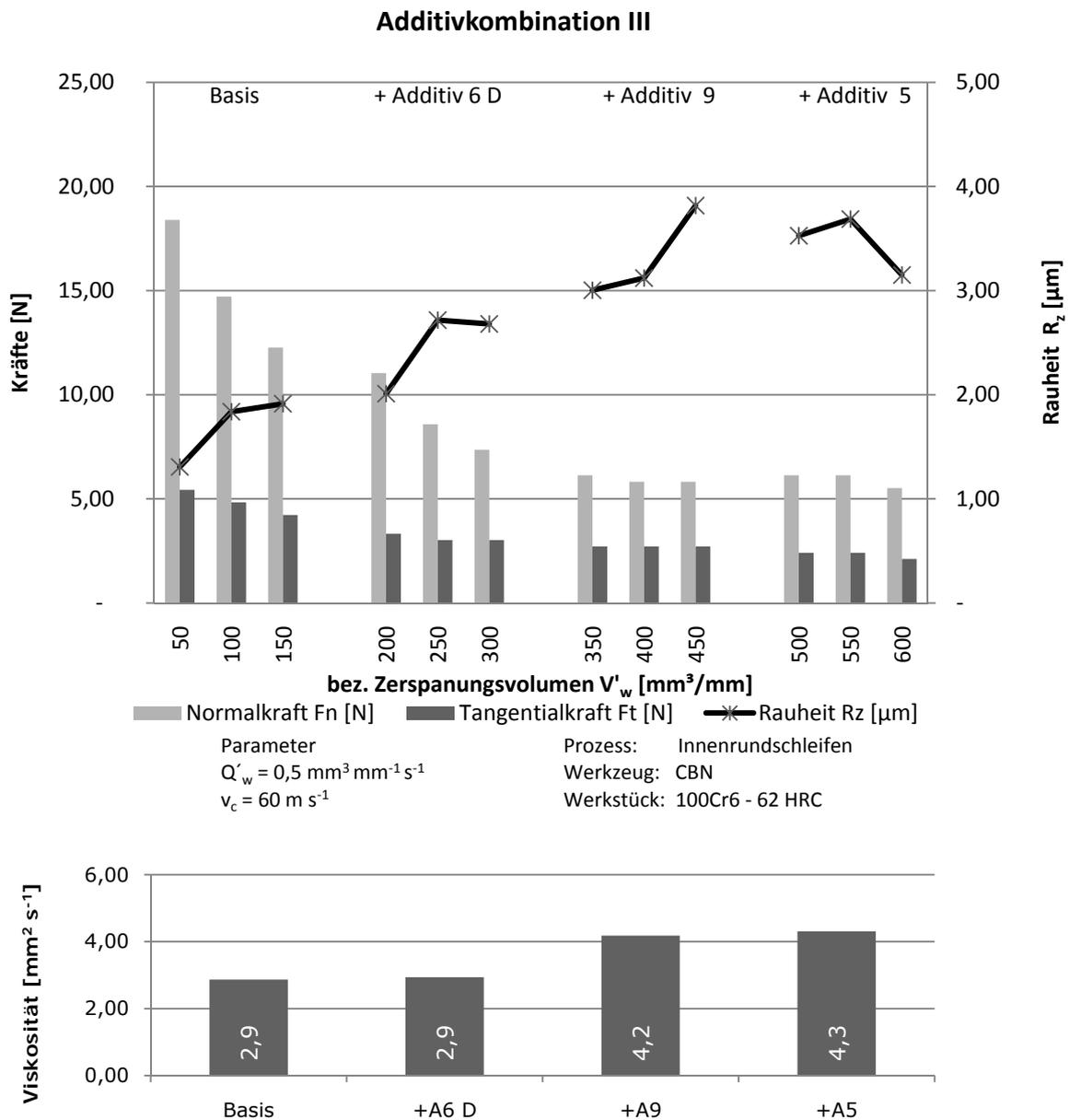


Abbildung 36: Additivkombination III: Prozesskräfte, Oberflächenrauheiten und Viskosität

Nach dem Einschleifen mit dem Basisfluid sinken die Prozesskräfte bis zu einem bezogenen Zerspanungsvolumen von $V_w = 150 \text{ mm}^3\text{mm}^{-1}$ schnell ab. Die folgende Additivierung mit dem Additiv 6 D erhöht das Kraftverhältnis aus Tangential- und Normalkraft von vorher $\mu = 0,32$ auf $\mu = 0,35$. Durch die Additivierung mit Additiv 9 steigt das Kraftverhältnis vergleichsweise stark auf $\mu = 0,46$ an. Die abschließende Additivierung mit Additiv 5 führt zu einem Absinken des Kraftverhältnisses auf $\mu = 0,35$. Diese Veränderungen des Kraftverhältnisses über die Additivierung spiegeln sich in den Veränderungen der Oberflächenrauheit wider, die Werte steigen ähnlich nach der Additivierung mit Additiv 9 an und sinken nach der Additivierung mit Additiv 5 ab. Die Viskosität entwickelt sich nach der Additivierung mit Additiv 2 konstant weiter, steigt, wie schon bei der Additivkombination I und II, insbesondere nach der Additivierung mit Additiv 9 vergleichsweise stark an, anschließend führt die Additivierung mit Additiv 5 nur zu einer marginalen Erhöhung.

3.1.4.6 Additivkombination IV

Der Versuch Additivkombination IV besteht aus der schrittweisen Additivierung des 40 %igen Glycerinbasisfluids. Die Additivierung wird in der folgenden Reihenfolge durchgeführt:

- Basisfluid und dreimaliges Einstechen mit jeweils $V_w = 50 \text{ mm}^3\text{mm}^{-1}$,
- Zugabe von 0,75 % Additiv 6 D und dreimaliges Einstechen mit jeweils $V_w = 50 \text{ mm}^3\text{mm}^{-1}$,
- Zugabe von 3,00 % Additiv 5 und dreimaliges Einstechen mit jeweils $V_w = 50 \text{ mm}^3\text{mm}^{-1}$,
- Zugabe von 2,50 % Additiv 2 und dreimaliges Einstechen mit jeweils $V_w = 50 \text{ mm}^3\text{mm}^{-1}$,
- Zugabe von 2,00 % Additiv 9 und dreimaliges Einstechen mit jeweils $V_w = 50 \text{ mm}^3\text{mm}^{-1}$.

Die Ergebnisse hinsichtlich der Veränderung der Prozesskräfte, Oberflächenrauheiten und Viskosität, im Rahmen der Versuchsdurchführung, sind in der nachstehenden Abbildung 37 dargestellt.

Die Betrachtung der Prozesskräfte zeigt, dass nach dem Einschleifen mit Basisfluid bis zu einem bezogenen Zerspanungsvolumen von $V_w = 150 \text{ mm}^3\text{mm}^{-1}$ diese schnell absinken. Nach der Additivierung mit dem Additiv 6 D verringert sich das Kraftverhältnis aus Tangential- und Normalkraft marginal von vorher $\mu = 0,33$ auf $\mu = 0,32$. Durch die Additivierung mit Additiv 5 steigt das Kraftverhältnis vergleichsweise stark auf $\mu = 0,42$ an. Die nächste Additivierung mit Additiv 2 führt zu einem weiteren Anstieg des Kraftverhältnisses auf $\mu = 0,46$. Die abschließende Additivierung mit Additiv 9 führt zu einem letztlichen Ansteigen des Kraftverhältnisses auf $\mu = 0,53$. Diese Veränderungen des Kraftverhältnisses über die Additivierung spiegeln sich in den Veränderungen der Oberflächenrauheit wider, die Werte steigen ähnlich nach den einzelnen Additivierungen an. Wobei aber nach der Additivierung mit Additiv 2 und Additiv 9 die Oberflächenrauheiten deutlich unter den Werten liegen, die nach der Additivierung mit Additiv 5 gemessen wurden. Die Viskosität entwickelt sich nach der Additivierung mit Additiv 6 D quasi konstant weiter, die Additivierung mit dem Additiv 5 führt zu einem marginalen Anstieg. Insbesondere die Additivierung mit Additiv 9 führt zu einem deutlichen Anstieg der Viskosität.

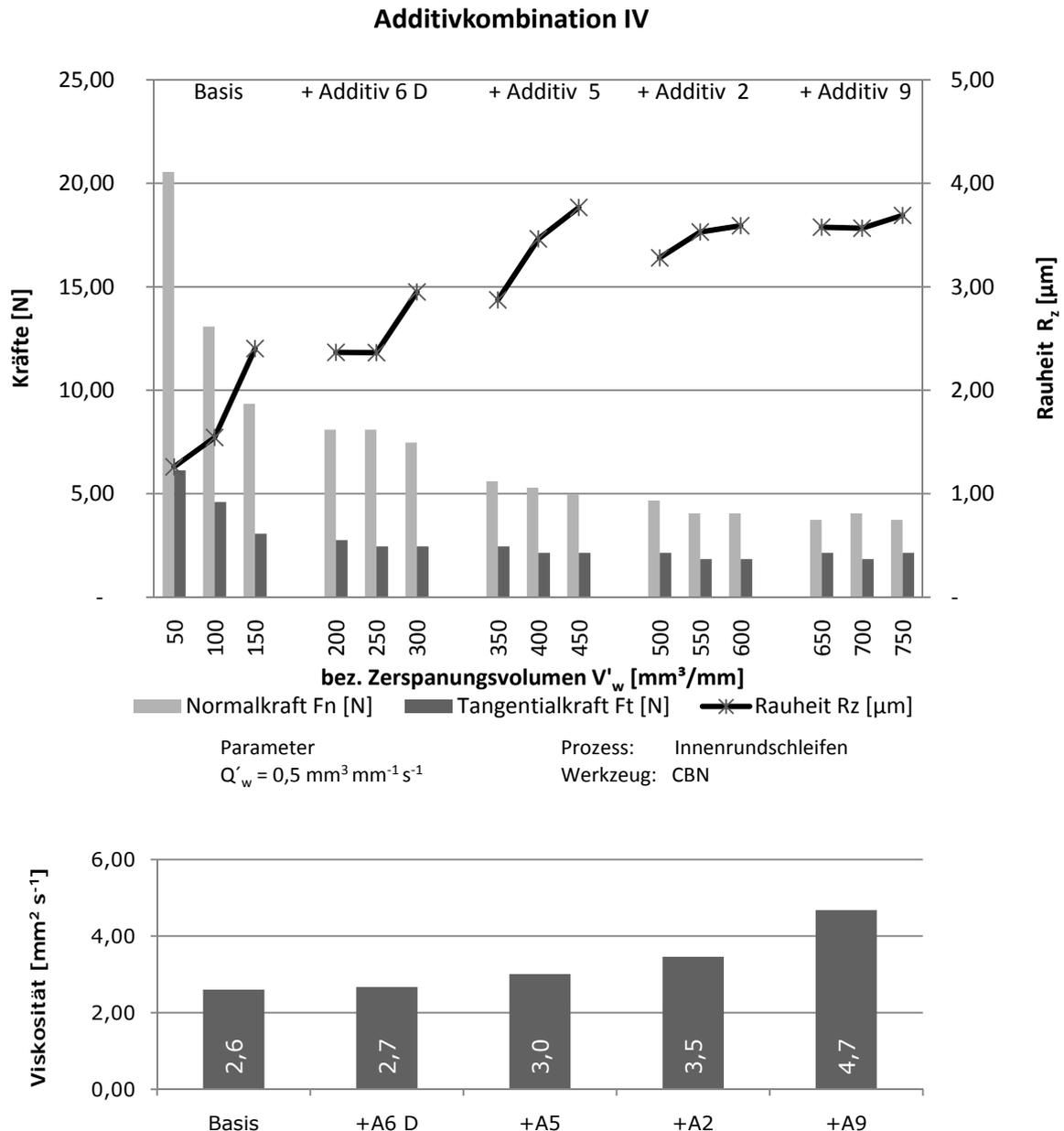


Abbildung 37: Additivkombination IV: Prozesskräfte, Oberflächenrauheiten und Viskosität

3.1.4.7 Additivkombination V

Der Versuch Additivkombination V besteht aus der schrittweisen Additivierung des 40 %igen Glycerinbasisfluids. Die Additivierung wird in der folgenden Reihenfolge durchgeführt:

- Basisfluid und dreimaliges Einstechen mit jeweils $V_w = 50 \text{ mm}^3 \text{ mm}^{-1}$,
- Zugabe von 2,50 % Additiv 2 und dreimaliges Einstechen mit jeweils $V_w = 50 \text{ mm}^3 \text{ mm}^{-1}$,
- Zugabe von 3,00 % Additiv 5 und dreimaliges Einstechen mit jeweils $V_w = 50 \text{ mm}^3 \text{ mm}^{-1}$.

Die Ergebnisse hinsichtlich der Veränderung der Prozesskräfte, Oberflächenrauheiten und Viskosität, im Rahmen der Versuchsdurchführung, sind in der Abbildung 38 dargestellt.

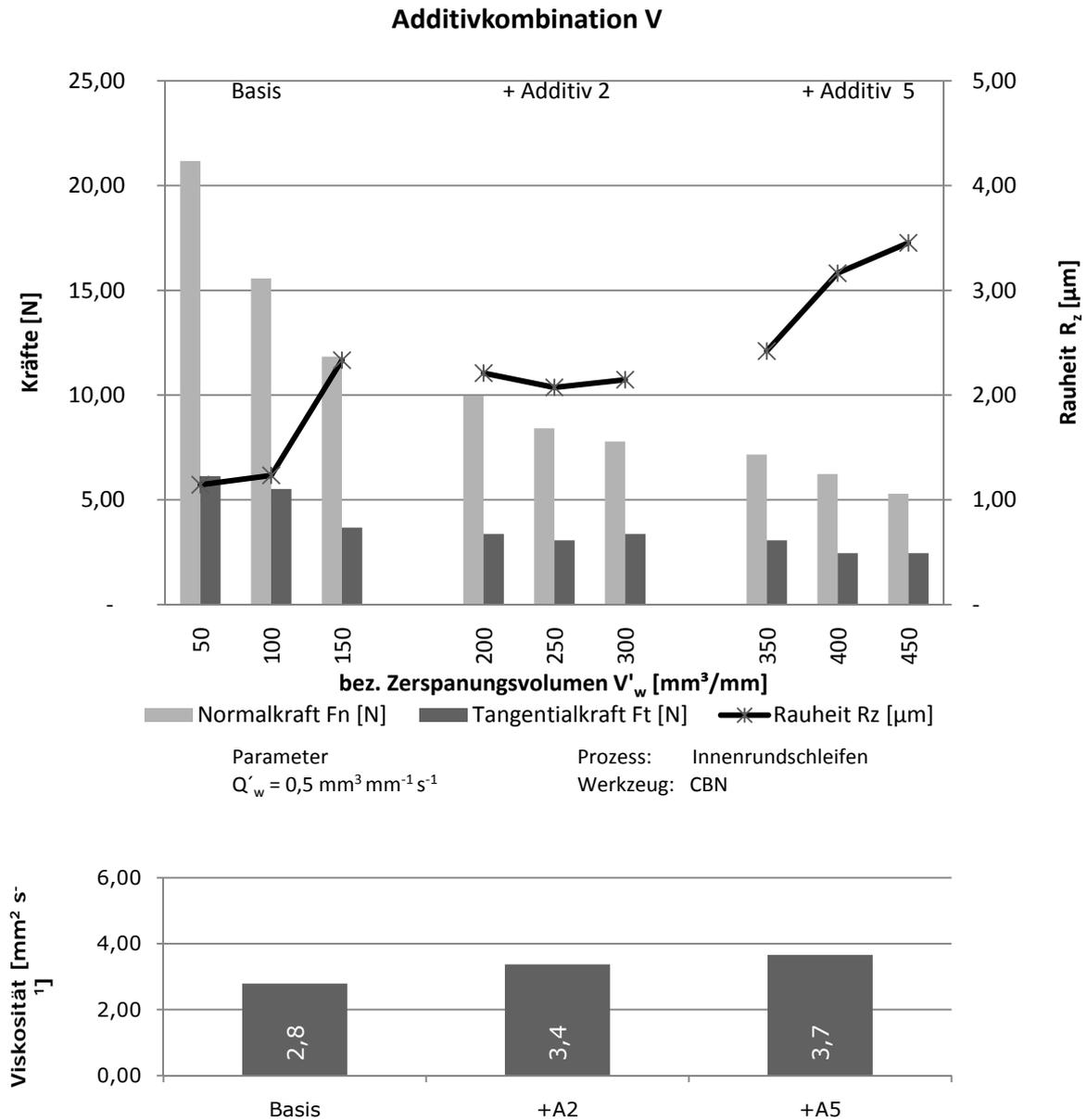


Abbildung 38: Additivkombination V: Prozesskräfte, Oberflächenrauheiten und Viskosität

Im Rahmen des Einschleifens mit dem Basisfluid, bis zu einem bezogenen Zerspanungsvolumen von $V'_w = 150 \text{ mm}^3 \text{ mm}^{-1}$ sinken die Prozesskräfte schnell ab. Die anschließende Additivierung mit dem Additiv 2 erhöht das Kraftverhältnis aus Tangential- und Normalkraft relativ stark von vorher $\mu = 0,32$ auf $\mu = 0,38$. Durch die Additivierung mit Additiv 5 steigt das Kraftverhältnis vergleichsweise stark auf $\mu = 0,43$ an. Die Oberflächenrauigkeit steigt beim Einschleifen mit dem Basisfluid an, jedoch führt die Additivierung mit Additiv 2 zu einem Stopp des Anstiegs, sodass die Werte auf einem quasi konstanten Level bleiben. Die anschließende Additivierung mit Additiv 5 führt wieder zu einem deutlichen Anstieg der Oberflächenrauheit. Die Viskosität erhöht sich nach der Additivierung mit Additiv 2 relativ stark, die abschließende Additivierung mit dem Additiv 5 führt zu einem marginalen Anstieg.

3.1.4.8 Additivkombination VI

Der Versuch Additivkombination VI besteht aus der schrittweisen Additivierung des 40 %igen Glycerinbasisfluids. Die Additivierung wird in der folgenden Reihenfolge durchgeführt:

- Basisfluid und dreimaliges Einstechen mit jeweils $V_w = 50 \text{ mm}^3\text{mm}^{-1}$,
- Zugabe von 2,00 % Additiv 9 und dreimaliges Einstechen mit jeweils $V_w = 50 \text{ mm}^3\text{mm}^{-1}$,
- Zugabe von 3,00 % Additiv 5 und dreimaliges Einstechen mit jeweils $V_w = 50 \text{ mm}^3\text{mm}^{-1}$,
- Zugabe von 2,50 % Additiv 2 und dreimaliges Einstechen mit jeweils $V_w = 50 \text{ mm}^3\text{mm}^{-1}$.

Die Ergebnisse hinsichtlich der Veränderung der Prozesskräfte, Oberflächenrauheiten und Viskosität, im Rahmen der Versuchsdurchführung, sind in der nachstehenden Abbildung 39 dargestellt.

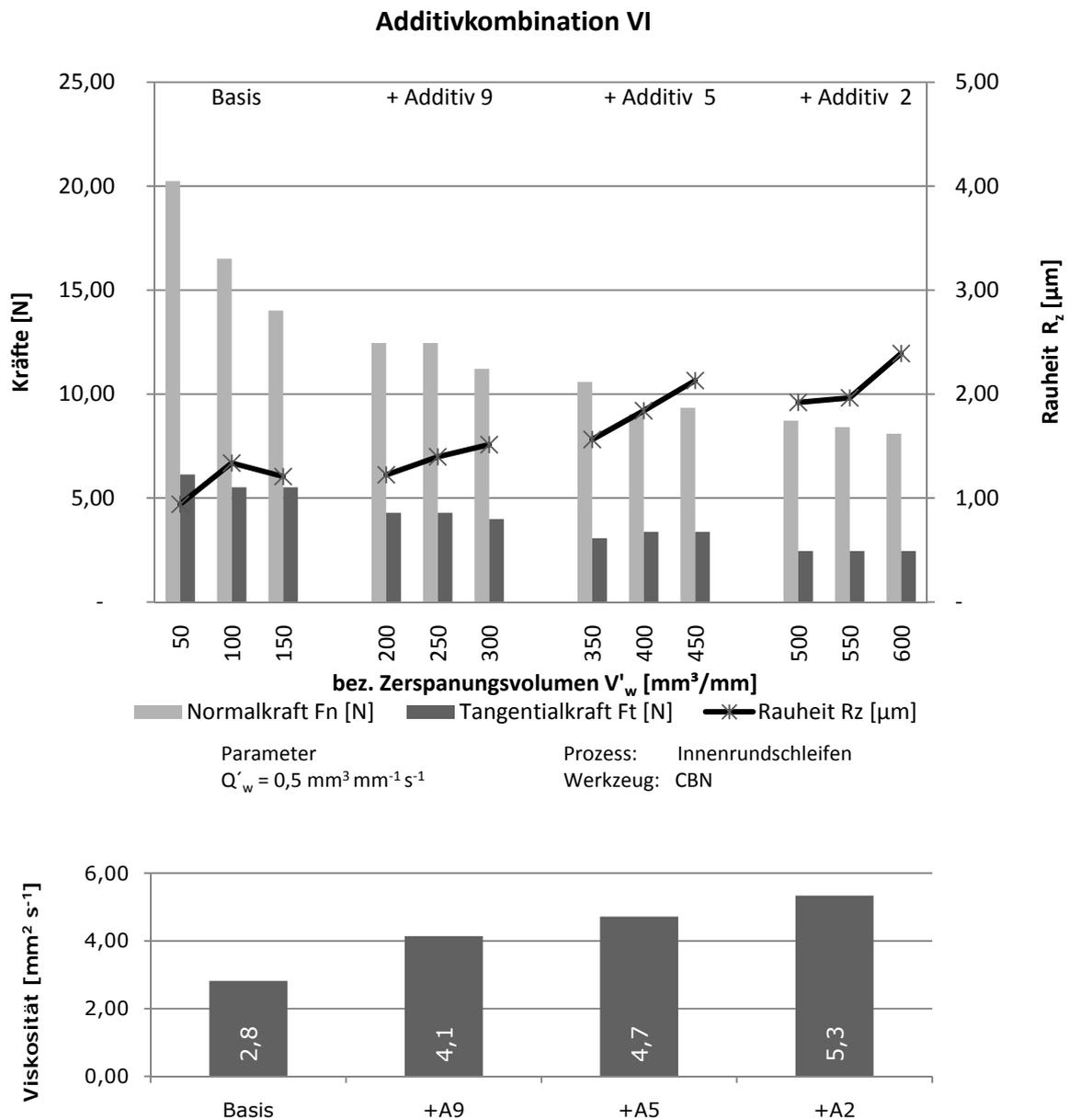


Abbildung 39: Additivkombination VI: Prozesskräfte, Oberflächenrauheiten und Viskosität

Die Betrachtung der Prozesskräfte zeigt, dass nach dem Einschleifen mit Basisfluid bis zu einem bezogenen Zerspanungsvolumen von $V_w^* = 150 \text{ mm}^3\text{mm}^{-1}$ diese schnell absinken. Nach der Additivierung mit dem Additiv 9 erhöht sich das Kraftverhältnis aus Tangential- und Normalkraft marginal von vorher $\mu = 0,34$ auf $\mu = 0,35$. Durch die Additivierung mit Additiv 5 entwickelt sich das Kraftverhältnis quasi konstant weiter und sinkt leicht auf $\mu = 0,34$ ab. Die abschließende Additivierung mit Additiv 2 führt zu einem Absinken des Kraftverhältnisses auf $\mu = 0,29$. Die Oberflächenrauigkeit steigt beim Einschleifen mit dem Basisfluid sowie bei der Additivierung mit Additiv 9 und 5 an. Die Additivierung mit Additiv 2 führt zunächst zu einem Stopp des Anstiegs, wobei die Werte erst unter dem letzten Wert liegen, die mit Additiv 5 erreicht worden sind, letztlich steigt die Rauheit dann weiter an. Die Viskosität erhöht sich nach der Zugabe von Additiv 9 relativ stark, auch die Additivierung mit Additiv 5 und 2 führen zu einem weiteren deutlichen Anstieg.

3.1.5 Benchmarkversuche

Im Rahmen der Benchmarkversuche wird der entwickelte Glycerin-basierte Kühlschmierstoff (mit der Formulierung gemäß Abschnitt 3.1.4) mit marktgängigen Schmierstoffen verglichen. Diese sind ein mineralölbasiertes Schneidöl, eine mineralöhlhaltige Emulsion und ein Polymer-basierte viskose Schmierstoff-Lösung. Der Versuchsaufbau ist so gestaltet, dass die Messgrößen des Schleifscheiben-verschleißes, die Werkstückoberflächenrauheit sowie die Tangential- und Normalkraft beim Schleifen von 100Cr6 erfasst werden. Es werden vier Benchmarkversuche durchgeführt, zwischen jedem dieser drei Versuche variieren die Schleifscheibe und/oder die Zerspanungsparameter.

3.1.5.1 Ergebniszusammenfassung der Benchmarkversuche

Im Rahmen der Benchmarkversuche hat sich ergeben, dass der entwickelte Glycerin-basierte Schmierstoff hinsichtlich seiner technologischen Ergebnisse beim Innenrundscheifen gegenüber marktgängigen Schmierstoffen vergleichbar ist.

Beim Innenrundscheifen mit keramisch gebundenem Edelkorund zeichnet sich der Glycerin-basierte Schmierstoff mit einem höheren Kraftverhältnis als ein reines Schleiföl aus und es sind des Weiteren nur marginale Unterschiede des Kraftverhältnisses zu der Emulsion und dem Polymer-basierten Schmierstoff festzustellen. Die Verwendung des entwickelten Schmierstoffs führt zu vergleichsweise ähnlichen Oberflächenrauheiten und radialen Schleifscheibenverschleißwerten wie bei marktgängigen Schmierstoffen.

Bei der Verwendung von kubischem Bornitrid (cBN) als Innenrundscheifscheibe zeichnen sich ähnliche Ergebnisse ab wie beim Edelkorund. Das Kraftverhältnis ist beim Glycerin-basierten Schmierstoff höher oder ebenwertig zu den marktgängigen Schmierstoffen. Die gemessenen Oberflächenrauigkeiten sind ebenbürtig oder besser.

Der direkte Vergleich der Schmierstoffe zeigte im Rahmen eines Versuches, bei dem die Schmierstoffe hintereinander weg ohne zwischenzeitliches Abrichten getestet wurden, ein besseres Ergebnis beim Glycerin-basierten Schmierstoff als bei den marktgängigen.

3.1.5.2 Edelkorundscheibe

Nachstehend sind die Versuchsergebnisse für die Zerspaltung mit einer Edelkorundscheibe dargestellt. Die Spezifikation der Schleifscheibe ist 452 A 120 K 9 V 3. Die Versuche werden mit einem bezogenen Zeitspannungsvolumen von $Q'_w = 0,5 \text{ mm}^3/\text{mm}\cdot\text{s}$ und einer Schnittgeschwindigkeit von $v_c = 40 \text{ m/s}$ durchgeführt. Die Parameter werden so gewählt, um unzulässig hohe Kräfte und somit eine resultierende Standzeitminderung zu vermeiden.

Bez. Zeitspannungsvolumen:	$Q'_w = 0,5 \text{ mm}^3 \text{ mm}^{-1} \text{ s}^{-1}$
Schnittgeschwindigkeit:	$v_c = 40 \text{ m s}^{-1}$
Schleifbreite:	$a_p = 10 \text{ mm}$
Bez. Zerspaltungsvolumen:	$V'_w = 50 \text{ mm}^3 \text{ mm}^{-1}$
Schleifprozess:	Innenrundscheifen
Werkzeug:	Edelkorund (Al_2O_3), keramisch gebunden
Spezifikation:	452 A 120 K 9 V 3
Werkstück:	100Cr6 - 62 HRC

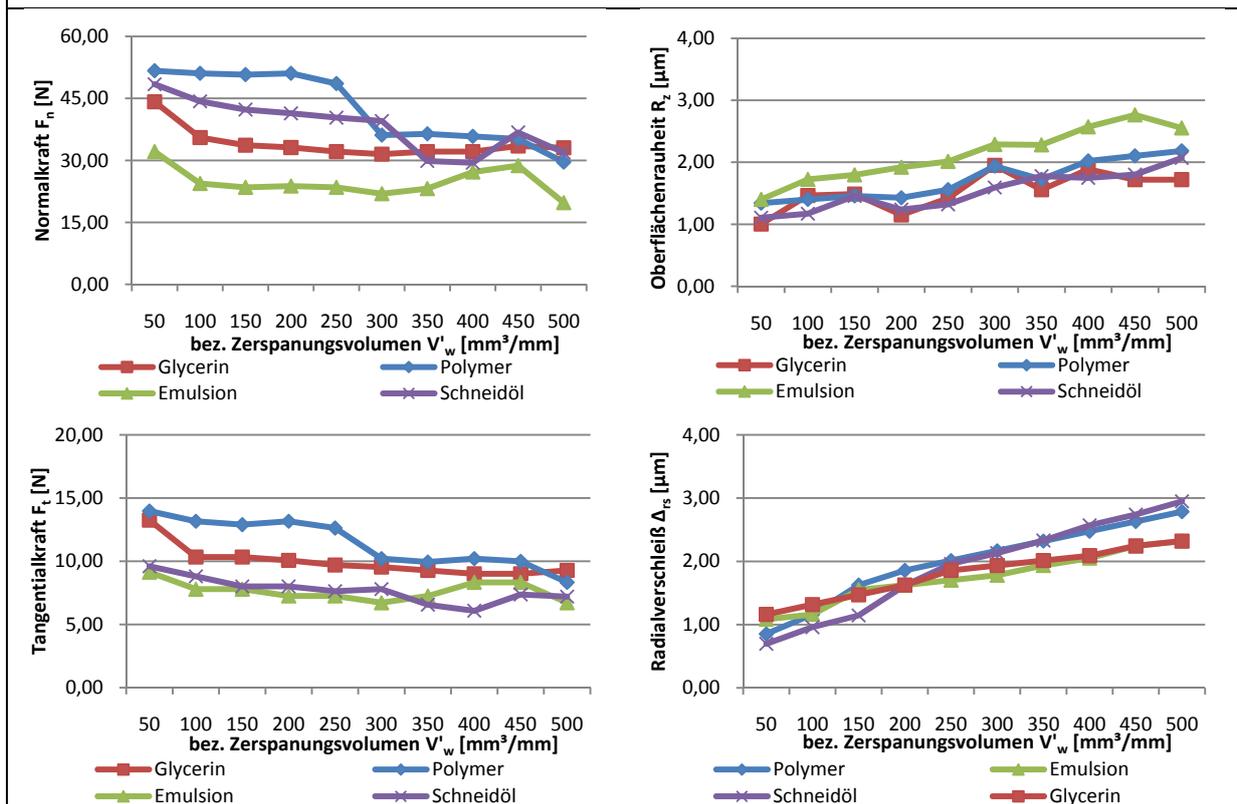


Abbildung 40: Vergleich Kühlschmierstoffe, Edelkorundscheibe

Die Versuchsergebnisse zeigen, dass der Glycerin-basierte Schmierstoff, bei der Zerspaltung mit Edelkorund, in einem ähnlichen Bereich liegt wie konventionelle Schmierstoffe. Die Prozesskenngrößen der Normal- und Tangentialkraft des Glycerin-basierten Kühlschmierstoffs entwickelten sich nach einer Einschleifphase von einem bezogenen Zerspaltungsvolumen $V'_w = 150 \text{ mm}^3/\text{mm}$ bis zum Versuchsende bei $V'_w = 500 \text{ mm}^3/\text{mm}$ nahezu konstant weiter. Die

vergleichsweise hohen Tangentialkräfte bei den vergleichsweise niedrigen Normalkräften haben ein Kraftverhältnis zur Folge von durchschnittlich $\mu = 0,29$. Ein ähnliches Verhalten hinsichtlich des Kraftverhältnisses zeigt die Emulsion, hierbei liegt der durchschnittliche Wert des Kraftverhältnisses bei $\mu = 0,31$. Das Kraftverhältnis des Polymer-basierten Schmierstoff liegt bei durchschnittlich $\mu = 0,27$. Das schlechteste durchschnittliche Kraftverhältnis weist das Schneidöl auf mit einem Wert von $\mu = 0,20$. Dieses zeigt sich an einer Gegenüberstellung des Normalkraftverlaufs mit dem Tangentialkraftverlauf, das Schleiföl verursacht hohe Normalkräfte bei niedrigen Tangentialkräften, woraus ein Drücken der Schleifscheibe gegen das Werkstück resultiert. Folge dieses Drückens bzw. Reibens ist ein höherer Wärmeeintrag in den Kühlschmierstoff. So liegt die Temperatur des Schleiföls nach der Bearbeitung bei circa 38°C , bei der Verwendung des Glycerin-basierten Schmierstoffs liegt die Temperatur bei circa 30°C . Die Ursache dafür ist neben dem geringen Drücken der Schleifscheibe auch eine bessere Wärmeleitfähigkeit des Glycerin-basierten Schmierstoffs aufgrund des hohen Wasseranteils.

Als weitere Prozesskenngröße zeigt der radiale Schleifscheibenverschleiß den Einfluss des Kühlschmierstoffs auf das Standzeitverhalten der Schleifscheibe. Bei den vier betrachteten Schmierstoffen ist ein ähnlicher Verlauf festzustellen, wobei der radiale Schleifscheibenverschleiß insbesondere beim des Polymer-basierten Schmierstoff und dem Schneidöl etwas höher ausfällt als bei den anderen beiden Schmierstoffen.

Neben dem radialen Schleifscheibenverschleiß sowie der Normal- und Tangentialkraft zeigt sich bei der Oberflächenrauheit R_z ein ähnliches positives Verhalten des entwickelten Schmierstoffs im Vergleich zu den marktgängigen Schmierstoffen. So zeigt der Glycerin-basierte Schmierstoff einen konstanten sowie vergleichsweise leichten Anstieg auf. Ein ähnliches Verhalten zeigt sich beim Schleiföl und dem Polymer-basierten Schmierstoff. Die Emulsion führt vergleichsweise schneller zu einer höheren Oberflächenrauheit.

3.1.5.3 cBN-Schleifscheibe – Versuchsreihe I

Die Versuchsergebnisse beim Schleifen mit kubischem Bornitrid unter der Verwendung unterschiedlicher Kühlschmierstoffe sind in der Abbildung 41 dargestellt. Bei einem bezogenen Zeitspannungsvolumen von $Q'_w = 0,5 \text{ mm}^3/\text{mm}\cdot\text{s}$ und einer Schnittgeschwindigkeit von $v_c = 40 \text{ m/s}$ zeigt sich ein kühlsmierstoffbedingter Einfluss auf die Normal-, Tangentialkraft, das Kraftverhältnis und auf die Oberflächenrauigkeit. Der radiale Schleifscheibenverschleiß wird in diesem Zusammenhang nicht betrachtet, da cBN-Schleifscheiben im Vergleich zu Edelmetallschleifscheiben sehr langsam verschleifen.

Der Glycerin-basierte Schmierstoff zeigt bei der Betrachtung der Prozesskenngröße Normal- und Tangentialkraft ein positives Verhalten im Vergleich zu den herkömmlichen Schmierstoffen. So stellt der Normalkraftverlauf des Glycerin-basierten Schmierstoffs den niedrigsten Verlauf der vier Schmierstoffe dar. Dies lässt ein geringes Drücken der Schleifscheibe gegen das Werkstück vermuten. Der Tangentialkraftverlauf des entwickelten Schmierstoffs ist auch vergleichsweise niedrig. Jedoch zeigt das Kraftverhältnis einen durchschnittlichen Wert von $\mu = 0,34$. Dies ist der höchste Wert bei den vier Schmierstoffen. Die Emulsion hat ein durchschnittliches Kraftverhältnis von $\mu = 0,28$. Es zeigt sich bei der Emulsion, dass diese sich mit einem zunehmenden zerspannten

Materialvolumen dem Kräfteverlauf des Glycerin-basierten Schmierstoffs angleicht. Das Kraftverhältnis vom Polymer-basierten Schmierstoff und dem Schneidöl beträgt bei beiden Schmierstoffen durchschnittlich $\mu = 0,24$. Bei der Oberflächenrauheit zeigt sich eine Streuung bei den unterschiedlichen Schmierstoffen, insbesondere die Verwendung der Emulsion führt bei einem zunehmenden bezogenen Zerspanungsvolumen zu einem vergleichsweise starken Anstieg der Oberflächenrauheit.

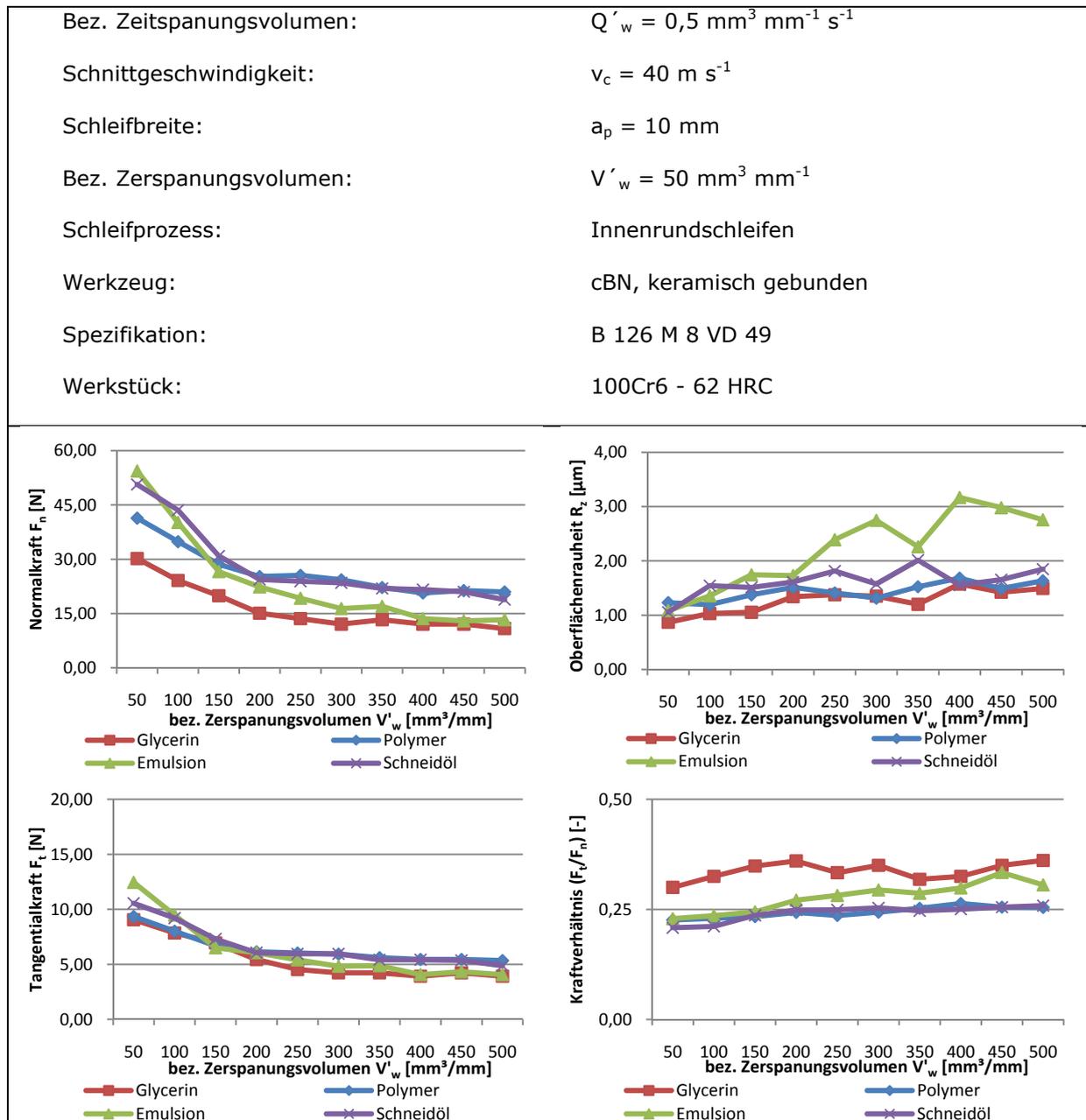


Abbildung 41: Vergleich Kühlschmierstoffe, cBN-Schleifscheibe I

3.1.5.4 cBN-Schleifscheibe – Versuchsreihe II

Nachfolgend sind die Versuchsergebnisse beim Schleifen mit kubischen Bornitrid unter der Verwendung unterschiedlicher Kühlschmierstoffe in der Abbildung 42 dargestellt.

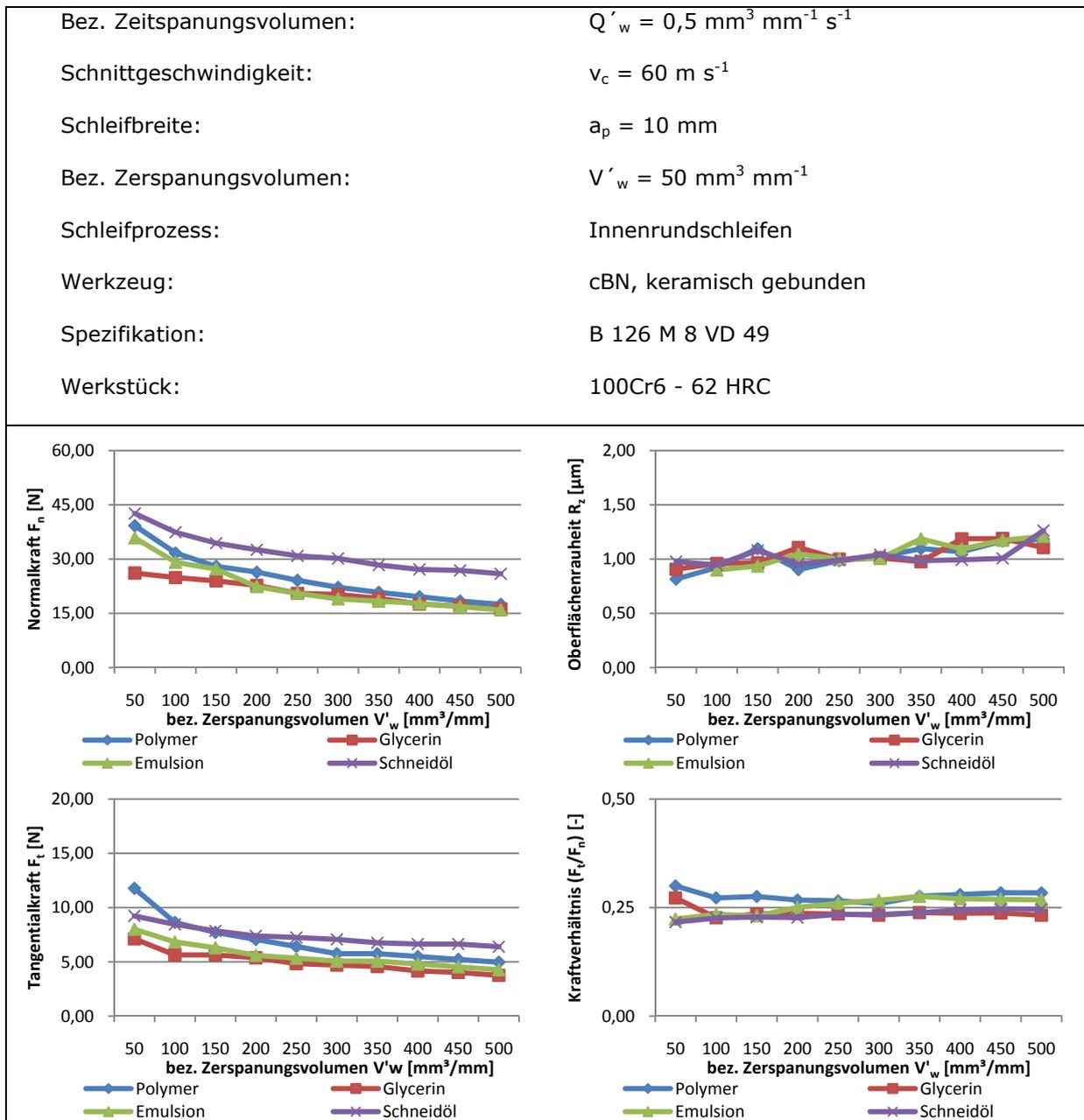


Abbildung 42: Vergleich Kühlschmierstoffe, cBN-Schleifscheibe II

Es wird wie im Versuch zuvor mit einem bezogenen Zeitspannungsvolumen von $Q'_w = 0,5 \text{ mm}^3/\text{mm}\cdot\text{s}$ geschliffen, jedoch wird abweichend zum vorherigen Versuch eine Schnittgeschwindigkeit von $v_c = 60 \text{ m/s}$ eingestellt. Die Versuchsergebnisse zeigen einen kühlenschmierstoffbedingten Einfluss auf die Normal- und Tangentialkraft sowie auf die Oberflächenrauigkeit. Wie auch beim vorherigen Versuch mit einer cBN-Schleifscheibe wird der radiale Schleifscheibenverschleiß in diesem Zusammenhang nicht betrachtet.

Der Vergleich der Normal- und Tangentialkraft der drei Schmierstoffe mit dem entwickelten Glycerin-basierten Schmierstoff zeigt, dass auch hier der entwickelte Schmierstoff ein positives

Verhalten bei der Zerspanung aufweist. Insgesamt sind die Unterschiede zwischen der Emulsion und dem Glycerin-basierten Schmierstoff sehr gering. Dies zeigt sich auch am Kraftverhältnis der beiden Schmierstoffe, welches bei der Emulsion bei durchschnittlich $\mu = 0,25$ und bei dem entwickelten Schmierstoff bei durchschnittlich $\mu = 0,24$ liegt. Der Polymer-basierten Schmierstoff hat das höchste durchschnittliche Kraftverhältnis mit $\mu = 0,28$. Das durchschnittliche Kraftverhältnis des Schleiföls ist, wie auch bei den anderen Versuchen, am niedrigsten mit einem Wert von $\mu = 0,23$.

Bei der Oberflächenrauheit zeigt sich keine bedeutend starke Abweichung bei der Zerspanung mit den unterschiedlichen Schmierstoffen. Bei allen Schmierstoffen kommt es, im Vergleich zu der vorherigen Versuchsreihe mit einer Schnittgeschwindigkeit von $v_c = 40$ m/s, nur zu einer marginalen Steigerung der Werte. Ursache für diese unterschiedliche Steigung ist, dass eine höhere Schnittgeschwindigkeit eine geringere Spanungsdicke zur Folge hat. Die geringe Spanungsdicke hat eine niedrigere Kornbelastung zur Folge und somit verschleißt die Schleifscheibe langsamer und die Oberflächenrauheit steigt auch langsamer an.

3.1.5.5 cBN-Schleifscheibe – Versuchsreihe III

In dieser Versuchsreihe wird die Schleifscheibe mit einem bezogenen Zeitspanungsvolumen von $Q'_w = 0,5$ mm³ mm⁻¹ s⁻¹ und einer Schnittgeschwindigkeit von $v_c = 60$ m s⁻¹ bis zu einem bezogenen Zerspanungsvolumen von $V'_w = 150$ mm³ mm⁻¹ in den quasistationären Zustand eingeschliffen. Nach dieser Präparation wird unter Einsatz des Schneidöl vier Einstichen jeweils ein bezogenes Zerspanungsvolumen von $V'_w = 50$ mm³ mm⁻¹ vom Werkstück abgenommen. Ohne erneut abzurichten und einzuschleifen wird anschließend auf die Emulsion gewechselt und wieder mit $V'_w = 4 \times 50$ mm³ mm⁻¹ zerspannt. Anschließend wird dieses erst mit dem Polymer-basierten Schmierstoff und schließlich mit dem entwickelten Glycerin-basierten Schmierstoff wiederholt. Durch diese Versuchsführung können die Randbedingungen konstant gehalten werden und als Folge können Veränderungen des Schleifprozesses weitestgehend auf den KSS zurückgeführt werden, so dass ein direkter Vergleich der verschiedenen Schmierstoffe möglich ist. Die Versuchsergebnisse zeigen einen kühlsmierstoffbedingten Einfluss auf die Normal- und Tangentialkraft sowie auf die Oberflächenrauigkeit. Der radiale Schleifscheibenverschleiß wird in diesem Zusammenhang ebenfalls nicht betrachtet.

Die Gegenüberstellung der Normal- und Tangentialkraft sowie das daraus resultierende Kraftverhältnis, wie es in Abbildung 43 dargestellt ist, zeigt einen deutlichen Einfluss des kühlsmierstoffs. Wie in den vorherigen Versuchen führt die Verwendung des Schneidöls zu einer vergleichsweise hohen Normalkraft, was auf ein Drücken der Schleifscheibe hinweist. Ein ähnliches Verhalten zeigt die fünf-prozentige Emulsion. Positiv hingegen ist die vergleichsweise niedrige Normalkraft bei der Anwendung des entwickelten Glycerin-basierten kühlsmierstoffs. Die niedrigste Normalkraft weist der Polymer-basierten Schmierstoff auf. Eine ähnliche Aufteilung, wie bei der Normalkraft, zeigt sich bei der Tangentialkraft. Jedoch sind die Unterschiede zwischen den einzelnen Tangentialkraftverläufen nicht so stark ausgeprägt wie bei der Normalkraft. Das somit resultierende Kraftverhältnis zeigt eine hohe Schnittfreudigkeit der Schleifscheibe bei der Verwendung des entwickelten Glycerin-basierten Schmierstoffs, so liegt diese bei durchschnittlich μ

= 0,36. Das Schneidöl verfügt in diesen Zusammenhang nur über ein vergleichsweise geringes Kraftverhältnis von $\mu = 0,19$. Das durchschnittliche Kraftverhältnis der Emulsion liegt bei $\mu = 0,25$ und vom Polymer-basierten Schmierstoff bei $\mu = 0,30$.

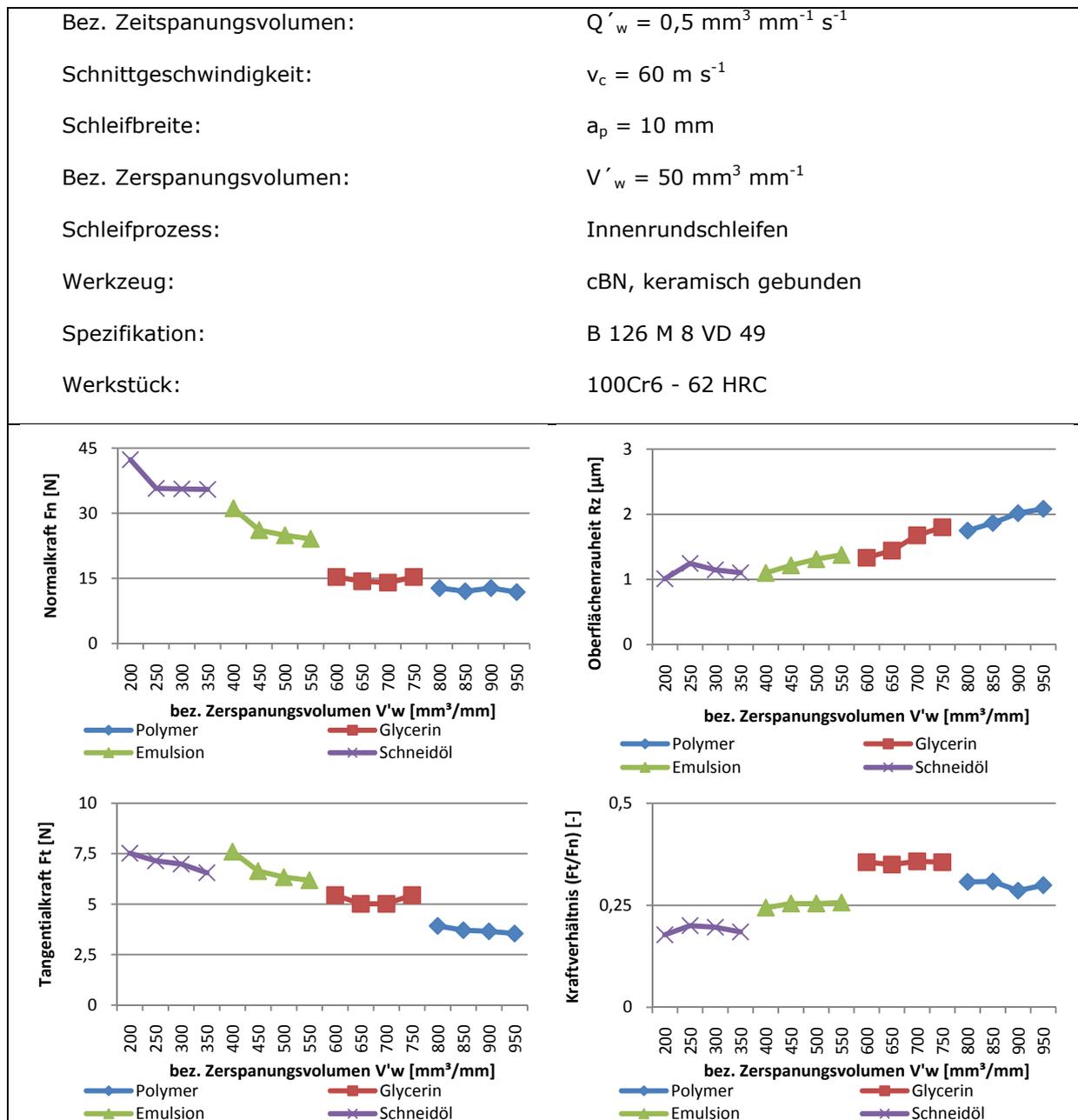


Abbildung 43: Vergleich Kühlschmierstoffe, cBN-Schleifscheibe III

Die Oberflächenrauigkeit steigt mit zunehmendem zerspantem Materialvolumen kontinuierlich an. Jedoch ist nach jedem Wechsel auf einen neuen Kühlschmierstoff ein marginaler Abfall zwischen dem letzten Rauheitswert des vorherigen Schmierstoffs und den ersten Rauheitswert des neuen Schmierstoffs festzustellen.

3.2 Ökonomische Betrachtung

Die ökonomische Betrachtung ist ein statischer Vergleich von konventionellen Schmierstoffen auf Mineralölbasis gegenüber Schmierstoffen auf der Basis des Glycerins, hinsichtlich der durch den Schmierstoff verursachten Kosten. Ein statischer Vergleich bedeutet in diesen Zusammenhang, dass untersucht wird welche ökonomischen Folgen sich ableiten lassen, wenn ein Schmierstoff durch einen anderen Schmierstoff substituiert wird. Im Rahmen diesen Vergleichs bleiben die Prozessrandbedingungen konstant.

Wie in den vorherigen Abschnitten wird eine Ergebniszusammenfassung im Rahmen des Abschnitts 3.2.1 durchgeführt. Die Berechnungsmethode des stoffstrombasierten Life-Cycle-Costings wird in Abschnitt 3.2.2 vorgestellt. Im Abschnitt 3.2.3 werden zwei Szenarien sowie die verwendeten Schmierstoffe vorgestellt, an deren Beispiel die Berechnung durchgeführt wird. Anschließend werden in Abschnitt 3.2.4 die mit dem Kühlschmierstoffeinsatz verbundenen lebenszyklusabhängigen Einflussfaktoren und die somit resultierenden Kosten vorgestellt. Abschließend werden die Ergebnisse vorgestellt (Abschnitt 3.2.5) und diskutiert (Abschnitt 3.2.6).

3.2.1 Ergebniszusammenfassung der ökonomischen Betrachtung

Das Life-Cycle-Costing für den entwickelten Glycerin-basierten Schmierstoff und drei marktgängige Schmierstoffe ergaben bei den zwei Szenarien die folgenden Ergebnisse:

- Im ersten Szenario wurde im Rahmen eines Prozesses mit geometrisch bestimmter Schneide ein Achsbolzen hergestellt. Hierbei ergab sich hinsichtlich der geringsten Kosten die folgende Rangordnung:
 - Mineralöhlhaltige Emulsion
 - Glycerin-basierter Schmierstoff-Lösung
 - Mineralölbasiertes Schneidöl
- Im zweiten Szenario wurde im Rahmen eines Prozesses mit geometrisch unbestimmter Schneide ein Hartmetallbohrer hergestellt. Hierbei ergab sich hinsichtlich der geringsten Kosten die folgende Rangordnung:
 - Mineralöhlhaltige Emulsion
 - Mineralölbasiertes Schneidöl
 - Glycerin-basierter Schmierstoff-Lösung

Dieses Ergebnis hat sich im Rahmen einer statischen Berechnung ergeben auf Basis von Werten die Technikum erhoben wurden. Eine Übertragung auf reale Fertigungsbedingungen bedingt eine Validierung anhand entsprechender Versuche, die aber nicht Bestandteil dieses Forschungsprojektes waren.

3.2.2 Stoffstrombasiertes Life-Cycle-Costing

Das klassische Life Cycle Costing (LCC) bzw. die klassische Lebenszykluskostenrechnung gemäß der VDI-Richtlinie 2884 dient dazu, die Summe der möglich anfallenden Kosten über den Lebenszyklus zu erfassen.² Sie stellt somit eine Erweiterung der statischen oder dynamischen Investitionsrechnung dar, da eine LCC-Analyse sämtliche Phasen eines Produktes beim Nutzer abbildet, vom Kauf bis zur Entsorgung des Produktes. Es stellt somit eine ein umfassendes, periodenübergreifendes Planungs- und Überwachungsinstrumentarium dar, das die mit einem strategischen Projekt über dessen gesamte Laufzeit verbundenen wirtschaftlichen Wirkungen zu berechnen versucht.³ Eine Variation des klassischen Life-Cycle-Costing stellt die Kostenberechnung unter strombasierten Gesichtspunkten dar.⁴ Das weitere Vorgehen orientiert sich am stoffstromorientierten Ansatz der Kostenrechnung, nicht an der klassischen Lebenszykluskostenrechnung.

3.2.3 Aufbau der Szenarien

Während des Einsatzes von Kühlschmierstoff in der Metall bearbeitenden Produktion entstehen Wechselwirkungen mit dem Produktionsumfeld. Diese Wechselwirkungen sind aus der schmierstoffseitigen Perspektive davon gekennzeichnet, dass Kühlschmierstoff aus dem Kreislauf zwischen Werkzeugmaschine und Kühlschmierstofffilter in die Umgebung ausgeschleppt wird und Fremdstoffe in den Schmierstoff eingeschleppt werden. Damit diese Wechselwirkung abbildbar gemacht werden können, muss eine Abgrenzung des Systems durch eine entsprechende Systemgrenze vorgenommen werden, dieses wird in der Abbildung 44 dargestellt. Die Systemgrenze umschließt die drei Komponenten Werkzeugmaschine, Kühlschmierstofftank und Kühlschmierstoffherstellung, diese Komponenten werden mit Inputflüssen außerhalb der Systemgrenze versorgt und geben Outputflüsse über die Systemgrenzen an die Umwelt ab.

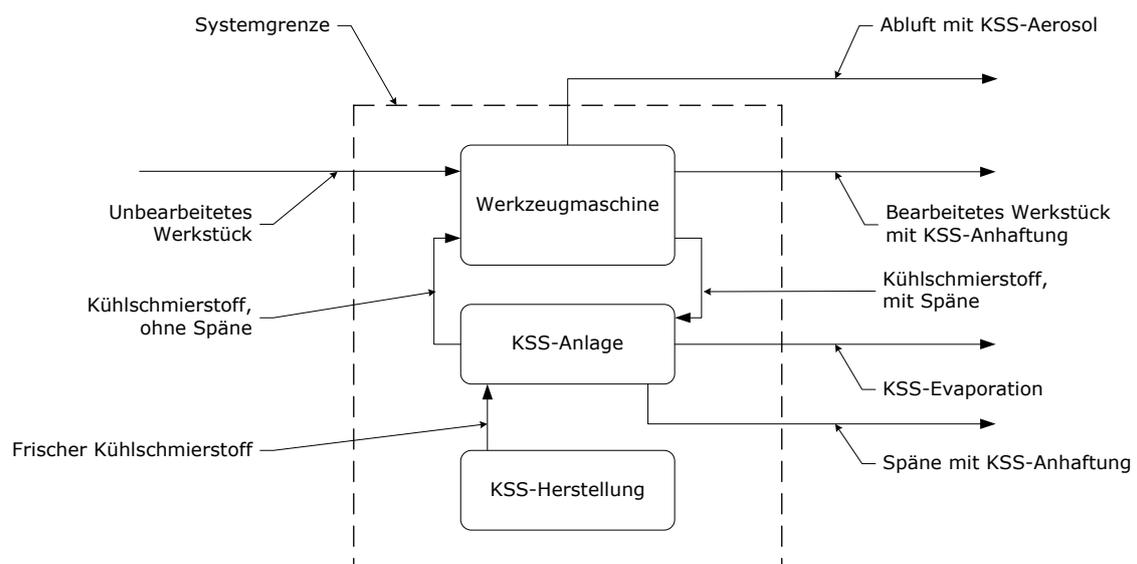


Abbildung 44: Systemgrenze der Szenarien

² Vgl. VDI-Norm 2884 (2005)

³ Vgl. Lay (2005)

⁴ Vgl. Möller (2000)

Die Inputflüsse sind der frische und unbenutzte Kühlschmierstoff sowie die unbearbeiteten Werkstücke. Die Outputflüsse sind die bearbeiteten Werkstücke sowie Kühlschmierstoffausschleppungen. Diese Input- und Outputflüsse werden als Grundlage zur ökonomischen Betrachtung von zwei Szenarien verwendet. Die Szenarien basieren auf realen Anwendungsfällen, zur Vereinfachung wird der Umfang der Szenarien auf die wesentlichen Faktoren reduziert.

Die beiden Szenarien behandeln jeweils einen Fertigungsprozess aus der Gruppe der Verfahren mit geometrisch bestimmter Schneide und der Verfahren mit geometrisch unbestimmter Schneide. Im Szenario I wird ein Achsbolzen für einen PKW als Beispiel angeführt. Der Achsbolzen besteht aus unlegiertem Stahl und wird als vorgepresster Rohling durch den Drehprozess auf Endkontur spanend bearbeitet. Die Drehmaschine ist mit einem extern stehenden Kühlschmierstofftank ausgerüstet, dessen Fassungsvermögen 200 l beträgt. Im Rahmen des Drehprozesses werden pro Stunde durchschnittlich 80 Achsbolzen hergestellt, bei jedem Achsbolzen entsteht eine Spanmenge von durchschnittlich 0,112 kg. Das Szenario II repräsentiert die Fertigung eines Bohrers aus Hartmetall durch einen Schleifprozess. Die Schleifmaschine ist mit einem extern stehenden 2000 l Kühlschmierstofftank sowie einem Abluftfilter ausgestattet. Der Abluftfilter reinigt den gekapselten Maschinenraum von dem beim Schleifprozess entstehenden Kühlschmierstoffnebel. Im Rahmen des Schleifprozesses werden pro Stunde durchschnittlich 40 Bohrer hergestellt, bei jedem Werkstück entsteht eine Spanmenge von durchschnittlich 0,008 kg. Die Randbedingungen der beiden Szenarien ist in der nachstehenden Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2: Randbedingungen der Szenarien

	Einheit	Szenario I	Szenario II
Prozess	[-]	Drehen	Schleifen
Material	[-]	Unlegierter Stahl	Hartmetall
Bauteil	[-]	Achsbolzen	Bohrer
Abluftfilter	[-]	Nein	Ja
Absaugleistung des Luftfilters	[m ³ /h]	0	2400
Tankvolumen	l	200	2000
Zerspante Materialmenge	kg/Stück	0,112	0,008
Produktionsmenge pro Stunde	Stück/h	80	40
Produktionsdauer pro Tag	h/Tag	16	16
Jahresarbeitszeit	h/Jahr	4160	4160

Im Rahmen der beiden Szenarien werden vier verschiedene Kühlschmierstoffe miteinander verglichen, um somit eine erste Aussage über die ökonomische Einordnung des entwickelten Schmierstoffs gegenüber handelsüblichen Schmierstoffen zu ermöglichen. Es werden die folgenden Fluide betrachtet:

- der entwickelte Glycerin-basierte Schmierstoff. Dieser ist bisher für die spanende Bearbeitung von hochfesten Einsatz- und Vergütungsstählen erprobt. Der rechnerische Verkaufspreis liegt bei 2 €/kg. Dieser Preis ergibt sich durch eine Kalkulation auf Basis der Rohstoff-, Produktions- und Transportkosten.
- ein nichtwassermischbarer Kühlschmierstoff aus Mineralöl und Additiven. Das mineralölbasiertes Schneidöl kann laut Hersteller für die spanende und nicht spanende Bearbeitung von Drehstählen bis hochfesten Einsatz- und Vergütungsstählen eingesetzt werden. Der Verkaufspreis beim Hersteller beträgt 2 €/kg.
- Eine mineralöhlhaltige Emulsion, die mit einer Konzentration von 5 %, eingesetzt wird. Die Emulsion ist laut Hersteller universell einsetzbar für die Zerspanung von Guss-, Stahl- und Aluminiumwerkstoffen. Der Verkaufspreis beim Hersteller beträgt 3 €/kg für das Konzentrat.

3.2.4 Stoffströme über den Lebenszyklus

Abhängig von der aktuellen Position im Produktlebenszyklus des Kühlschmierstoffs treten die die Input- und Outputflüsse in unterschiedlich starker Ausprägung auf. Diese Flüsse und die damit verbundenen Kosten können unter der Nutzung der stoffstrombasierten Methode genauer aufgeschlüsselt und in Aufwendungen und Erträge überführt werden. Der Lebenszyklus des Schmierstoffs kann beim Anwender in allgemein drei Phasen untergliedert werden: die Beschaffung und Erstbefüllung, die Schmierstoffnutzung und die Schmierstoffentsorgung. Im Folgenden werden die genannten Phasen spezifiziert, sowie die getroffenen Annahmen im Rahmen der Berechnung erläutert.

3.2.4.1 Lebenszyklusphase I – Beschaffung und Erstbefüllung

In beiden Szenarien wird davon ausgegangen, dass der jeweilige Kühlschmierstofftank leer und gereinigt vorliegt, sodass etwaige Kosten für die Vorbereitung der Kühlschmierstoffumstellung gleich und somit, beim direkten Vergleich der Schmierstoffe, vernachlässigbar sind. Die Kühlschmierstoffe: Schneidöl und das entwickelte Glycerin-basierte Fluid werden unvermischt in den KSS-Tank gefüllt. Die Emulsion wird in einer Konzentration von 5 % mit Wasser angesetzt. Das Wasser ist in beiden Szenarien herkömmliches Leitungswasser, welches zu einen Preis von 1,78 €/m³ beim lokalen Anbieter beschafft wird.⁵

3.2.4.2 Lebenszyklusphase II – Kühlschmierstoffnutzung

Im Rahmen der Kühlschmierstoffnutzungsphase entstehen hauptsächlich Aufwendungen für die Nachfüllung von KSS-Ausschleppungen und für die KSS-Pflege. Die KSS-Pflege wird in diesen Zusammenhang vernachlässigt, da Erfahrungen aus Unternehmen gezeigt haben, dass häufiger eher der Schmierstoff gewechselt wird, als Pflegemittel einzusetzen. Ursache dieser Abwägung sind ökonomische Bedenken in den Unternehmen, mit der Argumentation, dass ein KSS-Austausch

⁵ Vgl. BS|ENERGY (2010)

langfristig gesehen kostengünstiger ist als die KSS-Pflege. Die Ausschleppung des Kühlschmierstoffs ist sowohl vom Bearbeitungsprozess abhängig als auch unabhängig zu sehen. Bei der vom Prozess abhängigen Ausschleppung ergibt sich der Austrag von Kühlschmierstoff:

- durch die Metallspäne und den Schleifschlamm: Aufgrund der Form und Oberfläche der Späne und des Schlammes haftet KSS an, der über den Späneförderer oder den Kühlschmierstofffilter aus der Maschine ausgetragen wird. Es wird für den über die Späne ausgetragenen Kühlschmierstoff angenommen, dass dieser vollständig durch neuen Kühlschmierstoff ersetzt wird.
- durch die Entnahme der bearbeiteten Werkstücke: Hierbei haftet der KSS an der Werkstückoberfläche an. Es wird für den über die Werkstücke ausgetragenen Kühlschmierstoff angenommen, dass dieser vollständig durch neuen Kühlschmierstoff ersetzt wird.
- durch die Abluftfilterung: Der KSS-Nebel wird innerhalb des Maschinenraums abgesaugt, hierbei werden feine KSS-Tropfen mit ausgetragen.⁶ Es wird für den über die Abluftfilterung ausgetragenen Kühlschmierstoff angenommen, dass dieser vollständig durch neuen Kühlschmierstoff ersetzt wird.
- durch die Verdunstung: Aufgrund von Prozess- und Maschinenwärme wird KSS ausgetragen und an die Maschinenumwelt abgegeben. Es wird für den über die Evaporation ausgetragenen wasserbasierten Kühlschmierstoff angenommen, dass dieser mit Wasser ersetzt wird, da ein Ersatz mit dem kompletten Kühlschmierstoff zu einer Konzentrationserhöhung des sich im Tank befindenden Kühlschmierstoffs führen würde.

Neben den Prozess abhängigen Ausschleppungen wird auch unabhängig vom Prozess Kühlschmierstoff ausgetragen. Ursache hierzu ist hauptsächlich die Verdunstung des KSS, aufgrund von Temperaturunterschieden zwischen dem KSS-Fluid im Tank und der Systemumwelt.

3.2.4.3 Lebenszyklusphase III – Kühlschmierstoffentsorgung

Über den Lebenszyklus hinweg verändert sich der Zustand des Kühlschmierstoffes aufgrund des Eintrags von Fremdstoffen oder des Austrags von KSS-Inhaltsstoffen. Zwar kann durch entsprechende Pflegemaßnahmen der Zustand und die Qualität des Schmierstoffs erhalten bzw. konserviert werden, jedoch ist dies nur bis zu einem gewissen Grad möglich. Dieser Grad kann durch die Alterung des Schmierstoffs, starken Pilz- und Bakterienbefall oder Verunreinigung des Schmierstoffs mit Fremddölen und -stoffen überschritten werden. Tritt dieser Fall ein, muss der Schmierstoff abgesaugt und entsorgt werden.

Bei der Verwendung von reinen mineralölbasierten Schmierstoffen zeichnet sich eine sehr hohe Lebensdauer ab. Bei der Verwendung einer Emulsion zeigt sich jedoch, dass die Lebensdauer des Schmierstoffs in der Regel bei drei bis vier Monaten liegt und diese dann ausgetauscht werden muss. Bei dem entwickelten Glycerin-basierten Schmierstoff zeigen bisherige Langzeituntersuchungen im Versuchsfeld des IWFs keine Tendenz zu einer vorzeitigen Alterung, sodass auch hier eine Lebensdauer von größer als zwölf Monaten angenommen werden kann.

⁶ Vgl. Volkswagen –Arbeitsumwelt- 1995

Bei der Berechnung der Entsorgungskosten wird ein Kostensatz von 92,5 €/m³ für wassermischbare zugrunde gelegt. Für die Entsorgung der nicht-wassermischbaren Schmierstoffe entstehen keine Kosten, da der Entsorgungsdienstleister diese Schmierstoffe aufkauft. Dieser Wert ergab sich durch eine Umfrage, die die DAW-Aerocit GmbH und Carl Bechem GmbH durchgeführt hat.

3.2.5 Ergebnisse des Life-Cycle-Costings

Im Folgenden werden die Ergebnisse des Life-Cycle-Costings vorgestellt. Grundlage der Berechnung sind die in den vorherigen Abschnitten vorgestellten Randbedingungen sowie experimentelle Untersuchungen am Institut für Werkzeugmaschinen und Fertigungstechnik sowie dem Institut für Ökologische und Nachhaltige Chemie bezüglich der Ausschleppung über Schleifschlamm, Metallspäne, Werkstücke, Abluftabsaugung und Evaporation. Des Weiteren stellen die Carl Bechem GmbH und die DAW-AEROCIT Schmierungstechnik GmbH Daten zum Umgang mit den verschiedenen Kühlschmierstoffen im realen Produktionsprozess zur Verfügung.

Für das Szenario I, die Betrachtung der Durchführung einer Drehbearbeitung mit den vier unterschiedlichen Kühlschmierstoffen, sind die Ergebnisse in der nachstehenden Abbildung 45 dargestellt.

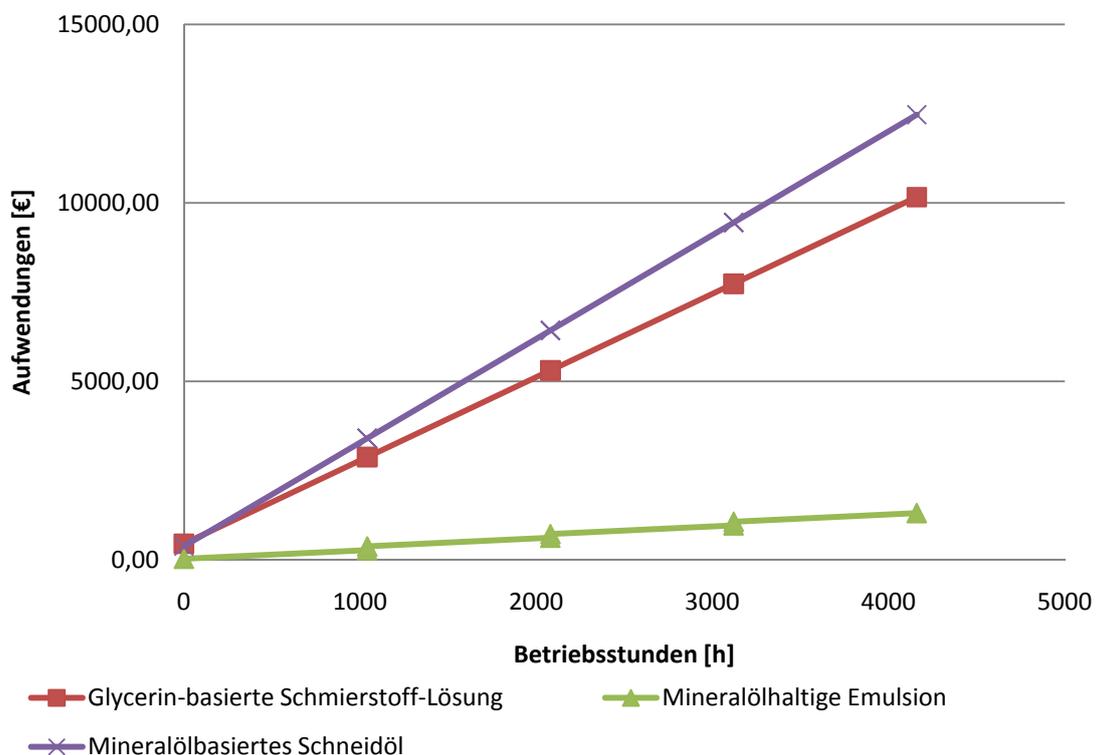


Abbildung 45: Ergebnisse Life-Cycle-Costing Szenario I – Drehen

Es zeigt sich, dass die Verwendung einer Emulsion, die kostengünstigste Alternative darstellt, pro tausend Betriebsstunden ergeben sich durchschnittliche Aufwendungen von 315,08 €. Gefolgt wird die Emulsion von dem entwickelten Glycerin-basierten Schmierstoff, der pro tausend Betriebsstunden durchschnittliche Aufwendungen von 2442,50 € verursacht. Das Schneidöl ist mit

2997,83 € an durchschnittlichen Aufwendungen pro tausend Betriebsstunden auf der letzten Position.

Die Berechnung der schmierstoffseitigen Aufwendungen für das zweite Szenario, die Durchführung des Schleifprozesses mit den vier unterschiedlichen Kühlschmierstoffen, zeigt eine ähnliche Kostenentwicklung wie das Szenario I. Die Ergebnisse des zweiten Szenarios sind in der nachstehenden Abbildung 46 dargestellt.

Wie auch im ersten Szenario führt die Verwendung einer Emulsion zu den geringsten durchschnittlichen Aufwendungen von 1195,20 € pro tausend Betriebsstunden. Abweichend zum ersten Szenario ist das Schleiföl auf der zweiten Position mit durchschnittlichen Aufwendungen von 1463,40 € pro tausend Betriebsstunden. Der entwickelte Glycerin-basierte Schmierstoff ist auf der letzten Position mit durchschnittlichen Aufwendungen von 1744,19 € pro tausend Betriebsstunden.

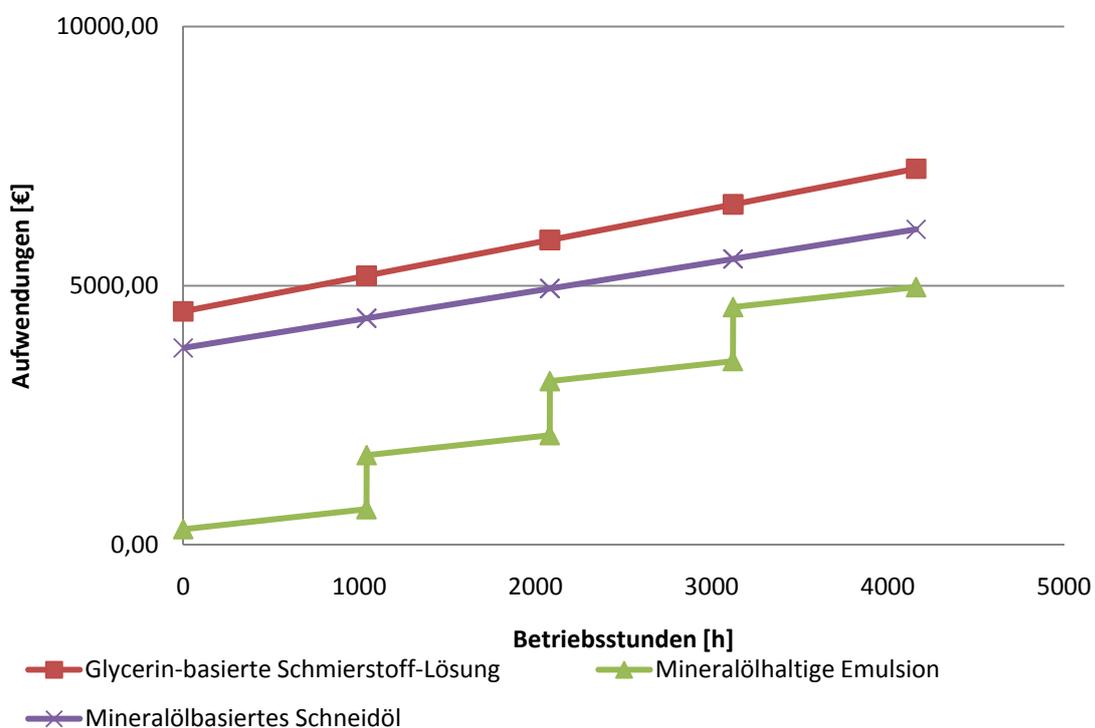


Abbildung 46: Ergebnisse Life-Cycle-Costing Szenario II – Schleifen

Die unterschiedliche Höhe der anwendungsbedingten Kosten resultiert zum einen auf dem unterschiedlichen Verhalten der Medien hinsichtlich der Ausschleppung, des Weiteren haben die Schmierstoffe unterschiedliche Verkaufspreise. Die zuvor angesprochene Abhängigkeit der Kosten von der Ausschleppung wird in der nachstehenden Abbildung 47 sowie Abbildung 48 dargestellt.

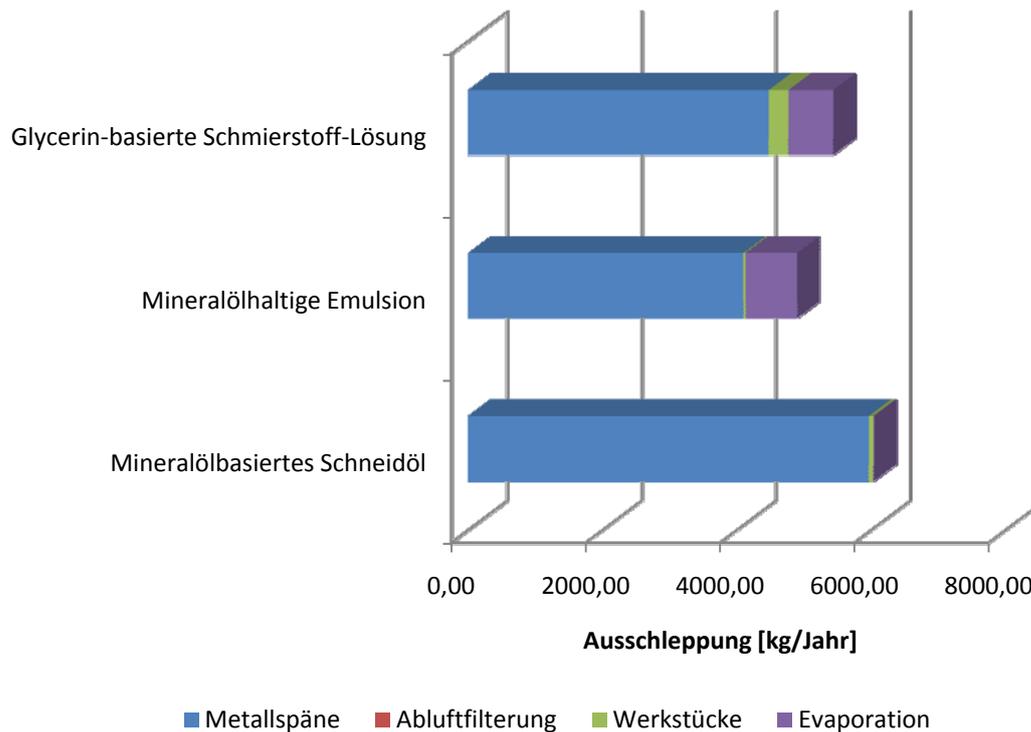


Abbildung 47: Aufteilung der Kühlschmierstoffausschleppung Szenario I

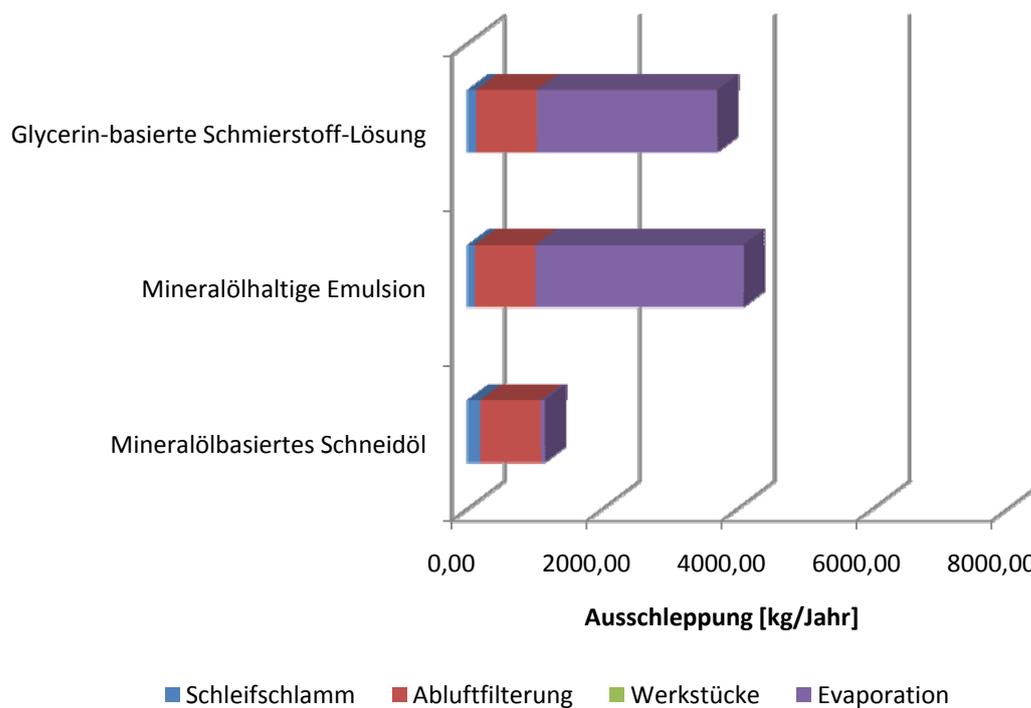


Abbildung 48: Aufteilung der Kühlschmierstoffausschleppung Szenario II

Im ersten Szenario ist insbesondere die Ausschleppung von Kühlschmierstoff durch Metallspäne bedeutend für die Kostenentwicklung. Einen vergleichbar geringen Anteil haben die Evaporation und die Ausschleppung durch die Werkstücke. Nicht berücksichtigt wird der Einfluss der

Ausschleppung über die Abluftfilterung, da diese im ersten Szenario nicht vorliegt. Im zweiten Szenario stellt die Evaporation einen verhältnismäßig hohen Anteil an dem schmierstoffbedingten Kosten. Geringeren Einfluss hat die Ausschleppung durch die Abluftfilterung, gefolgt von dem schleifschlammbedingten Austrag, der Austrag über die Werkstücke ist vernachlässigbar.

3.2.6 Diskussion

Die durchgeführte statische Kostenbetrachtung kann für die beiden untersuchten Szenarien als aussagesicher angesehen werden, da die zugrunde liegenden Stoffströme auf Modellmesswerten beruhen. Kritisch kann angemerkt werden, dass eine Linearisierung im Rahmen der Berechnung vorgenommen wurde und somit dynamische Effekte unberücksichtigt bleiben. Diese Aussage kann aber soweit abgeschwächt werden, da die Berechnung auf Messdaten beruhen, die mehrfach validiert wurden, um eine hohe Sicherheit in der Berechnung zu ermöglichen. Des Weiteren können einige getroffenen Annahmen, wie das Füllvolumen der beiden Kühlschmierstofftanks oder die Absaugleistung der Abluftfilterung, dahingehend kritisiert werden, dass sie nicht der industriellen Praxis entsprechen. Diese beiden Punkte, Füllvolumen und Absaugleistung, haben aber nur Skalierungseffekte auf die Kostenhöhe und haben keinen Einfluss auf das Verhältnis der Kosten. Jedoch kann durchaus hinterfragt werden, ob eine Übertragbarkeit der Berechnung auf andere Prozesse und Bauteilgeometrien möglich ist. Da diese beiden Punkte, Fertigungsprozess und Bauteilgeometrie, einen starken Einfluss auf die Ausschleppung des Kühlschmierstoffes haben. Des Weiteren hat die Evaporation, insbesondere beim Schleifen, ein großer Kostenfaktor. In den hier angeführten Berechnungen werden zur Vereinfachung modellbasierte Annahmen getroffen, diese können vom realen Anwendungsfall abweichen.

3.3 Ökologische Betrachtung

3.3.1 Ergebniszusammenfassung der ökologischen Betrachtung

Die potentiellen Umweltwirkungen bei der Herstellung, Nutzung und Entsorgung eines Kühlschmierstoffs auf Basis von Glycerin wurden in einer vergleichenden Ökobilanz (Screening LCA) ermittelt und einem marktverfügbaren Kühlschmierstoff auf Basis von Mineralöl gegenübergestellt. Beim Vergleich der potentiellen Umweltwirkungen bis zur Bereitstellung und Nutzung der Kühlschmierstoffe wurde dabei eine durchgängige Vorteilhaftigkeit des glycerinbasierten KSS in den Wirkungskategorien Versauerung, Eutrophierung, Treibhauseffekt, Ozonabbau und abiotischer Ressourcenverbrauch ermittelt. Dies begründet sich insbesondere in der kaskadischen Nutzung von Glycerin, welches vor der etablierten energetischen Verwertung in einer weiteren Nutzung als KSS ohne potentielle Umweltwirkungen aus der Vorkette betrachtet wird. Die Ergebnisse sind weiterhin auch der Additivierung der Basisfluide abhängig, die erstmalig trotz großer Datenunsicherheiten modelliert und berücksichtigt wurde. Die Ergebnisse belegen insgesamt, dass bei einer kaskadischen Nutzung die potentiellen Umweltwirkungen eines KSS auf Basis von Glycerin gering sind. Über Sensitivitätsanalysen ist weiterhin die Relevanz der Glycerinbereitstellung aus Umesterungsprozessen auf Basis von gereinigten Altfetten und von

Rapsöl (Biodieselproduktion) in Form einer Kuppelproduktion mit Allokationen untersucht und bewertet worden.

3.3.2 Ökologische Lebensweganalyse

Um das neu entwickelte Schmierstoffkonzept auf Basis von Glycerin aus ökologischer Sicht bewerten zu können, sind die potentiellen Umweltwirkungen für den Kühlschmierstoff anhand einer Ökobilanz zu ermitteln. Eine Ökobilanz ist eine Methode zur Abschätzung der mit einem Produkt verbundenen potentiellen Umweltauswirkungen entlang des gesamten Lebensweges – „von der Wiege bis zur Bahre“. Bei der Erstellung einer Ökobilanz werden dabei die verschiedenen Lebenszyklusphasen des zu untersuchenden Produktes bzw. Verfahrens auf ihre Umweltrelevanz untersucht, angefangen bei der Gewinnung von Rohstoffen über die Nutzung bis zur Entsorgung am Ende des Lebenszyklus (siehe Abbildung 49). Es sind grundsätzlich verschiedene Arten von Ökobilanzen zu unterscheiden:

- eine Ökobilanz, die einen spezifischen Umweltaspekt eines einzelnen Produktes berücksichtigt (z.B. CO₂-Fußabdruck),
- eine vergleichende Ökobilanz, die eine Gegenüberstellung mehrerer Produkte verfolgt sowie
- eine ganzheitliche Bilanzierung, die wirtschaftliche, technische und/oder soziale Aspekte mit einbezieht.

Zielsetzung einer vergleichenden Ökobilanz ist vorwiegend die Abwägung der Vor- und Nachteile von Produkten und Verfahren mit vergleichbaren Funktionen und Eigenschaften. Im vorliegenden Fall der Substitution eines mineralölbasierten durch einen glycerinbasierten Kühlschmierstoff wird daher die Umweltbewertung in Form einer vergleichenden Ökobilanz durchgeführt.

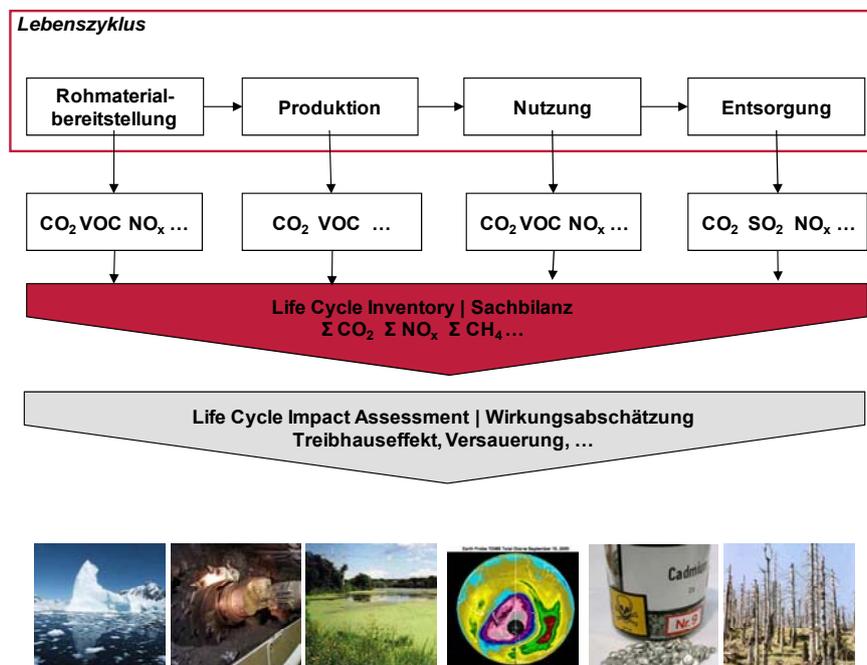


Abbildung 49: Elemente einer ökologischen Lebensweganalyse, Ökobilanz

Nach DIN EN ISO 14040 umfasst eine Ökobilanz ausgehend von einer zuvor formulierten Zieldefinition drei maßgebliche Teile: die Sachbilanz, die Wirkungsabschätzung und die Auswertung. Begleitend zur Definition des Untersuchungsziels ist im ersten Schritt die Festlegung des Betrachtungsrahmens durch die zeitlichen und räumlichen Systemgrenzen erforderlich. Anschließend werden in der Sachbilanz die Energie- und Stoffströme im Betrachtungsraum identifiziert und quantifiziert. In der Wirkungsabschätzung erfolgt durch Verwendung eines Bewertungsmodells zunächst die *Klassifizierung* der Ergebnisse aus der Sachbilanz zu Wirkungskategorien (z.B. Zuordnung von Rohöl zur Kategorie abiotischer Ressourcenverbrauch). Nachfolgend ergeben sich auf Basis der Sachbilanzergebnisse in der *Charakterisierung* numerische Indikatorwerte in den klassifizierten Wirkungseinheiten (z.B. kg CO₂-Äquivalente). Die Verfügbarkeit und Berechnung der Indikatorwerte für die potentiellen Umweltwirkungen wird durch die Wahl von spezifischen Bewertungsmodellen vorgegeben. Neben dem etablierten Bewertungsmodell der Universität Leiden (CML2001) stehen spezialisierte Modelle zur Verfügung mit spezifischen Bewertungsschwerpunkten.

3.3.3 Vergleichende Ökobilanz für den glycerinbasierten Kühlschmierstoff

Für die Durchführung der Ökobilanz wurde die Software Umberto der ifu Hamburg GmbH verwendet, mit der Ökobilanzen auf Basis von Stoffstromnetzen berechnet werden, sowie das Datenverzeichnis Ecoinvent, einem Inventarverzeichnis für Prozesse mit generischen Energie- und Stoffströmen. Die Ökobilanz wurde gemäß der Vorgaben der DIN EN ISO 14040 durchgeführt.

3.3.3.1 Zieldefinition

Zu den Zielen dieser Ökobilanz gehören:

- Erfassung der potentiellen Umweltwirkungen eines glycerinbasierten Schmierstoffs, der als KSS in einem Prozess der spanenden Metallbearbeitung eingesetzt werden soll sowie
- direkter Vergleich mit einem viskosen Referenzprodukt gleicher Funktionseigenschaften auf Basis von Mineralöl.

Als Zielgruppe für die Fokussierung der Ökobilanz wurden Anwender von Kühlschmierstoffen festgelegt, da die Funktionen und Eigenschaften eines glycerinbasierten KSS (u.a. durch den Verzicht auf Biozide sowie das hohe Kühlvermögen des Wasseranteils mit der Viskositätsbeeinflussung des Glycerins) in erheblichem Umfang in der Nutzungsphase zum Tragen kommen.

3.3.3.2 Untersuchungsrahmen

Bilanzgrenzen (räumlich)

Für die Bilanzgrenze wurden die Lebenszyklusphasen der Rohstoffgewinnung, KSS-Herstellung und -Nutzung betrachtet (siehe Abbildung 50). Bei den betrachteten Prozessen wurden dabei die

Rohstoff- und Energiebedarfe sowie die resultierenden Abfälle und Emissionen auf Basis von Sachbilanzdatenbanken und unter Verwendung eigener Sachbilanzdaten modelliert.

Kühlschmierstoffe enthalten spezifische Additivsysteme zur Stabilisierung und Leistungssteigerung. Für den Vergleich der unterschiedlichen Schmierstoffsysteme wurden die jeweils erforderlichen Additive mit berücksichtigt.

Für die Nutzungsphase der Schmierstoffe wurde ein Schleifprozess in Anlehnung an das ökonomische Berechnungsmodell (siehe Abbildung 44) erstellt und die zugehörigen Material- und Energieströme in ein Stoffstrommodell übertragen. Für die Schleifbearbeitung wurden Daten für einen exemplarischen Prozess ermittelt und durchschnittliche Eingangs- und Ausgangsstoffe je Werkstück transformiert. Es ist hervorzuheben, dass eine Betrachtung der Schmierstoffnutzung zunächst allein die Austräge an Schmierstoff über Span, Werkstück, Verdunstung oder Abluft betrachtet. Die zusätzlichen Sachbilanzdaten (z.B. Emissionen in Luft) sind messtechnisch schwer zu quantifizieren. Die zusätzlichen Sachbilanzdaten (z.B. Emissionen in Luft) sind messtechnisch schwer zu quantifizieren. Durch Untersuchungen vom IÖNC konnte gezeigt werden, dass die Emissionen der analysierten Stoffgruppen unterhalb der Nachweisgrenzen lagen.

Ausgehend von der kaskadischen Nutzung von Glycerin als Abfallrohstoff ist die Entsorgung der Kühlschmierstoffe zunächst außerhalb der Bilanzgrenze und daher in den weiteren Ausführungen nicht weiter berücksichtigt. Neben der energetischen Verwertung sind zukünftig insbesondere auch die Möglichkeiten einer stofflichen Verwertung (z.B. in Biogasanlagen) vielversprechend. Allerdings besteht ein erheblicher Mangel an Sachbilanzdaten, um die resultierenden Energie- und Stoffströme der Entsorgungsoptionen in einer Ökobilanz einzubinden.

Im Rahmen der Ökobilanz sind die Umweltwirkungen der Stahlherstellung für das Werkstück sowie der Energie- und Druckluftbereitstellung für den Betrieb der Werkzeugmaschine gemäß der Zielsetzung nicht berücksichtigt.

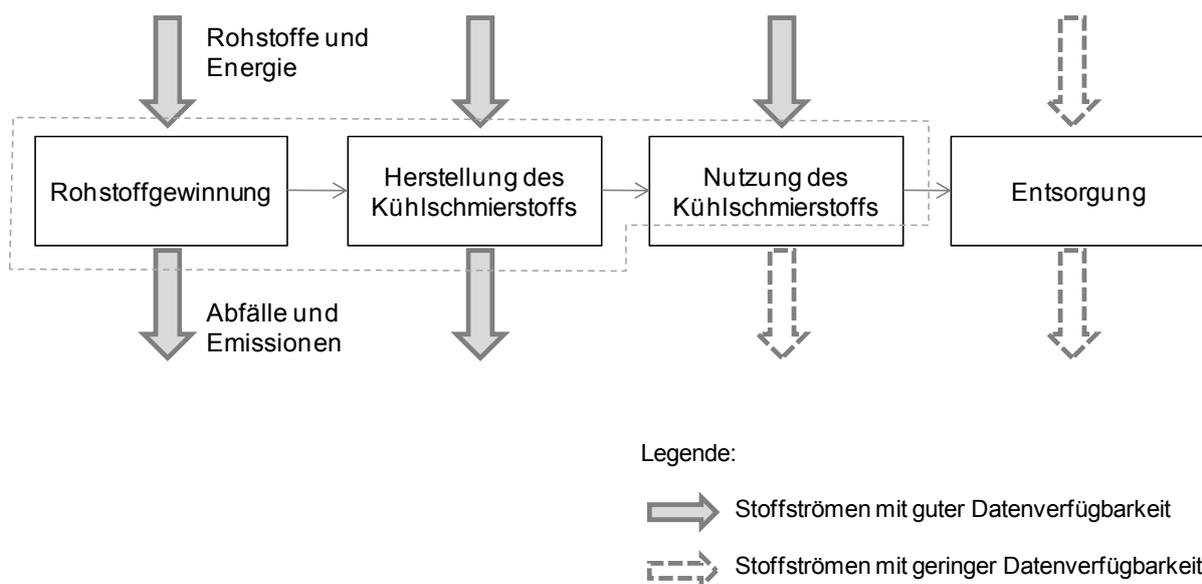


Abbildung 50: Untersuchungsrahmen für die Umweltbewertung

Bilanzgrenze (zeitlich)

Der zeitliche Untersuchungsrahmen wurde mit einem Jahr angenommen, da dies der zu erwartenden Nutzungszeit eines mineralölbasierten KSS entspricht und erste Analysen zu Standzeiten des glycerinhaltigen KSS eine gleiche Nutzung bestätigen. Die Umweltbewertung betrachtet somit den Prozess der Befüllung mit Schmierstoff zu Beginn des Jahres, die Nutzung über das Jahr sowie die Entsorgung am Ende des Jahres. Der Betrachtungsraum der LCA ist die Bundesrepublik Deutschland. Die Wirkungsabschätzung erfolgt anhand der in Ecoinvent implementierten CML-Methode 2001.

Allokation

Bei Prozessen mit einer Kuppelproduktion ist zu beachten, dass über ein Allokationsverfahren entschieden werden muss, sofern eine Allokation durch Erweiterung der Systemgrenzen nicht vermieden werden kann. Während für den Prozess der Rohstoffbereitstellung für das Mineralöl eine massenbezogene und energetische Allokation in der Literatur weitgehend etabliert ist, wird für den Bereitstellungsprozess von Glycerin als Kuppelprodukt bei der Pflanzenölmesterung vorwiegend eine monetäre oder massenbezogene Allokation verwendet. Es ist zu beachten, dass Glycerin derzeit aufgrund der hohen Verfügbarkeit durch die Biodieselproduktion zu einem erheblichen Anteil als Abfall umgehend einer energetischen Verwertung zugeführt wird.⁷ Die kaskadische Nutzung dieses Glycerins als Komponente in einem Kühlschmierstoff ermöglicht somit vor einer energetischen Verwertung den Rohstoff ohne Allokation der potentiellen Umweltwirkungen der Rohstoffbereitstellung zu betrachten.⁸ In Sensitivitätsanalysen ist diese Annahme zu prüfen und durch die Betrachtung der Vorkette zur Gewinnung von Glycerin aus Altfetten und der Biodieselproduktion hinsichtlich der ökologischen Relevanz zu untersuchen.

Funktionelle Einheit

Der Nutzen der Schmierstoffe kann quantifiziert werden durch die Anzahl der bearbeiteten Werkstücke in einem bestimmten Bearbeitungsverfahren. Als funktionelle Einheit wird in Anlehnung an die ökonomische Bewertung die Bearbeitung von 166.400 Werkstücken in einem Schleifverfahren innerhalb eines Jahres definiert. Die Berechnung sämtlicher Input- und Outputströme in den Prozessen des Stoffstrommodells erfolgt auf Basis dieser Vorgabe. Ergänzend werden zum direkten Vergleich der Schmierstoffsysteme die potentiellen Umweltwirkungen bezogen auf die Bereitstellung von 1 kg Schmierstofffluid berechnet.

Einsatzszenarien

In der vergleichenden Ökobilanz wurden zwei Szenarien mit verschiedenen Parametervarianten definiert und untersucht:

Das Szenario „Direkte Nachstellung“ repräsentiert die Nutzung eines glycerinbasierten Kühlschmierstoffs zur Substitution eines mineralölbasierten Kühlschmierstoffs. Es wird dabei in der Nutzungsphase davon ausgegangen, dass die Verluste an Kühlschmierstoffen wie bei dem Referenzschmierstoff durch das Ausgangsfluid (vollständig formulierter KSS) ersetzt werden.

⁷ Vgl. Katryniok, B. et al. (2009).

⁸ Vgl. Dettmer, T. (2006).

Das Szenario „Minimale Nachstellung“ stellt eine im Projekt ermittelte Nutzungsoption dar. Es basiert auf dem Ansatz, dass Schmierstoffausträge bei viskosen, wasserhaltigen Systemen durch Wasser und einen Minimalanteil eines formulierten Schmierstoffkonzentrats ersetzt werden können. Beide Szenarien werden für den Referenzschmierstoff auf Basis von Mineralöl und das entwickelte Schmierstoffsystem auf Basis von Glycerin angewendet und die resultierenden potentiellen Umweltwirkungen gegenübergestellt.

3.3.3.3 Sachbilanz

In der Sachbilanz erfolgt die Identifizierung und Quantifizierung der Material- und Energieströme für die Prozesse innerhalb des definierten Untersuchungsrahmens. Im Folgenden werden für die identifizierten Prozessschritte die Energie- und Materialströme dokumentiert und die gewählte Überführung in das Stoffstrommodell für die zwei Schmierstoffsysteme ausgeführt.

▪ Gewinnung von Rohöl

Die Gewinnung von Rohöl berücksichtigt die Förderung von Rohöl aus Lagerstätten, die Aufbereitung des Rohöls sowie den Transport zur Raffination und wurde zusammenfassend mit einem ganzheitlichen Sachbilanzmodul abgebildet. Die Datenverfügbarkeit ist insgesamt als gut zu beurteilen.

▪ Raffination zu Mineralöl

Bei der Raffination von Rohöl werden diverse Ölfraktionen unter Atmosphären- und Vakuumdruck aufgetrennt und zu verschiedenen Produkten weiterverarbeitet. Für die Gewinnung des Grundöls eines Kühlschmierstoffs wird vorwiegend der atmosphärische Rückstand genutzt, der ab einem Siedebereich von 360°C gewonnen und weiterverarbeitet wird. Die Prozessschritte wurden im Rahmen dieser Ökobilanz in Anlehnung an das Modell von Dettmer⁹ abgebildet und auf die Nomenklatur von Ecoinvent übertragen. Im Ergebnis konnte somit die Modellcharakteristik der Grundölraffination mit den Massenverhältnissen sowie Allokationen erhalten bleiben und erweitert werden um sämtliche Rohstoffvorketten für die eingesetzten Prozess- und Hilfsstoffe in den Raffinationsprozessen. Die Datenverfügbarkeit des Sachbilanzmoduls ist durch die Berücksichtigung eines detaillierteren Raffinationsprozesses als sehr umfassend zu bezeichnen.

▪ Gewinnung von Glycerin

Glycerin entsteht als Kuppelprodukt bei der Biodieselproduktion. Durch Umesterung von Pflanzenöl mit Methanol entstehen Pflanzenölmethylester (Biodiesel) und Glycerin in einem Massenverhältnis von rund 90:10. In Deutschland wird hauptsächlich Rapsöl für die Produktion von Biodiesel eingesetzt. Eine etablierte, alternative Rohstoffquelle sind Abfallfette, insbesondere Altspeisefette. Das anfallende Rohglycerin muss je nach Qualitätsanspruch aufgereinigt werden. Ein Aufbereitungsprozess ist hier mangels Primärdatenlage noch nicht berücksichtigt.

▪ Lösung in Trinkwasser

Die Bereitstellung von Trinkwasser für die Zubereitung des glycerinbasierten KSS berücksichtigt die Aufwendungen und Emissionen für die Förderung, Aufbereitung und Bereitstellung von Wasser aus

⁹ Vgl. Dettmer (2006).

verschiedenen Wasserquellen angefangen von Grund- bis zu Oberflächenwasser. Die Energie- und Stoffströme in dem Sachbilanzmodul sind dabei der Datenbank Ecoinvent entnommen.

- **Additivierung**

KSS-Systeme schließen neben dem Basisfluid verschiedene Additive zur Stabilisierung und Leistungssteigerung ein. Nicht-wassermischbare KSS auf Basis von Mineralöl enthalten im Wesentlichen Additive zur Leistungssteigerung. Demgegenüber kommen wässrige KSS-Systeme nicht ohne eine wirksame Biostabilisierung sowie einen geeigneten Korrosionsschutz aus. Bei hinreichendem Gehalt an Glycerin (>35%) kann auf die sonst erforderliche biostabilisierende Additivierung verzichtet werden. Für die umfassende, ökologische Bewertung der KSS-Systeme werden erstmals die Herstellungsprozesse der Additive berücksichtigt. Aufgrund mangelnder Datenlage in verfügbaren Datenbanken wurden die Prozesse durch dokumentierte Annahmen und Näherungen auf Basis von Literaturangaben zu den Reaktionsmechanismen selbst modelliert und mit modifizierten Modulen aus der Ecoinventdatenbank verknüpft. Dabei wurden auch die praxisrelevanten, unterschiedlichen Löslichkeiten der Additive durch die Modellierung der zugrunde liegenden Kettenlängen oder Ethoxylierungsgrade berücksichtigt.

- **Initiale Befüllung des Tanks**

Der Prozess der Tankbefüllung umfasst die Erstbefüllung eines KSS Filtertanks mit einem Fassungsvermögen von 2000 Litern an einer Schleifmaschine. Diese KSS Füllmenge ist zu Beginn bereitzustellen, so dass die Zerspanungsstelle kontinuierlich mit Schmierstoff versorgt werden kann.

- **Nutzung und Nachstellung von Austrägen**

Die Nutzung von Schmierstoff in den Prozessen der Metallbearbeitung ist komplex und bedingt quantifizierbar, da der Kühlschmierstoff mit der Zuführung in den Schleifspalt vernebelt und über Anhaftungen in der Maschine, am Werkstück und am Span sowie über Lüftungssysteme ausgetragen wird. In Anlehnung an das ökonomische Schleifmodell wurden die Austräge für Schmierstoffe auf Basis von Mineralöl sowie des glycerinbasierten KSS angenähert und in einer Transition abgebildet. Berücksichtigt werden dabei zunächst Verluste über Werkstücke, Span und Lüftungssysteme sowie die Verdunstung von KSS über die Vernebelung und Filteranlagen. Diese Verluste liegen außerhalb der Systemgrenzen. Eine Werkstückreinigung oder Aufbereitung des Spans wird zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht berücksichtigt. Die ermittelten Verlustmengen müssen dem System nachgestellt werden.

Die Kopplung der einzelnen Prozessschritte erfolgte in Umberto durch die Verwendung von Subnetzen und spezifizierten Transitionen. Das Stoffstrommodell ist in drei Ebenen strukturiert, die ausgehend von der Modellierung der Basisfluide, die Additivierung der KSS sowie die Nutzung in Zerspanungsprozessen unterscheidet. Die Nutzung von KSS auf der obersten Modellebene ist in Abbildung 51 und Abbildung 52 in Form eines Sankey-Diagramms für die zwei Szenarien dargestellt.

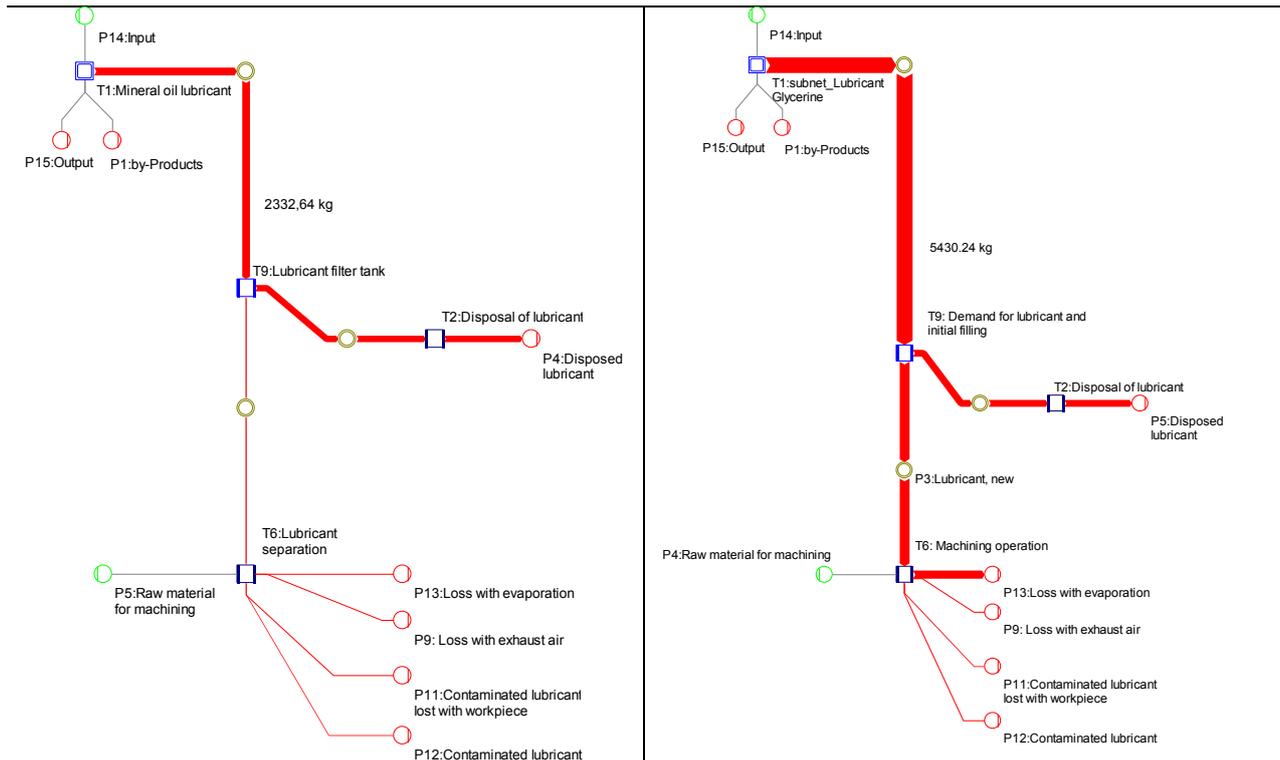


Abbildung 51: Stoffstrommodelle für die Herstellung und den Einsatz des mineralöl- und glycerinbasierten Schmierstoffs (Szenario „Direkte Nachstellung“)

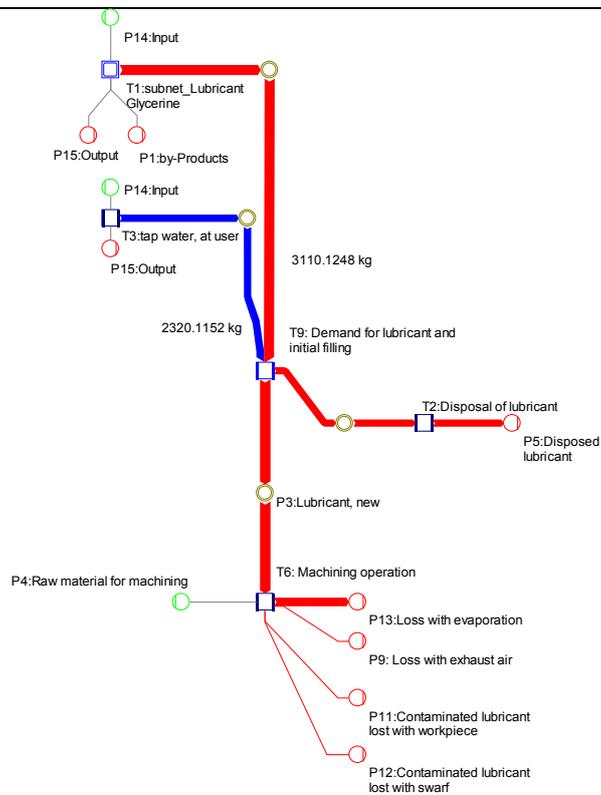


Abbildung 52: Stoffstrommodelle für die Herstellung und den Einsatz des glycerinbasierten Schmierstoffs (Szenario „Minimale Nachstellung“)

3.3.3.4 Wirkungsabschätzung

Mit der Bilanzierungssoftware Umberto und der Bewertungsmethode CML 2001 wurde für die zwei untersuchten KSS eine vergleichende Ökobilanz erstellt. Die Ergebnisse der Wirkungsabschätzung berücksichtigen fünf Wirkungskategorien, die in Tabelle 3 dargestellt und erläutert werden. Für die Beschreibung der toxikologischen Wirkung wird auf die Untersuchungen vom IÖNC verwiesen.

Tabelle 3: Erläuterung der betrachteten Wirkungsindikatoren nach CML 2001

Wirkungskategorie	Beschreibung
Versauerungspotential	Das Versauerungspotential erfasst die Einbringung von Säuren in Böden. Die Versauerung resultiert aus der Emission von Säuren und Säure bildenden Gasen in die Atmosphäre, welche über den Niederschlag von Pflanzen, Böden und Oberflächenwasser aufgenommen werden. Saure Böden waschen aus und lösen vermehrt Schwermetalle, welche schädlich für Pflanzen und das Grundwasser sind.
Treibhauseffekt	Der Treibhauseffekt steht für die Erwärmung der Erdatmosphäre und die resultierenden Veränderungen des Erdklimas. Ursache für die Erwärmung ist die zunehmende Ausbringung von Treibhausgasen wie z.B. Kohlendioxid, Methan, Distickstoffoxid (Lachgas) und Fluorkohlenwasserstoff. Das Treibhauspotential erfasst alle Daten der Sachbilanz, die zum Treibhauseffekt beitragen.
Eutrophierung	Eutrophierung bezeichnet die Nährstoffanreicherung in einem Gewässer und damit verbundenes übermäßiges Wachstum von Wasserpflanzen, welches beim Absterben der Pflanzen zu einem erhöhten Sauerstoffbedarf führt. Durch Sauerstoffmangel werden Zersetzungsprozesse initiiert, die mit anaeroben Bakterien zur Bildung von giftigen Stoffen führt.
Abiotischer Ressourcenverbrauch	Der abiotische Ressourcenverbrauch quantifiziert als inputbezogene Wirkungskategorie die Verbrauchsmenge an fossilen Energieträgern und Mineralien.
Ozonabbau	Durch den Eintrag von Schadstoffen, insb. von FCKW, kommt es zum Ozonabbau in der Stratosphäre (Ozonloch).

Die potentiellen Umweltwirkungen der untersuchten Schmierstoffe in den zwei Szenarien wurden für eine vergleichende Analyse jeweils in einem Netzdiagramm zusammengefasst (siehe Abbildung 53 und Abbildung 54). Netzdiagramme ermöglichen die gemeinsame Darstellung von normierten Daten aus verschiedenen Bezugssystemen. Die Kategorien der Wirkungsabschätzung wurden dabei als separate Achsen dargestellt und veranschaulichen auf einen Blick die potentiellen Umweltwirkungen der KSS. Zur einheitlichen Darstellung wurden die Ergebnisse der Umweltwirkungen auf den höchsten Wert einer Wirkungskategorie normiert.

- **Vergleich der potentiellen Umweltwirkungen in Szenario 1 - Direkte Nachstellung**

In der Wirkungsabschätzung wurden die Ergebnisse für die untersuchten Schmierstoffe ermittelt und in Abbildung 53 dargestellt. Beim Vergleich der potentiellen Umweltwirkungen ist eine ökologische Vorteilhaftigkeit in allen betrachteten Wirkungskategorien des glycerinbasierten Schmierstoffs gegenüber dem mineralölbasierten Schmierstoff zu erkennen.

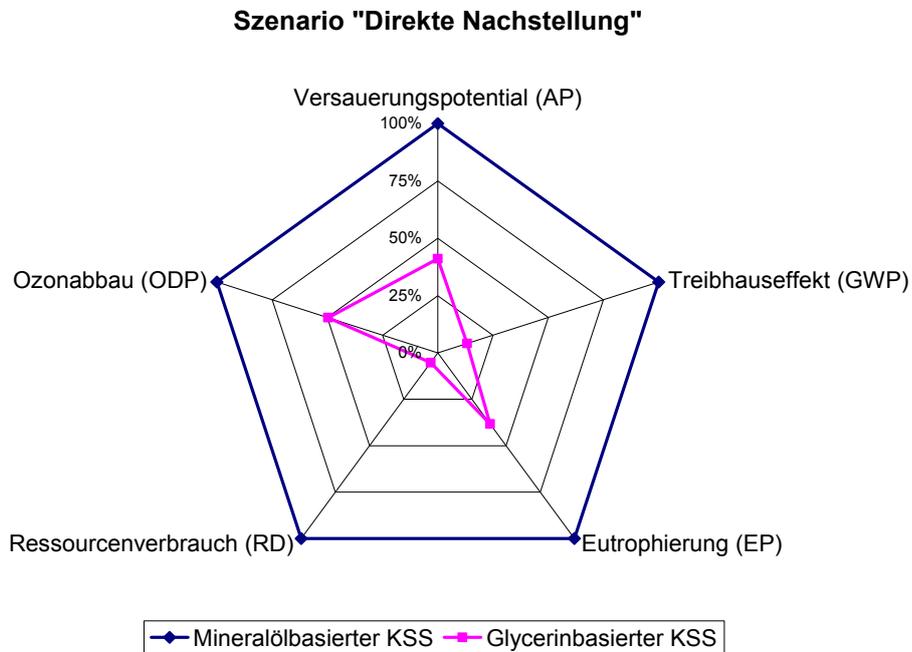


Abbildung 53: Vergleich der potentiellen Umweltwirkungen (normiert) im Szenario 1 „Direkte Nachstellung“

- **Vergleich der potentiellen Umweltwirkungen in Szenario 2 - Minimale Nachstellung**

Die Ergebnisse der Wirkungsabschätzung für das Szenario 2 berücksichtigen die Nachstellung von Schmierstoffverlusten durch einen hohen Wasseranteil und führt aufgrund der geringen potentiellen Umweltwirkungen von Wasser zu verminderten Umweltschäden (Abbildung 54). Die Vorteilhaftigkeit des glycerinbasierten Schmierstoffsystems bleibt weiter erhalten. Diese Änderung ist vorwiegend der Nutzung von Trinkwasser zuzuschreiben.

Szenario "Minimale Nachstellung"

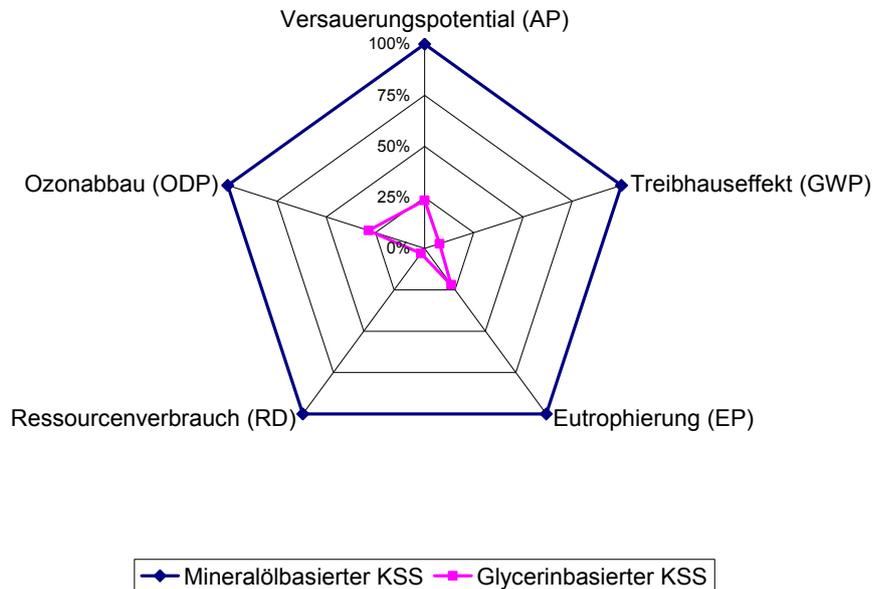


Abbildung 54: Vergleich der potentiellen Umweltwirkungen (normiert) im Szenario 2 „Minimale Nachstellung“

3.3.3.5 Sensitivitätsanalysen

In Sensitivitätsanalysen wurden verschiedene Parameter in den Stoffstrommodellen variiert und die Einflussmöglichkeiten auf die ökologische Wirkungsabschätzung untersucht.

Analyse des Einflusses der Bereitstellungsphase

Der Vergleich von Szenario 1 „Direkte Nachstellung“ und Szenario 2 „Minimale Nachstellung“ zeigte einen Einfluss der unterschiedlichen Nachstellmengen in der Nutzungsphase auf die relativen Umweltwirkungen von Mineralöl- und Glycerinbasierten Schmierstoffen. Um unabhängig von den spezifischen Bedingungen in der Nutzungsphase den Wirkungsbeitrag allein aus der Bereitstellung der Kühlschmierstoffe zu ermitteln, wurde eine Bilanzierung und Wirkungsabschätzung für die Herstellung von je 1 kg KSS durchgeführt. Die Ergebnisse (Abbildung 55) zeigen die gleichen Tendenzen wie bei der Berücksichtigung der Nutzungsphase, wodurch sichergestellt ist, dass sich eine ökologische Vorteilhaftigkeit bereits im hier zugrunde gelegten Herstellungsprozess des Glycerinbasierten Schmierstoffs abzeichnet.

Bereitstellung von 1kg KSS

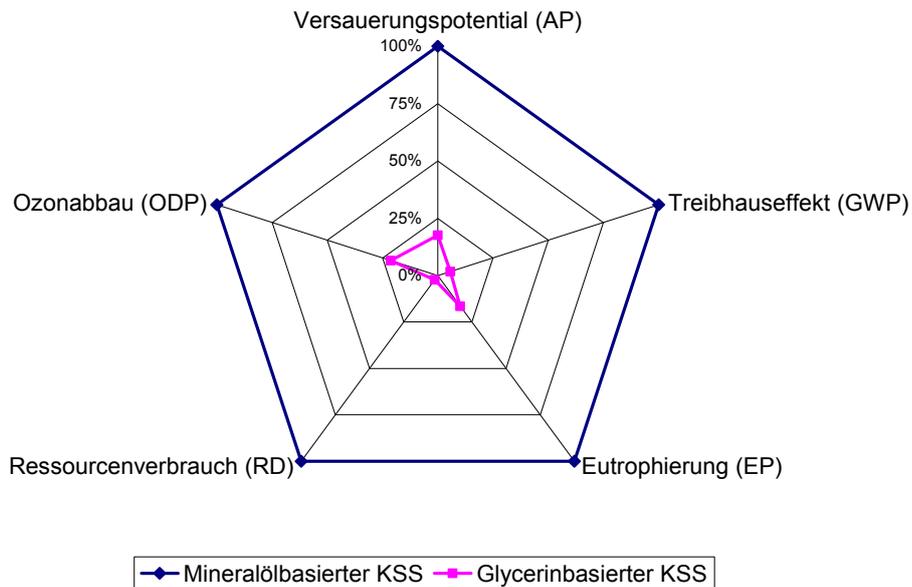


Abbildung 55: Vergleich der potentiellen Umweltwirkungen (normiert) für die Bereitstellung von 1kg Kühlschmierstoff

Analyse der Berücksichtigung verschiedener Glycerin-Vorketten und möglicher Allokationsmethoden

Grundszenario: Für das Grundszenario wurde angenommen, dass das Glycerin einem Abfallstoff, der sonst einer Verbrennung zugeführt würde, entspricht und daher im Sinne einer kaskadischen Nutzung ohne Umweltwirkungen in das betrachtete System eingeht. In Deutschland wurden in 2009 über 2.500.000 t Biodiesel vornehmlich auf Basis von Raps hergestellt. Während des Verarbeitungsprozesses fallen 10-11% Glycerin an, so dass aus einer Tonne Biodiesel etwa 100 Kilogramm Rohglycerin gewonnen wird. Rohglycerin enthält dabei durchschnittlich 80% reines Glycerin und 20% Verschmutzung. In der Folge stehen in Deutschland über 200.000 t reines Glycerin allein aus der Biodieselproduktion zur Verfügung.¹⁰ Katryniok, B. et al. haben ermittelt, dass die hohe Verfügbarkeit von Glycerin den Bedarf übersteigt und somit bis zu 40% des Rohglycerins einer Verbrennung zugeführt werden.¹¹ Die einer energetischen Verwertung zugeführte Menge würde folglich ausreichen, um den bisherigen Bedarf an Mineralöl in Höhe von 86.000 t für nichtwassermischbare Kühlschmierstoffe zu ersetzen.¹²

Allokation potentieller Umweltwirkungen der Vorkette: Geht man von der Annahme aus, dass Glycerin als Kuppelprodukt bei der Biodieselherstellung einen Marktwert als ein Produkt besitzt, so können die potentiellen Umweltwirkungen aus dem Herstellungsprozess anteilig dem Kuppelprodukt Glycerin zugerechnet werden. Hier ist zum einen die Allokationsmethode (monetär, massebezogen oder technisch-physikalische Eigenschaften) sowie die Höhe des Allokationsfaktors

¹⁰ Vgl. European Biodiesel Board (2009).

¹¹ Vgl. Katryniok, B. et al. (2009).

¹² Vgl. Amtliche Mineralölstatistik (2009).

zu beachten. Zum anderen sind die aufgrund möglicher verschiedener Ausgangsstoffe (Rapsöl, Altspeiseöl) resultierenden unterschiedlichen potentiellen Umweltwirkungen zu untersuchen. Für die Betrachtung wurde eine massenbezogene Allokation mit dem Allokationsfaktor 9,8% gewählt.¹³ Worst case ist das Szenario, bei dem Glycerin aus einem Umesterungsprozess von Rapsöl stammt, wodurch die Umweltwirkungen bis hin zum Rapsanbau anteilig mit eingehen. Deutlich geringere potentielle Umweltwirkungen sind bei der Berücksichtigung von gereinigtem Altspeiseöl als Ausgangsstoff zu verzeichnen. Die Ergebnisse der Wirkungsabschätzung wurden auf den jeweiligen Maximalwert normiert und sind vergleichend in Abbildung 56 in einem Netzdiagramm dargestellt. Es zeigt sich, dass eine Berücksichtigung der Rapsölvorkette sich erheblich auf die Wirkungskategorien Versauerungs- und Eutrophierungspotential auswirken, dagegen hat die Altspeiseölvorkette nur einen relativ geringen Beitrag an den Umweltwirkungen.

Bereitstellung von 1 kg KSS

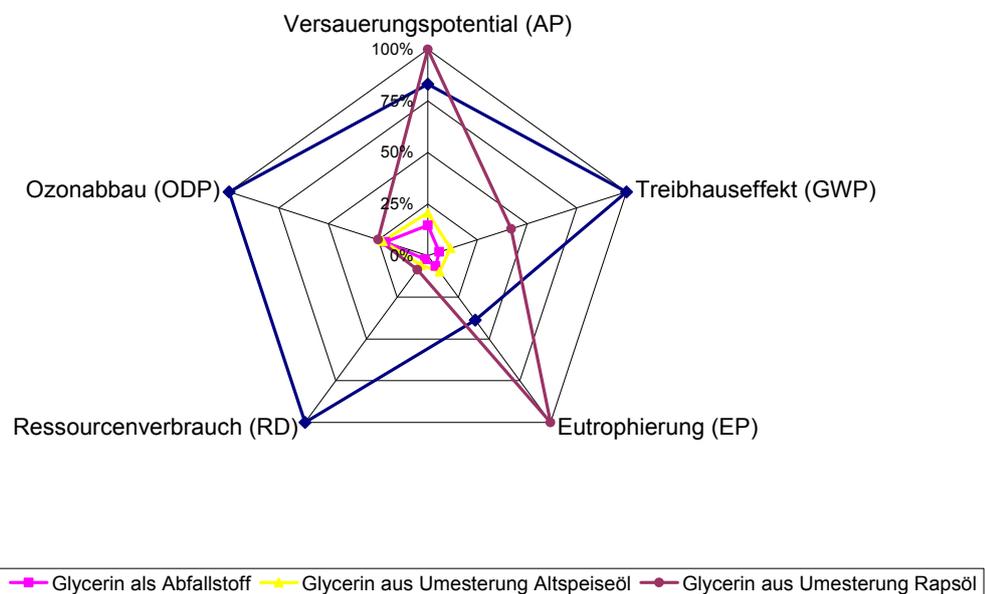


Abbildung 56: Vergleich der potentiellen Umweltwirkungen (normiert) für die Bereitstellung von 1kg Kühlschmierstoff unter Berücksichtigung verschiedener Glycerinquellen

▪ Analyse der Berücksichtigung der Additivierung

Bei der Modellierung der KSS-Systeme wurden die Herstellungsprozesse der unterschiedlichen Additive berücksichtigt. Aufgrund der beschriebenen schwierigen Datenlage sind diese Daten mit einer hohen Unsicherheit verknüpft. Dennoch kann gezeigt werden, dass ihr Einfluss nicht vernachlässigbar ist und sich eine weitere detaillierte Modellierung lohnt. Für die Sensitivitätsanalyse wurden die Szenarien für die Bereitstellung von 1 kg Kühlschmierstoff verwendet und einmal mit Additivsystem und einmal ohne Additivsystem berechnet. Der Anteil der Umweltwirkungen der Additive am gesamten Kühlschmierstoff ist in Abbildung 57 exemplarisch für die Wirkungskategorie Treibhauseffekt dargestellt.

¹³ Vgl. Jungbluth, N. et al. (2007).

Treibhauseffekt (GWP100)

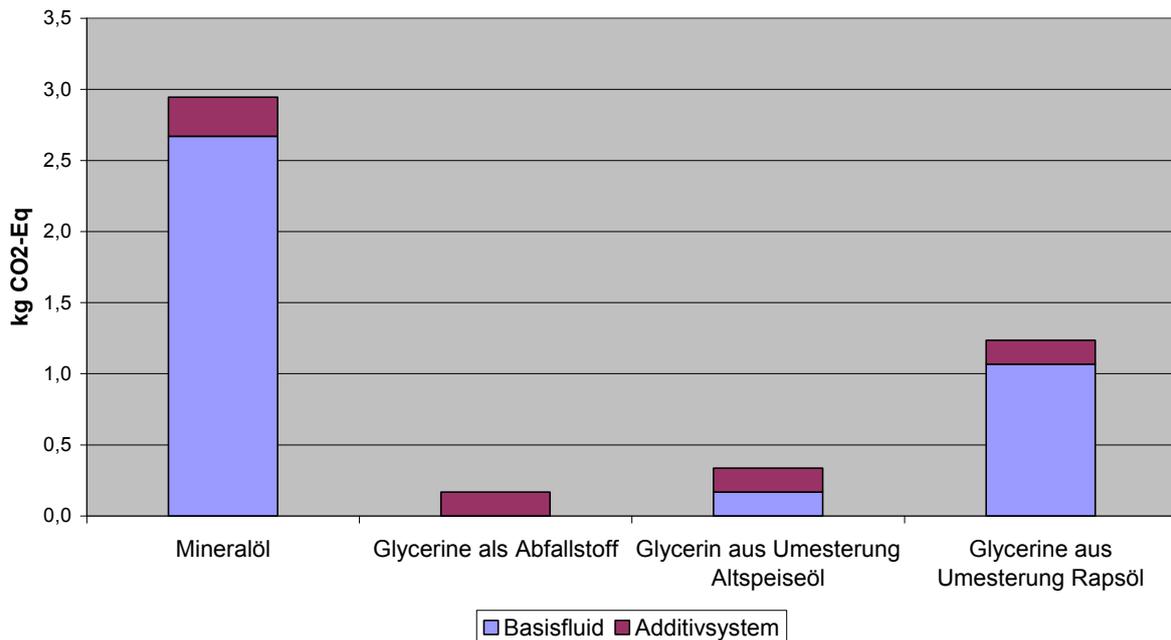


Abbildung 57: Anteile am Treibhauseffekt bei der Bereitstellung von 1kg Kühlschmierstoff, anteilig für Basisfluid und Additivsystem

3.3.3.6 Diskussion der Ergebnisse und Handlungsempfehlungen

Die potentiellen Umweltwirkungen bei der Herstellung und Nutzung eines Kühlschmierstoffs auf Basis von Glycerin wurden in einer vergleichenden Ökobilanz ermittelt und einem marktverfügbaren Kühlschmierstoff auf Basis von Mineralöl gegenübergestellt. Beim Vergleich der potentiellen Umweltwirkungen ließ sich eine ökologische Vorteilhaftigkeit des Glycerin-basierten Schmierstoffs gegenüber einem mineralölbasierten Schmierstoff in allen betrachteten Wirkungskategorien feststellen. In einer Sensitivitätsanalyse konnte gezeigt werden, dass der durch Allokation anteilig berücksichtigte Umesterungsprozess von Pflanzenölen, bei dem Glycerin als Kuppelprodukt anfällt, einen erheblichen Einfluss auf die ökologische Bewertung des Schmierstoffs hat. Jedoch behält der Glycerin-basierte Schmierstoff selbst im worst-case, der anteiligen Berücksichtigung der Rapsölvorkette bis hin zum Rapsanbau, seine Vorteilhaftigkeit in den Wirkungskategorien Abiotischer Ressourcenverbrauch, Treibhauseffekt und Ozonabbau. Die Modellierung der Additivvorketten ist gegenwärtig noch mit hohen Unsicherheiten verbunden. Die Berücksichtigung der Additive im Produktsystem gibt aber bereits einen Hinweis darauf, dass ihr Einfluss nicht vernachlässigbar ist.

Die Ergebnisse der Ökobilanz bilden die Basis für weitere Daten- und Modellierungsarbeiten in den Bereichen der Additivbewertung sowie der Modellierung der Nutzungsphase von Schmierstoffen auf Basis von empirischen Versuchsreihen. Beide zukünftigen Arbeitsschwerpunkte werden den Detaillierungsgrad der Ökobilanzen weiter steigern und gesicherte Daten für spezifische Schmierstoffe und Prozesse bieten. Eine ausführliche Dokumentation der Ökobilanz wird weiter

ausgeführt zur Veröffentlichung in Journals sowie für Konferenzbeiträge und kann bei Bedarf bereitgestellt werden.

3.4 Literatur

Amtliche Mineralölstatistik: Raffinerieerzeugung, Einfuhr, Ausfuhr und Inlandsablieferungen von Schmierstoffen in 2009, online verfügbar: http://www.mwv.de/cms/upload/pdf/statistiken/90_AMS_2009.zip.

BS|ENERGY: BS|Trinkwasser (Sonderpreise), <http://www.bs-energy.de/cms/Businesskunden/Wasser/Preise.html>, Zugriff am 02.09.2010, 2010.

Dettmer, T.: Nichtwassermischbare Kühlschmierstoffe auf Basis nachwachsender Rohstoffe, Vulkan Verlag, 2006.

European Biodiesel Board: EU Member States Biodiesel Production, online verfügbar: <http://www.ebb-eu.org/stats.php>, 2009.

Jungbluth, N. et al.: Life Cycle Inventories of Bioenergy. In: Final report ecoinvent data v2.0. Swiss Centre for LCI, ESU, Duebendorf and Uster, CH, ecoinvent report No. 17, 2007

Katryniok, B. et al.: Towards the Sustainable Production of Acrolein by Glycerol Dehydration. ChemSusChem 2, 719-730, 2009

Lay, G., Nippa, M.: Management produktbegleitender Dienstleistungen, Physica-Verlag HD, 2005.

Möller, A.: Grundlagen stoffstrombasierter betrieblicher Umweltinformationssysteme, Bochum: projekt verlag, 2000.

Murphy, D.: Engineering oil production in rapeseed and other oil crops. Trends in Biotechnology, 14, 206-213, 1996.

Thieme Römpf Online: <http://www.roempp.com/prod/>.

VDI -Richtlinie: VDI 2884: Beschaffung, Betrieb und Instandhaltung von Produktionsmitteln unter Anwendung von Life Cycle Costing, 2005.

Volkswagen -Arbeitsumfeld- 1995 / 0085: Arbeitsbereichsanalyse gemäß TRGS 402, 1995.

4 Arbeitsergebnisse I ÖNC

4.1 Bestimmung des im KSS erforderlichen Glyceringehaltes

4.1.1 Zusammenfassung

Zur Messung der bioziden Wirkung von Glycerin wurden Bestimmungen des biochemischen Sauerstoffbedarfs nach 20 Tagen (BSB₂₀) und Impfzyklentests von unterschiedlichen Glycerin-/Wasser-Mischungen durchgeführt. Die BSB₂₀-Bestimmung erfolgte dabei in Anlehnung an DIN EN 1899-1 [1] und DIN EN 1899-2 [2], während die Vorschrift „SM 019 Boko Test“ [3] der Firma Schülke & Mayr GmbH die Grundlage für die Durchführung der Impfzyklentests darstellte.

Bei den Biostabilitätsuntersuchungen wurden Glycerinkonzentrationen zwischen 0% und 40% eingesetzt. Des Weiteren wurde der pH-Wert variiert, sodass Versuchsreihen bei neutralem und einem praxisrelevanten pH-Wert von 9 angesetzt wurden. Letztlich konnte auf Basis der gewonnenen Daten die mikrobiologische Stabilität des fertig formulierten Glycerin-KSS untersucht werden.

Mit Hilfe von Impfzyklentests und BSB₂₀-Versuchen konnte ab einem Glyceringehalt von 35 vol.-% eine konservierende Wirkung des Glycerins auf Glycerin-/Wasser-Mischungen nachgewiesen werden. Mischungen mit geringeren Glyceringehalten zeigten vermehrtes Mikroorganismenwachstum, je geringer die Konzentration des Glycerins war. Bei der Untersuchung additiver Kühlschmierstoffe wurde darüber hinaus festgestellt, dass auch die verwendeten Additive eine biozide Wirkung aufweisen, wodurch auch mit Glyceringehalten von 30% eine ausreichende Konservierung erzielt werden konnte. Aufgrund dieser Befunde ist bei der Anwendung des Glycerin-KSS in Schleifmaschinen darauf zu achten, dass ein Glyceringehalt von 30% nicht unterschritten wird. Sicherheitshalber sollte bei der Formulierung des Glycerin-KSS ein Glyceringehalt von 40% gewählt werden, da der Kühlschmierstoff während des Schleifprozesses durch Ausschleppungen an Glycerin verarmen könnte.

Im Anschluss an die Untersuchungen zum erforderlichen Glycerin-Mindestgehalt wurden mit dem fertig formulierten Glycerin-KSS Schleifversuche in technischem Maßstab durchgeführt. Mit Hilfe von Abklatschproben mit Agar-Nährböden konnten anschließend im Innenraum der Schleifmaschine sowie im Kühlschmierstoff selbst keine erhöhten Vorkommen an Mikroorganismen nachgewiesen werden. Bei der praktischen Anwendung des Glycerin-KSS ist bei Glyceringehalten von 40% demnach kein Wachstum von Mikroorganismen zu erwarten.

4.1.2 Einleitung

Gemäß der Planung sollte dem neuartigen KSS bei dessen Herstellung kein Biozid zugesetzt werden. Da Glycerin in höheren Konzentrationen wie alle kurzkettigen Alkohole eine biozide Wirkung besitzt, erschien dies möglich, wenn die eingesetzte Glycerinmenge hoch genug gewählt wird, um Bakterien und Pilze abzutöten.

4.1.3 Bestimmung der bioziden Wirksamkeit von Glycerin-/Wasser-Mischungen

4.1.3.1 Grundlagen

Nach DIN EN 1899-1 [1] ist der biochemische Sauerstoffbedarf nach n Tagen (BSB_n) „die Massenkonzentration an gelöstem Sauerstoff, die unter festgelegten Bedingungen durch die biochemische Oxidation von organischen und/oder anorganischen Stoffen im Wasser verbraucht wird.“ n ist die Inkubationszeit in Tagen.

Der BSB ist ein empirischer Parameter, für dessen Reproduzierbarkeit eine Vielzahl von Einflüssen eine wesentliche Rolle spielt. So wird der Test unter festgelegten Bedingungen, wie konstanter Temperatur oder eingestelltem pH-Wert, durchgeführt. Normalerweise stellt der BSB ein wichtiges Beurteilungskriterium für die Beschaffenheit von belasteten Abwässern dar [4].

Nach einer Modifikation der durch DIN-Normen [1,2] festgelegten Versuchsbedingungen sollten anhand der BSB-Analysen Informationen über die mikrobiologische Langzeitstabilität von Glycerin-/Wasser-Mischungen und des fertig formulierten Glycerin-KSS gewonnen werden. Als Versuchsdauer n wurde eine Zeit von 20 Tagen gewählt, um Hinweise auf ein eventuell verzögertes Bakterienwachstum im Glycerin-KSS zu erhalten.

Zur Messung des biochemischen Sauerstoffbedarfs wurde die zu untersuchende Probe mit mikrobiologisch belastetem Impfwasser versetzt. Weiterhin wurde der Lösung ein Nährsubstrat zugegeben, welches durch Mikroorganismen in bekannter Weise abgebaut wird. Beim Abbau des Nährsubstrates verbrauchten aerobe Bakterien und Pilze Sauerstoff, welcher dem Gasraum oberhalb der wässrigen Probelösung entzogen wurde. Durch den Stoffwechsel der Bakterien gebildetes Kohlenstoffdioxid wurde mit Hilfe von Natriumhydroxid im Gasraum der Flasche als festes Natriumhydrogencarbonat gebunden. Anhand des dadurch verursachten Druckabfalls im verschlossenen Gefäß konnte der Sauerstoffverbrauch der Mikroorganismen mit Hilfe eines Sensors ermittelt werden. In Abbildung 58 ist der apparative Aufbau der BSB-Messung dargestellt.



Abbildung 58: BSB-Flaschen mit aufgesetzten Drucksensoren

Im Idealfall sollte beim Glycerin-KSS kein Sauerstoffverbrauch durch Mikroorganismen detektierbar sein, da durch die Anwesenheit von Glycerin der Abbau des Nährsubstrates gehemmt sein sollte.

Bei längerer Verwendung wird der KSS beim Schleifen und zwischen den Schleifprozessen ständig mit Mikroorganismen kontaminiert. Um einen wiederholten Eintrag von Mikroorganismen in den KSS zu simulieren, wurde ein Impfzyklentest mit unterschiedlichen Glycerin-Wasser-Mischungen in Anlehnung an die Vorschrift „SM 019 Boko Test“ [3] durchgeführt. Hierbei wurden verschiedene Probenvarianten hergestellt und bei einer festgelegten Temperatur unter ständigem Rühren im Dunkeln inkubiert. In Abständen von drei bis vier Tagen wurden die Proben mit mikrobiologisch belastetem Wasser versetzt, wobei vor jeder Beimpfung die Konzentration der Mikroorganismen in den Versuchsansätzen mit Hilfe eines Nähragars (Merck Envirocheck® Contact TVC) ermittelt wurde. Nach dem Bebrüten des Agars wurde die Koloniezahl bestimmt und die mikrobiologische Belastung der Probe bewertet.

4.1.3.2 Material und Methoden

Verwendete Chemikalien

Calciumchlorid, Nährmedium Envirocheck® Contact TVC, Kaliumdihydrogenphosphat, di-Kaliumhydrogenphosphat, alle Merck, Darmstadt

Allylthioharnstoff, Glucose, Glutaminsäure, Magnesiumsulfat × 7 H₂O, alle Riedel-de Haën, Seelze
Eisen-(III)-chlorid × 6 H₂O, di-Natriumhydrogenphosphat × 7 H₂O, Pepton (pflanzlich), alle Fluka, Buchs, Schweiz

Ammoniumchlorid, Acros Organics, Geel, Belgien

Natriumhydroxid, Carl Roth GmbH, Karlsruhe

Impfwasser, Ablauf der Kläranlage „Gut Steinhof“ in Braunschweig

Geräteparameter

BSB-Bestimmung:

BSB-Messgerät	OxiTop®-Messsystem mit piezoresistiven elektronischen Drucksensoren, WTW Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH, Weilheim
---------------	---

BSB-Temperiereinheit	BSB-Controller Modell 620 T, eingestellt auf 20 °C
----------------------	--

Impfzyklentest:

Inkubator	Schüttelinkubator GFL-3032, Gesellschaft für Labortechnik mbH, Großburgwedel, eingestellt auf 25 °C bzw. 35 °C Thermostat K 10, Thermo Haake GmbH, Karlsruhe
-----------	---

Temperierschrank	Temperierschrank, WTW Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH, Weilheim, eingestellt auf 28 °C
------------------	---

pH-Messgerät	pH 330i Taschenmessgerät mit SenTix 41 pH-Messkette, WTW Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH, Weilheim
--------------	---

Herstellung des Probenmaterials

BSB-Bestimmung

Folgende Lösungen wurden gemäß DIN EN 1899-1 [1] angesetzt:

1. Phosphat-Pufferlösung, pH 7,2 (Lösung A)
2. Magnesiumsulfat-heptahydrat-Lösung, 22,5 g/L (Lösung B)
3. Calciumchlorid-Lösung, 27,5 g/L (Lösung C)
4. Eisen-(III)-chlorid-hexahydrat-Lösung, 0,25 g/L (Lösung D)
5. Allylthioharnstoff-Lösung (ATH-Lösung)
6. Glucose-Glutaminsäure, Standardlösung, im Gegensatz zur Versuchsvorschrift wurde die Lösung zehnfach konzentriert mit je 1,5 g/L Glucose und Glutaminsäure angesetzt
7. Natriumhydroxid-Lösung, 0,1 mol/L

Neben einer Kontrolle zur Prüfung des Impfwassers und einem Blindwert wurden jeweils vier Proben parallel analysiert. Glycerin-/Wasser-Mischungen mit den folgenden Glycerinkonzentrationen (alle Angaben in vol.-%) wurden bei pH 7,2 untersucht: 23, 25, 27, 29, 31, 33, 35 und 37%. Bei pH 9 erfolgte die Analyse nachstehender Glycerinkonzentrationen: 15, 19, 23, 27, 31, 35 und 39%.

Die Messlösungen wurden wie folgt angesetzt:

Blindwert	246 mL Wasser + je 250 µL Lösung A, B, C und D + 500 µL ATH-Lösung + 2,5 mL Impfwasser
Kontrolle	233,5 mL Wasser + je 250 µL Lösung A, B, C und D + 500 µL ATH-Lösung + 12,5 mL Glucose-Glutaminsäure-Lösung + 2,5 mL Impfwasser
Proben, pH 7,2	berechnete Menge Wasser (Tabelle 4) + entsprechende Glycerinmenge (Tabelle 4) + je 250 µL Lösung A, B, C und D + 500 µL ATH-Lösung + 12,5 mL Glucose-Glutaminsäure-Lösung + 2,5 mL Impfwasser

Tabelle 4: Ansetzen von BSB-Proben, pH 7,2

Glycerin [%]	Wasser [mL]	Glycerin [mL]
23	176,0	57,5
25	171,0	62,5
27	166,0	67,5
29	161,0	72,5
31	156,0	77,5
33	151,0	82,5
35	146,0	87,5
37	141,0	92,5

Proben, pH 9,0

berechnete Menge Wasser (Tabelle 5) + entsprechende Glycerinmenge (Tabelle 5) + je 250 µL Lösung A, B, C und D + 500 µL ATH-Lösung + 12,5 mL Glucose-Glutaminsäure-Lösung + mit 0,1 M NaOH auf pH 9,0 einstellen + 2,5 mL Impfwasser

Tabelle 5: Ansetzen von BSB-Proben, pH 9,0

Glycerin [%]	Wasser [mL]	Glycerin [mL]
15	194,0	37,5
19	184,0	47,5
23	174,0	57,5
27	164,0	67,5
31	154,0	77,5
35	144,0	87,5
39	134,0	97,0

Die Inkubation der Messlösungen erfolgte bei 20 °C unter ständigem Rühren im Dunkeln.

Impfzyklentest

Für die Durchführung der Impfzyklentests wurden die in Tabelle 6 aufgeführten Probenvarianten mit unterschiedlichen Glyceringehalten in 250 mL-Erlenmeyerkolben mit Schliff angesetzt. Bei einigen Probevarianten wurde der pH-Wert variiert und als zusätzlicher Nährstoff Pepton in einer Menge von 10 mg/100 mL hinzugefügt. Die nach DIN EN 1899-1 [1] hergestellten Lösungen A, B, C und D (siehe Seite 75) wurden auch für den Impfzyklentest als Nährsalzlösungen verwendet.

Tabelle 6: Probenvarianten des Impfzyklentests

Probenvariante	Glycerin [vol.-%]	Glycerin [mg/100 mL]	Temperatur [°C]	pH	Pepton [mg/100 mL]
1	0	0	25	7,2	0
2	10	12,6	25	7,2	0
3	20	25,2	25	7,2	0
4	30	37,8	25	7,2	0
5	15	18,9	25	9,0	0
6	25	31,5	25	9,0	0
7	30	37,8	25	7,2	10
8	0	0	35	7,2	0
9	30	37,8	35	7,2	0
10	35	44,1	35	7,2	0
11	40	50,4	35	7,2	0
12	25	31,5	35	9,0	0
13	30	37,8	35	9,0	0
14	35	44,1	35	7,2	10

Zum Ansetzen der Proben wurden in die Erlenmeyerkolben je 100 µL Lösung A, B, C, und D gegeben. Anschließend wurde die in Tabelle 6 angegebenen Glycerinmengen eingewogen. Mit dest. Wasser wurden die Proben danach auf 100 mL aufgefüllt. Bei den Probenvarianten mit einem pH-Wert von 9 wurde nur auf ca. 95 mL aufgefüllt. So war es möglich, den pH-Wert mit 0,1 M NaOH-Lösung auf 9,0 einzustellen und danach die Probe vollständig auf 100 mL aufzufüllen.

Die Proben wurden in zwei Versuchsreihen bei 25 °C bzw. 35 °C im Dunkeln inkubiert. Während der Inkubationszeit waren die Erlenmeyerkolben verschlossen und wurden ständig mit 75 Umdrehungen/min geschüttelt.

Zweimal wöchentlich im Abstand von 3 - 4 Tagen wurden die Proben mit 1 mL Impfwasser versetzt. Hierbei war zu beachten, dass durch die Beimpfung die Glycerinkonzentration der Proben abnahm. Um den Glyceringehalt wieder auszugleichen, musste deshalb nach jeder Beimpfung eine definierte Menge Glycerin hinzugegeben werden. Weiterhin wurde der pH-Wert der Proben vor jeder Beimpfung kontrolliert und bei Bedarf mit 0,1 M NaOH korrigiert.

Vor jeder Beimpfung wurde mit Hilfe von Nährmedien die Keimzahl in den Proben bestimmt. Die Agar-Nährmedien wurden nach dem Versetzen mit Probenflüssigkeit bei 28 °C für 3 Tage bebrütet. Anschließend wurde der mikrobielle Bewuchs auf den Agarplatten bestimmt, indem die gewachsenen Kolonien halbquantitativ ausgewertet wurden. Hierfür wurde die Koloniezahl auf den Agarplatten durch den Vergleich mit Fotos aus der Versuchsanleitung des „Envirocheck® Contact TVC“ abgeschätzt.

4.1.3.3 Ergebnisse und Diskussion

BSB-Bestimmung

Die BSB-Bestimmungen von Glycerin-/Wasser-Mischungen bei pH 7,2 ergaben die in Abbildung 59 und Abbildung 60 aufgeführten Ergebnisse. Abbildung 61 und Abbildung 62 zeigen die BSB-Messwerte der bei pH 9,0 durchgeführten Analysen.

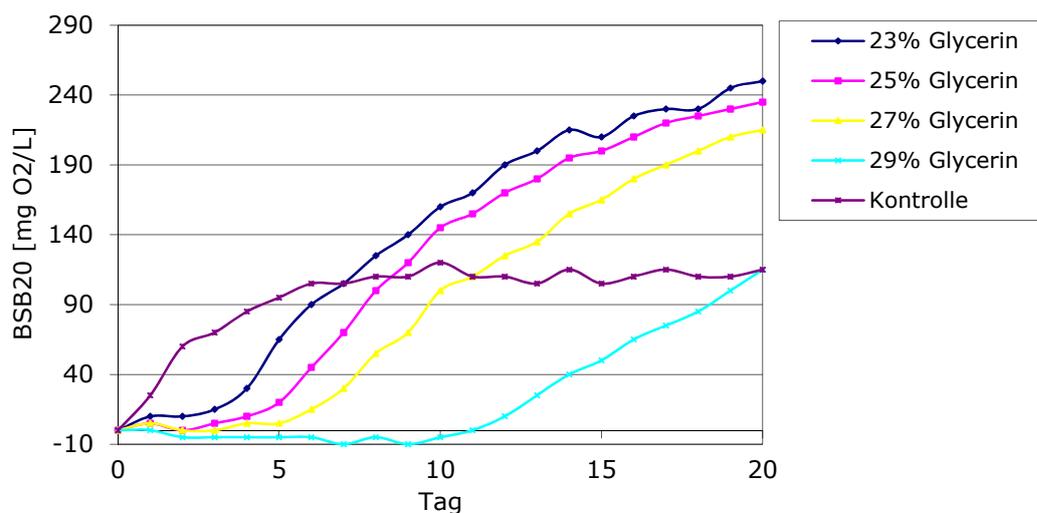


Abbildung 59: BSB20-Messwerte bei pH 7,2 -1

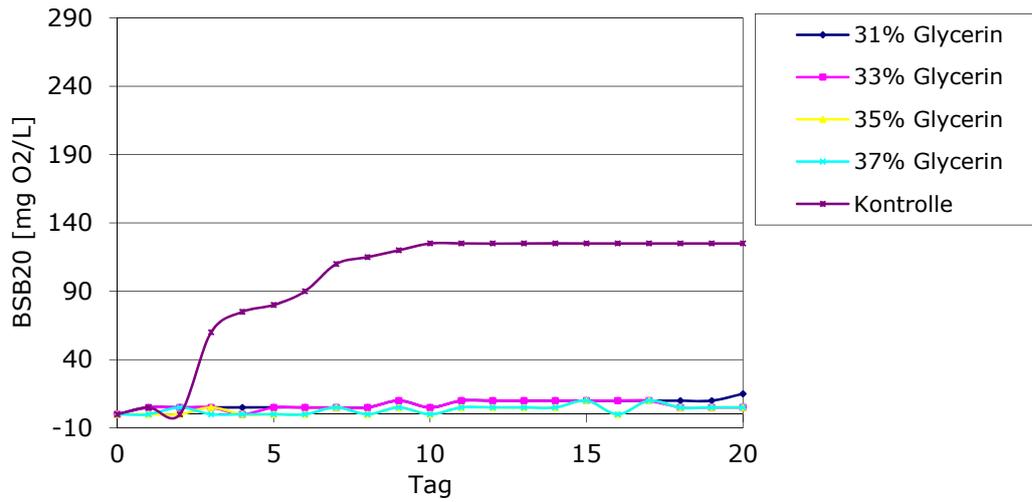


Abbildung 60: BSB₂₀-Messwerte bei pH 7,2 -2

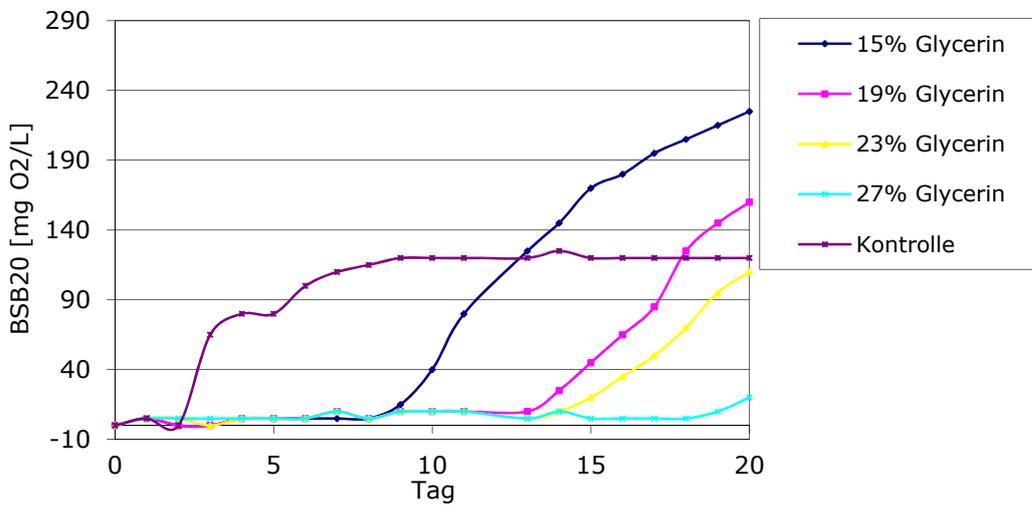


Abbildung 61: BSB₂₀-Messwerte bei pH 9 -1

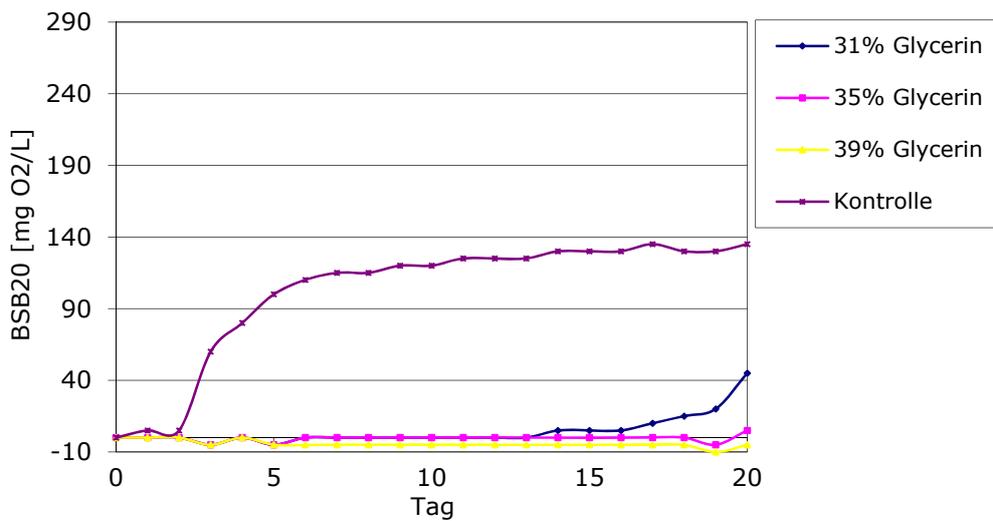


Abbildung 62: BSB₂₀-Messwerte bei pH 9 -2

Anhand der BSB₂₀-Messwerte bei pH 7,2 wurde deutlich, dass Glycerinkonzentrationen unter 33% für eine längerfristige Konservierung der Glycerin-/Wasser-Mischungen ungeeignet waren. So konnte bei Konzentrationen von 23 - 29% Glycerin beobachtet werden, dass nach einer Lag-Phase von einigen Tagen, in der die durch das Impfwasser hinzugefügten Mikroorganismen an die vorhandenen Milieubedingungen adaptieren konnten, ein Anstieg der Sauerstoffzehrung zu beobachten war. Je höher der Glycerinanteil der Probe war, desto weiter verlängerte sich die Lag-Phase. Nach einigen Tagen erreichte der biochemische Sauerstoffbedarf der Proben die Werte der Kontrolle und überschritt diese in den nachfolgenden Tagen. Daraus kann geschlossen werden, dass Glycerin in Proben mit geringer Glycerinkonzentration einen Nährstoff für Mikroorganismen darstellt und verstoffwechselt werden kann. Ab einem Glyceringehalt von 33% konnte im Vergleich zum Blindwert im Versuchszeitraum von 20 Tagen keine vermehrte Sauerstoffzehrung festgestellt werden; das Mikroorganismenwachstum wird demzufolge unterbunden.

Eine Erhöhung des pH-Wertes von 7,2 auf 9,0 äußerte sich in verlängerten Lag-Phasen. Bis zu einer Glycerinkonzentration von 35% konnte ein Mikroorganismenwachstum innerhalb der Versuchszeit jedoch nicht unterbunden werden.

Impfzyklentest

Nach Auswertung der Agar-Nährmedien wurden beim Impfzyklentest die in Tabelle 7 und Tabelle 8 aufgeführten Keimbelastungen der Proben festgestellt.

Tabelle 7: Keimbelastungen von Proben des Impfzyklentests bei 25 °C

Datum der Beimpfung	Probe 1 0% Glycerin pH 7	Probe 2 10% Glycerin pH 7	Probe 3 20% Glycerin pH 7	Probe 4 30% Glycerin pH 7	Probe 5 15% Glycerin pH 9	Probe 6 25% Glycerin pH 9	Probe 7 30% Glycerin pH 7 Pepton
13.02.09	+++	++++	+++	++	++	+	+
16.02.09	+++++	+++++	+++	+	++	+	+
20.02.09	++++	+++++	+++	+	+++++	+	+
23.02.09	abgebr.	abgebr.	abgebr.	-	abgebr.	++	+
27.02.09				-		++++	+
02.03.09				-		abgebr.	++++
06.03.09				+			abgebr.
10.03.09				++			
13.03.09				++			
16.03.09				+			
20.03.09				+++++			
				abgebr.			

Legende

+	= sehr geringes Wachstum	≈	10 ³ KBE/mL
++	= geringes Wachstum	≈	10 ⁴ KBE/mL
+++	= mäßiges Wachstum	≈	10 ⁵ KBE/mL

++++ = starkes Wachstum $\approx 10^6$ KBE/mL

+++++= sehr starkes Wachstum $\approx 10^7$ KBE/mL

- = Wachstum $< 10^3$ KBE/mL

abgebr.= Test wurde abgebrochen, da mehrfach starkes Keimwachstum festgestellt wurde und/oder Schimmelpilze in der Probe vorhanden waren.

Tabelle 8: Keimbelastungen von Proben des Impfzyklentests bei 35°C

Datum der Beimpfung	Probe 8 0% Glycerin pH 7,3	Probe 9 30% Glycerin pH 7,3	Probe 10 35% Glycerin pH 7,3	Probe 11 40% Glycerin pH 7,3	Probe 12 25% Glycerin pH 9,0	Probe 13 30% Glycerin pH 9,0	Probe 14 35% Glycerin pH 7,3 Pepton
27.03.09	+++	+++	+	++	++	++	+
31.03.09	+++++	++	+	+	++	+	-
03.04.09	+++++	++	-	-	-	-	-
06.04.09	+++++	+++	++	++	+	+	++
09.04.09	+++++	++	+	+	-	-	-
17.04.09	abgebr.	-	-	-	-	-	-
20.04.09		+	-	-	-	-	-
22.04.09		-	-	-	-	-	+
24.04.09		+	+	-	-	-	+
27.04.09		+	+	-	+	+	+
04.05.09		+	-	-	+++	-	-
11.05.09		-	-	-	+++++	-	-

Legende

+ = sehr geringes Wachstum $\approx 10^3$ KBE/mL

++ = geringes Wachstum $\approx 10^4$ KBE/mL

+++ = mäßiges Wachstum $\approx 10^5$ KBE/mL

++++ = starkes Wachstum $\approx 10^6$ KBE/mL

+++++= sehr starkes Wachstum $\approx 10^7$ KBE/mL

- = Wachstum $< 10^3$ KBE/mL

abgebr.= Test wurde abgebrochen, da mehrfach starkes Keimwachstum festgestellt wurde und/oder Schimmelpilze in der Probe vorhanden waren.

Mit Hilfe der Impfzyklentests wurde ermittelt, dass Glycerin-/Wasser-Mischungen mit einem Glycerinanteil unter 30% nach wiederholter Beimpfung stark mit Keimen belastet waren. Bei Glycerinanteilen von 35 oder 40% zeigte sich hingegen eine konservierende Wirkung des Glycerins, sodass keine oder nur eine sehr geringe KBE-Belastungen festgestellt werden konnten. Es wurde weiterhin ermittelt, dass in 25 und 30%igen Glycerin-/Wasser-Mischungen ein alkalischer pH-Wert von 9 das Wachstum von Bakterien und Pilzen hemmte, aber nicht unterbinden konnte.

4.1.4 Ermittlung der bioziden Wirksamkeit des fertig formulierten Glycerin-KSS

4.1.4.1 Material und Methoden

Zur Ermittlung des biologischen Sauerstoffbedarfs des fertig formulierten Glycerin-KSS wurden die in Abschnitt 4.1.3.2 aufgeführten Chemikalien und Geräte verwendet. Zudem wurden die Bestimmungen des Blindwertes und der Kontrolle unter den gleichen Bedingungen durchgeführt. Eine Variation erfolgte hingegen bei den Probenansätzen durch das Hinzufügen von Additiven zur Glycerin-/Wasser-Mischung. Es wurden vier Probenansätze untersucht, bei denen unterschiedliche Glycerinkonzentrationen im Glycerin-/Wasser-Grundfluid eingestellt wurden, während die Additivierung konstant gehalten wurde. Bei den Probenvarianten 1 bis 3 wurden zusätzlich Glucose und Glutaminsäure hinzugefügt, um eine Kontamination des Kühlschmierstoffs mit leicht abbaubaren Substraten zu simulieren.

Die Probelösungen wurden wie folgt angesetzt:

Blindwert	246 mL Wasser + je 250 µL Lösung A, B, C und D + 500 µL ATH-Lösung + 2,5 mL Impfwasser
Kontrolle	233,5 mL Wasser + je 250 µL Lösung A, B, C und D + 500 µL ATH-Lösung + 12,5 mL Glucose-Glutaminsäure-Lösung + 2,5 mL Impfwasser
Variante 1, 40% Glycerin	118 mL Leitungswasser + 100 mL Glycerin + je 250 µL Lösung A, B, C und D + 500 µL ATH-Lösung + 2,5 mL KS1 + 0,25 mL ADDITIV BA + 6,3 mL Additiv 2 + 1,9 mL Additiv 6D + 5 mL Additiv 9 + 12,5 mL Glucose-Glutaminsäure-Lösung + 2,5 mL Impfwasser
Variante 2, 35% Glycerin	130 mL Leitungswasser + 87,5 mL Glycerin + je 250 µL Lösung A, B, C und D + 500 µL ATH-Lösung + 2,5 mL KS1 + 0,25 mL ADDITIV BA + 6,3 mL Additiv 2 + 1,9 mL Additiv 6D + 5 mL Additiv 9 + 12,5 mL Glucose-Glutaminsäure-Lösung + 2,5 mL Impfwasser
Variante 3, 30% Glycerin	143 mL Leitungswasser + 75 mL Glycerin + je 250 µL Lösung A, B, C und D + 500 µL ATH-Lösung + 2,5 mL KS1 + 0,25 mL ADDITIV BA + 6,3 mL Additiv 2 + 1,9 mL Additiv 6D + 5 mL Additiv 9 + 12,5 mL Glucose-Glutaminsäure-Lösung + 2,5 mL Impfwasser
Variante 4, 40% Glycerin	130,5 mL Leitungswasser + 100 mL Glycerin + je 250 µL Lösung A, B, C und D + 500 µL ATH-Lösung + 2,5 mL KS1 + 0,25 mL ADDITIV BA + 6,3 mL Additiv 2 + 1,9 mL Additiv 6D + 5 mL Additiv 9 + 2,5 mL Impfwasser

Die Lösungen wurden 20 Tage bei 20 °C im Dunkeln inkubiert. Während der Versuchsdauer wurden die BSB-Ansätze ständig gerührt.

4.1.4.2 Ergebnisse und Diskussion

Die BSB₂₀-Bestimmungen der glycerinhaltigen Kühlschmierstoffe ergaben die in Abbildung 63 dargestellten Ergebnisse.

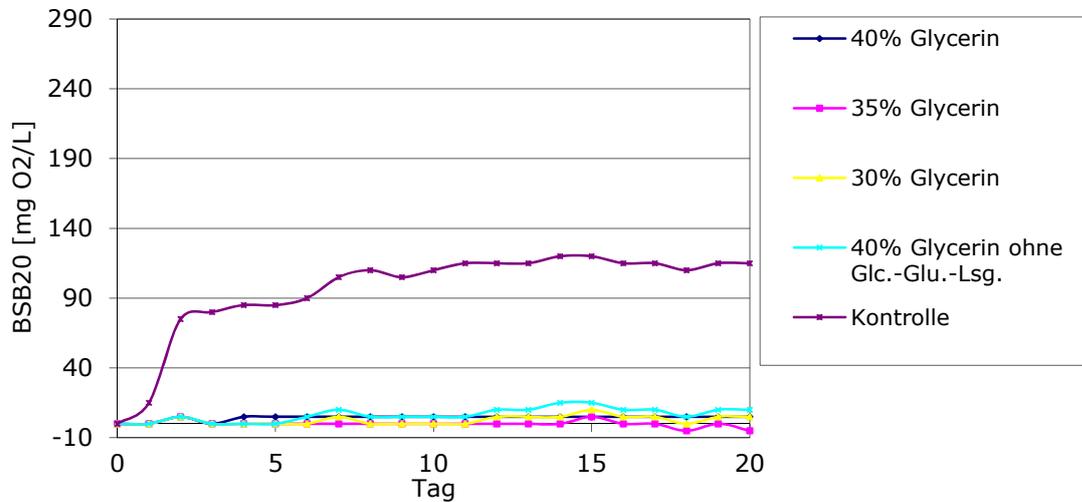


Abbildung 63: BSB₂₀-Messwerte von glycerinhaltigen Kühlschmierstoffen

Aus Abbildung 63 wird deutlich, dass bei allen Probenvarianten im Vergleich zum Blindwert kein signifikant erhöhter Sauerstoffbedarf registriert wurde. Daraus kann gefolgert werden, dass die Aktivität der mit dem Impfwasser zugesetzten Mikroorganismen im Glycerin-KSS gehemmt wurde. Im Gegensatz zu reinen Glycerin-/Wasser-Mischungen (siehe Abschnitt 4.1.3) wurde durch den Zusatz von Additiven schon bei einer Glycerinkonzentration von 30% eine Konservierung des Kühlschmierstoffs gegenüber Mikroorganismen beobachtet. Auch in Gegenwart der leicht abbaubaren Substrate Glucose und Glutaminsäure konnte kein Anstieg des Biochemischen Sauerstoffbedarfs verzeichnet werden. Demnach trugen neben dem Glycerin auch die Additive zur bioziden Wirkung des Glycerin-KSS bei.

4.1.5 Bestimmung des Mikroorganismenwachstums in der Schleifmaschine

4.1.5.1 Material und Methoden

Verwendete Chemikalien

Nährmedium Envirocheck[®] Contact TVC, Merck, Darmstadt

Geräteparameter

Temperierschrank	Temperierschrank, WTW Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH, Weilheim, eingestellt auf 30 °C
Objektträger	Objektträger 76 mm × 26 mm × 1 mm, geschliffen, Engelbrecht Medizin- und Labortechnik GmbH, Edermünde

Mikroorganismenwachstum im Innenraum der Schleifmaschine

Zur Bestimmung der bioziden Wirksamkeit des Glycerin-KSS wurden in der Schleifmaschine an vier Positionen Objektträger aus Glas angebracht, auf welchen sich beim Betrieb der Maschine Sprühnebel des Kühlschmierstoffs ansammelte. Anschließend wurde über einen längeren Zeitraum mit dem Kühlschmierstoff geschliffen. Nach acht Tagen Wartezeit, in denen keine weiteren Schleifversuche absolviert wurden, konnten Keimzahlbestimmungen von den feuchten Oberflächen der Objektträger sowie von sechs weiteren mit Flüssigkeit benetzten Teilen der Schleifmaschine durchgeführt werden. Hierfür wurden die Agar-Nährmedien mit beiden Seiten für jeweils mehrere Sekunden leicht auf die zu beprobenden Flächen gedrückt. Neben den unter Punkt 1. bis 10. (s. u.) aufgeführten Stellen der Abklatschproben wurde weiterhin eine Flüssigprobe durch das Eintauchen des Nährbodens in den Glycerin-KSS des Kühlschmierstoff-Tanks genommen.

1. Objektträger in ca. 1 m Entfernung zur Schleifscheibe
2. Objektträger in ca. 0,5 m Entfernung zur Schleifscheibe
3. Objektträger in der Zuluft der Luftabsaugung
4. Objektträger oberhalb der Flüssigkeitsoberfläche im KSS-Tank
5. Metallgegenstand in unmittelbarer Nähe der Schleifscheibe
6. Ablauf des Maschinenbettes vor der Tür der Schleifmaschine
7. Ablauf des Maschinenbettes zum KSS-Tank
8. Unterseite der Lampe über der Schleifscheibe
9. KSS-Filterband mit Metallspänen
10. Schleifscheibe

Die roten Pfeile in Abbildung 64 zeigen die mit Klemmen befestigten Objektträger im Innenraum der Schleifmaschine. In Abbildung 65 sind das Maschinenbett und die Lampe vor der Tür der Schleifmaschine dargestellt. Die roten Pfeile deuten hier auf die Positionen der Abklatschproben.

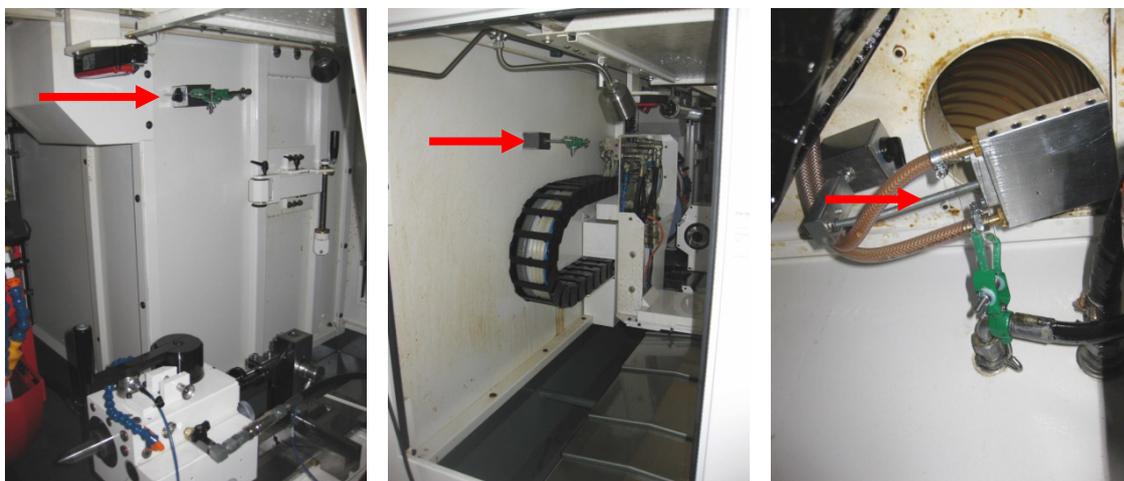


Abbildung 64: Objektträger in 0,5 und 1 m Entfernung zur Schleifscheibe sowie in der Zuluft der Luftabsaugung

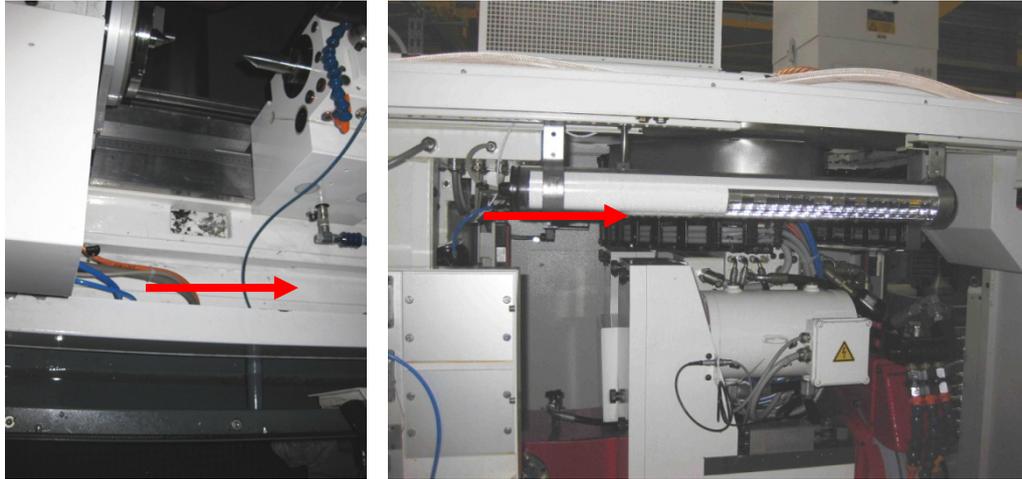


Abbildung 65: Maschinenbett und Lampe im Innenraum der Schleifmaschine

Nach der Probenahme wurden die Nährmedien verschlossen und bei 30 °C für drei Tage im Dunkeln inkubiert. Anhand des Bewuchses auf den Agarplatten konnte im Folgenden auf die Mikroorganismenbelastung in der Schleifmaschine geschlossen werden.

4.1.5.2 Ergebnisse und Diskussion

Nach dem Bebrüten wurden die Mikroorganismenkolonien auf beiden Seiten des Envirocheck®-Nährbodens gezählt und zusammengefasst. Hierbei wurden folgende Anzahlen an Keim bildenden Einheiten (KBE) ermittelt:

- | | | |
|---|---|--------------|
| 1. Objektträger in ca. 1 m Entfernung zur Schleifscheibe | – | 1 KBE |
| 2. Objektträger in ca. 0,5 m Entfernung zur Schleifscheibe | – | 3 KBE |
| 3. Objektträger in der Zuluft der Luftabsaugung | – | kein Bewuchs |
| 4. Objektträger oberhalb der Flüssigkeitsoberfläche im KSS-Tank | – | 1 KBE |
| 5. Metallgegenstand in unmittelbarer Nähe der Schleifscheibe | – | kein Bewuchs |
| 6. Ablauf des Maschinenbettes vor der Tür der Schleifmaschine | – | 1 KBE |
| 7. Ablauf des Maschinenbettes zum KSS-Tank | – | kein Bewuchs |
| 8. Unterseite der Lampe über der Schleifscheibe | – | kein Bewuchs |
| 9. KSS-Filterband mit Metallspänen | – | 1 KBE |
| 10. Schleifscheibe | – | kein Bewuchs |

Auf dem Agar-Nährboden der Flüssigprobenahme aus dem KSS-Tank konnte kein Wachstum von Mikroorganismen festgestellt werden.

Die Anzahl der KBE auf den Agarplatten machte deutlich, dass nach dem Gebrauch des Glycerin-KSS in der Schleifmaschine nur sehr wenige Mikroorganismen überleben konnten. Folglich ist während einer längeren Verwendung des Glycerin-KSS bei konstantem Glycingehalt nicht von einem Mikroorganismenwachstum im Kühlschmierstoff-Kreislauf auszugehen. Die konservierende

Wirkung des Glycerin-KSS gegenüber Mikroorganismen konnte somit im Praxistest bestätigt werden.

4.2 Chemische Analytik des Glycerin-KSS

4.2.1 Zusammenfassung

Es wurden Verfahren zum quantitativen Nachweis von Glycerin, Aminen und aromatischen Carbonsäuren in wässrigen Kühlschmierstoffen entwickelt und auf die Analytik des Glycerin-KSS angewendet. Mit Hilfe der enzymatischen Glycerinbestimmung ist es möglich, den Glyceringehalt des Kühlschmierstoffs mit großer Genauigkeit zu überwachen. Die Methode zeigt eine hohe Spezifität für den Nachweis des Glycerins, sodass Störungen durch andere Inhaltsstoffe oder Kontaminanten des Kühlschmierstoffs nicht beobachtet wurden.

Zur schnellen Abschätzung des Glyceringehaltes kann die Dichtebestimmung des Glycerin-KSS mit Hilfe von Aräometern verwendet werden. Bei einer konstanten Additivierung ist die Dichte des Kühlschmierstoffs von dessen Glyceringehalt linear abhängig. So kann nach einer Kalibrierung der Glyceringehalt des Kühlschmierstoffs anhand des Ergebnisses der aräometrischen Dichtemessung berechnet werden.

Zum Nachweis von Aminen wurde eine ionenchromatographische Analysenmethode entwickelt, die die getrennte Bestimmung von Ethanolamin, Triethanolamin und 2-Amino-2-methyl-1-propanol erlaubt. Weiterhin ist es möglich, technische Verunreinigungen von Diethanolamin im Triethanolamin-Rohstoff zu analysieren. Trübe oder feststoffhaltige Proben können vor der ionenchromatographischen Untersuchung mit C18-Festphasenkartuschen aufgearbeitet werden.

Die Analyse der aromatischen Korrosionsschutzsäure erfolgte durch die Trennung und den anschließenden Nachweis des Analyten mit Hilfe der Hochleistungsflüssigchromatographie. Klare Probeflüssigkeiten konnten nach einer Verdünnung direkt analysiert werden. Für feststoffhaltige oder trübe Kühlschmierstoffe steht eine Probenvorbereitung mittels Festphasenextraktion zur Verfügung.

4.2.2 Einleitung

Für die Entwicklung des Glycerin-basierten Kühlschmierstoffs ist es von großer Bedeutung, die Konzentrationen der an der Formulierung beteiligten Substanzen während des technischen Einsatzes zu überwachen. Mit Hilfe chemischer Analysenparameter können somit Aussagen über Konzentrationsänderungen oder die Beständigkeit von Additiven bei der Anwendung des Glycerin-KSS getroffen werden. Bereits während der Entwicklungsphase des Kühlschmierstoffs ist es dadurch möglich, die Additivierung an die Bedingungen im neuartigen Basisfluid anzupassen. Darüber hinaus kann ermittelt werden, ob das Fluid während der Schleifprozesse durch Verdunstungsprozesse an Wasser verarmt.

Der Glyceringehalt nimmt im Glycerin-basierten Kühlschmierstoff eine zentrale Rolle ein und muss aus diesem Grund kontrolliert werden. Beispielsweise muss für die Erhaltung einer bioziden

Wirksamkeit im Glycerin-KSS (siehe Kapitel 4.1.3) eine Glycerinmindestkonzentration von 40 vol.-% beibehalten werden. Weiterhin ist der Glyceringehalt für die Einstellung der Viskosität im Kühlschmierstoff ein wichtiger Parameter.

Zur Einstellung eines stabilen basischen pH-Wertes und damit zur Verminderung der Korrosivität des wässrigen Systems werden in wässrigen Kühlschmierstoffen Kombinationen aus sauren und basischen Additiven verwendet. Als basische Komponenten werden insbesondere Amine eingesetzt, mit denen die als Korrosionsinhibitor wirkenden Salze organischer Säuren neutralisiert werden. Häufig verwendete Amine sind die Alkanolamine Ethanolamin und Triethanolamin [5], jedoch nicht Diethanolamin, für welches als möglicher Nitrosaminbildner nach TRGS 611 [6] Verwendungsbeschränkungen bestehen.

Neben dem analytischen Nachweis von Aminen ist die Bestimmung von Korrosionsschutzadditiven von Bedeutung, da aus deren möglichen chemischen Abbau während der Verwendung des Kühlschmierstoffs ein Anstieg des pH-Wertes im wässrigen System sowie eine verstärkte Korrosionsneigung der bearbeiteten Metallwerkstücke (siehe dazu Kapitel 4.5) resultieren könnte. Korrosionsinhibitoren sind häufig organische Carbonsäuren, welche verschiedenartige chemische Strukturen aufweisen können [5] und in Kühlschmier-Lösungen in neutralisierter Form vorliegen. So wurde im Glycerin-KSS eine Arylsulfonaminocarbonsäure eingesetzt, durch deren Anwesenheit die Korrosivität des Glycerin-KSS herabgesetzt werden konnte (siehe Kapitel 4.5).

4.2.3 Enzymatische Glycerinquantifizierung mittels UV-Test

4.2.3.1 Grundlagen

Glycerin kann in wässrigen Lösungen mittels enzymatischer Reaktion mit hoher Spezifität nachgewiesen werden. Für die quantitative photometrische Glycerinanalyse werden verschiedene UV-Tests mit den zum Nachweis benötigten Chemikalien kommerziell angeboten.

Das Prinzip des hier gewählten UV-Tests besteht in einer enzymatisch katalysierten Reaktionskette, bei der Glycerin im ersten Reaktionsschritt mit Hilfe von Adenosin-5'-triphosphat (ATP) und des Enzyms Glycerokinase (GK) zu L-Glycerin-3-phosphat umgesetzt wird.



Das neben dem L-Glycerin-3-phosphat gebildete Adenosin-5'-diphosphat (ADP) wird in einer anschließenden Reaktion mit Phosphoenolpyruvat (PEP) wieder phosphoryliert, sodass als Reaktionsprodukte ATP und Pyruvat entstehen. Die Reaktion wird dabei durch das Enzym Pyruvat-Kinase (PK) katalysiert.



4.2.3.3 Ergebnisse und Diskussion

Der UV-Test zur Bestimmung von Glycerin in wässrigen Lösungen konnte erfolgreich auf die Analytik des Glycerin-KSS angewendet werden. Somit war es jederzeit möglich, den Glycingehalt des Kühlschmierstoffs bei der technischen Anwendung zu verfolgen. Weiterhin diente die Methode zur Ermittlung des Glycingehaltes von Waschwässern aus der Späneaufreinigung (siehe Kapitel 4.6.2) und der Bestimmung des Umsatzes bei der hydrothermalen Degradation von Glycerin (siehe Kapitel 4.6.5).

Kenndaten der Methode

Selektivität:	Der Test ist selektiv für die Bestimmung von Glycerin in wässrigen Lösungen. Störungen durch andere Substanzen wurden bei der Analyse von wasserlöslichen Kühlschmierstoffen und Waschflüssigkeiten nicht beobachtet.
Präzision:	Bei Mehrfachbestimmungen des 1:2500 verdünnten Glycerin-KSS mit 40% Glycerin wurden Extinktionsdifferenzen bis zu 0,007 Extinktionseinheiten festgestellt. Unter Einbeziehung des Verdünnungsfaktors entspricht dies einer Konzentration von 8 g/L.
Linearität:	Linearität der Bestimmung ist gegeben von ca. 8 mg/L bis 400 mg/L Glycerin.
Wiederfindungsrate:	100%
Bestimmungsgrenze:	8 mg/L

4.2.4 Bestimmung von Glycerin mittels Dichtemessung

4.2.4.1 Grundlagen

Die Dichte ρ eines Stoffes bei der Temperatur t ist gemäß DIN 51757 der Quotient aus seiner Masse m und seinem Volumen V bei dieser Temperatur [8]. In der Praxis wird die Dichte von Flüssigkeiten und Feststoffen häufig bei einer Bezugstemperatur von 20 °C gemessen, wohingegen die Dichte von Gasen oft bei 0 °C ermittelt wird.

Die Dichtemessung kann bei Flüssigkeiten einfach und schnell mit Hilfe von Aräometern erfolgen. Aräometer, auch als Senkwaagen, Spindeln oder Densimeter bezeichnet, sind mit Gewichtsskalen versehene Glasröhrchen, an deren Boden eine bestimmte Menge Bleischrot eingebracht wurde. Wird das Aräometer in eine Flüssigkeit überführt, so sinkt das Glasrohr mit der Gewichtsskala entsprechend seines Gewichtes und der Dichte der umgebenden Flüssigkeit ab. Je geringer die Dichte der Flüssigkeit ist, desto tiefer taucht das Aräometer in diese ein. Der Messwert der Dichte kann nach erfolgter Gleichgewichtseinstellung direkt von der Skala des Aräometers abgelesen werden [9].

Die Hauptbestandteile des Glycerin-KSS, Wasser und Glycerin, unterscheiden sich in ihrer Dichte deutlich. So besitzt Glycerin bei 20 °C eine Dichte von 1,261 g/cm³, während Wasser bei dieser

Temperatur eine Dichte von $0,998 \text{ g/cm}^3$ aufweist [9]. Anhand dieses relativ großen Dichteunterschiedes wurde untersucht, ob die Dichte praxisgerecht zur ausreichend präzisen Ermittlung des Glyceringehaltes im Glycerin-KSS herangezogen werden kann. Die Grundlage hierfür bildeten Untersuchungen zur Ermittlung einer linearen Abhängigkeit der Dichte bei unterschiedlichen Glycerinkonzentrationen in Glycerin-/Wasser-Mischungen.

4.2.4.2 Material und Methoden

Geräteparameter

Aräometer

Typ	Aräometer ohne Thermometer, Gesamtlänge = 160 mm, Skalenwert 0,001 g/mL, Geco-Gering, Hofgeismar		
Messbereiche	Nr. 6:	1,000 - 1,060	
	Nr. 7:	1,060 - 1,120	
	Nr. 8:	1,120 - 1,180	
	Nr. 9:	1,180 - 1,240	
	Nr. 10:	1,240 - 1,300	

Temperierschrank	Schüttelinkubator GFL-3032, Gesellschaft für Labortechnik mbH, Großburgwedel, eingestellt auf $20,0 \text{ }^\circ\text{C}$, mit Thermostat K 10, Thermo Haake GmbH, Karlsruhe,
------------------	--

Herstellung des Probenmaterials

Zur Untersuchung der linearen Abhängigkeit der Dichte in Glycerin-/Wasser-Mischungen wurden verschiedene Glycerinkonzentrationen in Wasser angesetzt und mit Hilfe von Aräometern untersucht.

Nach der Analyse von Glycerin-/Wasser-Mischungen wurden Dichtebestimmungen des fertig formulierten Glycerin-KSS mit unterschiedlichen Mengen an Glycerin durchgeführt. Hierfür wurden die Mengen der Additive konstant gelassen, während die Glycerin- und Wasseranteile variiert wurden.

Dichtebestimmung

Jeweils 90 mL Probe wurde in 100 mL-Messzylinder überführt und anschließend für mindestens 1 Stunde bei $20,0 \text{ }^\circ\text{C}$ in den Temperierschrank gestellt. Nach dem Temperieren der Proben wurden Aräometer für den erwarteten Dichtebereich ausgewählt und in die Messflüssigkeiten überführt. Die Dichte konnte direkt von der Skala des Aräometers abgelesen werden.

4.2.4.3 Ergebnisse und Diskussion

Bei der Bestimmung der Dichte von Glycerin-/Wasser-Mischungen wurden die in Abbildung 66 dargestellten Ergebnisse erhalten.

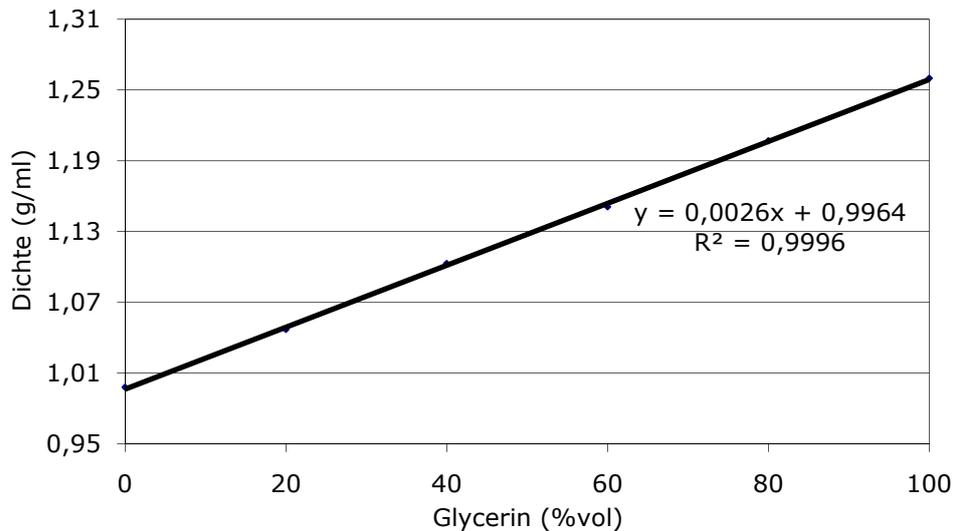


Abbildung 66: Dichte von Glycerin-/Wasser-Mischungen

Anhand der Kalibriergerade in Abbildung 66 zeigte sich eine lineare Abhängigkeit der Dichte vom Glyceringehalt der Glycerin-/Wasser-Mischung. Mit Hilfe der Geradengleichung war es dadurch im Folgenden möglich, unbekannte Glycerinkonzentrationen in Mischungen mit Wasser zu ermitteln.

Da im Glycerin-KSS neben den Hauptbestandteilen Wasser und Glycerin die Additive einen Einfluss auf die Dichte ausüben können, musste für eine möglichst exakte Bestimmung des Glyceringehaltes die Dichte im vollständig additvierten Glycerin-KSS ermittelt werden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 67 grafisch aufgetragen.

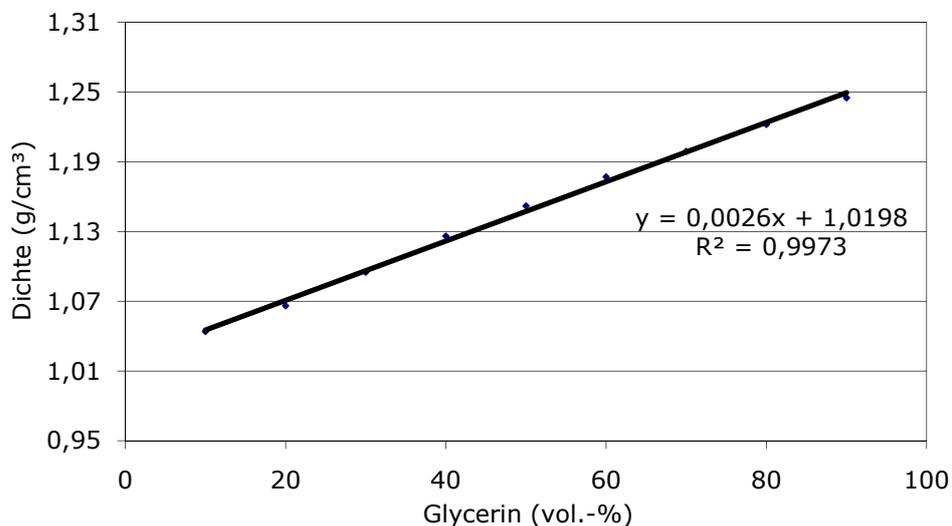


Abbildung 67: Dichte von additvierten Glycerin-/Wasser-Mischungen

Aus Abbildung 67 ist zu erkennen, dass die Dichte des additvierten Kühlschmierstoffs höher war als die reiner Glycerin-/Wasser-Mischungen gleicher Glycerinkonzentration. Infolgedessen wurden abweichende Achsenabschnitte für die Kalibriergeraden erhalten.

Der Korrelationskoeffizient der Glycerin-KSS-Kalibriergerade weicht etwas stärker von der idealen Linearität ab als derjenige der Glycerin-/Wasser-Kalibriergerade. Da diese geringe Abweichung jedoch zur schnellen Abschätzung des Glyceringehaltes im KSS sicher tolerierbar ist, lässt sich anhand der aräometrischen Dichtebestimmung eine praxistaugliche Glycerinbestimmung des Glycerin-KSS vornehmen.

Im Gegensatz zum enzymatischen Glycerinnachweis zeigte die Glycerinquantifizierung über die Dichte durch den Bedarf einer deutlich höheren Probenmenge einen Nachteil. So mussten zur aräometrischen Dichtebestimmung etwa 90 mL Kühlschmierstoff eingesetzt werden. Zur Durchführung der enzymatischen Messmethode wurden lediglich 0,1 mL Probe benötigt.

Kenndaten der Methode

Selektivität:	Der Test ist selektiv bei der Glycerinbestimmung des fertig formulierten Glycerin-KSS. Wird die Additivierung des KSS stark variiert, muss eine neue Kalibriergerade angefertigt werden.
Präzision:	Bei Mehrfachbestimmungen des fertig formulierten Glycerin-KSS wurden Dichteunterschiede von 0,001 g/cm ³ gemessen. Dies entspricht einer Standardabweichung der Glycerinkonzentration von 0,2%.
Verfahrensstandardabweichung:	1,9% Glycerin
Verfahrensvariationskoeffizient:	3,8%
Arbeitsbereich:	10 - 90% Glycerin
Bestimmungsgrenze:	10% Glycerin

4.2.5 Bestimmung von Aminen mittels Ionenchromatographie

4.2.5.1 Grundlagen

Amine sind stickstoffhaltige organische Verbindungen, die je nach Anzahl der dem Stickstoffatom benachbarten Alkyl- oder Arylgruppen in primäre, sekundäre und tertiäre Amine unterteilt werden. Da das Stickstoffatom der Amine ein nichtbindendes Elektronenpaar besitzt, verhalten sich Amine als Lewis-Basen und reagieren in Wasser basisch. [10]



Aufgrund der positiven Ladung des Ammoniumions ist ein Nachweis der Amine in wässriger Lösung mit Hilfe der Ionenchromatographie möglich [11,12].

4.2.5.2 Material und Methoden

Verwendete Chemikalien

2-Amino-2-methyl-1-propanol (AMP), Ethanolamin, Diethanolamin, Dipicolinsäure, alle Fluka, Buchs, Schweiz

Calciumchlorid, Natriumchlorid, beide Merck, Darmstadt

Kaliumbromid, Salpetersäure $\geq 65\%$, beide Carl Roth GmbH, Karlsruhe

Magnesiumsulfat, Riedel-de Haën, Seelze

Triethanolamin, Sigma-Aldrich, Seelze

Methanol, Fisher Scientific, Schwerte

Geräteparameter

Geräteparameter Ionenchromatograph

Messgerät	690 Ion Chromatograph, Metrohm, Filderstadt
Pumpe	IC Pump 697, Metrohm, Filderstadt Flussrate: 0,9 mL/min
Detektor	Leitfähigkeitsdetektor, Modell 641, Metrohm, Filderstadt Messbereich: 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ Arbeitsbereich: 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$
Säule	Metrosep C 4 - 150, 4,0 \times 150 mm, Partikelgröße 5 μm , mit Vorsäule Metrosep C 4 Guard, beide Metrohm, Filderstadt
Säulenthermostat	eingestellt auf 35 ± 1 °C
Eluent	1,7 mmol/L Salpetersäure, 0,7 mmol/L Dipicolinsäure in bidest. Wasser
Injektionsvolumen	20 μL

SPE-Kartuschen	Resprep C 18-Kartuschen, Restek, Bad Homburg Phase: C-18, 500 mg Volumen: 3 mL
----------------	--

Identifizierung der Probenbestandteile

Zum qualitativen Nachweis der im Ionenchromatogramm auftretenden Signale wurden Standardlösungen von Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, 2-Amino-2-methyl-1-propanol (AMP) sowie der in Leitungswasser in größerer Menge vorkommenden Kationen Na^+ , K^+ , Ca^{2+} und Mg^{2+} mit einer Konzentration von jeweils etwa 10 mg/L hergestellt. Die Lösungen wurden im IC-Eluent angesetzt und direkt zur Messung eingesetzt. In den erhaltenen Chromatogrammen konnten anschließend die Retentionszeiten der Signale den einzelnen Substanzen zugeordnet werden.

Zur Beurteilung einer ausreichenden chromatographischen Auflösung der Analyte wurden weiterhin Mischstandards mit einer Konzentration von jeweils 10 mg/L bezogen auf das Kation erstellt und anschließend gemessen.

Quantitative Bestimmung von Triethanolamin und 2-Amino-2-methyl-1-propanol

Von den häufig in wasserlöslichen Kühlschmierstoffen eingesetzten Aminen Triethanolamin und AMP wurden Kalibriergeraden zum quantitativen Nachweis der Substanzen erstellt.

Zur Herstellung der Triethanolamin- und AMP-Stammlösungen wurden jeweils ca. 1 g/L Substanz in bidest. Wasser eingewogen. Hiervon wurden 1:20-Verdünnungen hergestellt, aus denen die zur Kalibrierung im Konzentrationsbereich von 1 - 55 mg/L verwendeten Messlösungen angesetzt wurden.

Das Erstellen aller Verdünnungen erfolgte stets mit IC-Eluent. Somit konnten die Lösungen direkt zur IC-Messung eingesetzt werden.

Analytik wasserlöslicher Kühlschmierstoffe

Klare wasserlösliche Kühlschmierstoffe mit Amingehalten zwischen 0,2 g/L und 10 g/L wurden vor der chromatographischen Analyse mit IC-Eluent 1:200 verdünnt. Es war darauf zu achten, dass die verdünnte Lösung einen sauren pH-Wert aufwies. War dies nicht der Fall, so musste mit verdünnter Salpetersäure leicht angesäuert werden.

Probenvorbereitung für trübe Proben

Trübe Proben wurden vor der chromatographischen Messung mit Hilfe einer Festphasenextraktion aufgearbeitet. Hiefür wurde der Kühlschmierstoff mit IC-Eluent 1:20 verdünnt, sodass der pH-Wert der verdünnten Probe im leicht sauren Bereich lag. War der pH-Wert der Probe nach dem Verdünnen noch basisch, so musste eine erneute Verdünnung des KSS unter leichtem Ansäuern der Probe mit 1 M Salpetersäure vorgenommen werden.

Die SPE-Kartuschen wurden vor der Probenaufgabe mit 5 mL Methanol gewaschen und anschließend mit 5 mL IC-Eluent equilibriert. Nun konnte 1 mL der 1:20 verdünnten Probe aufgegeben werden. Im Anschluss daran wurde die Kartusche mit 5 mL IC-Eluent gespült. Die beiden letzten Fraktionen wurden in einem 10 mL-Messkolben aufgefangen und mit IC-Eluent aufgefüllt. Die so erhaltene klare 1:200-Verdünnung der Probe wurde direkt zur IC-Messung eingesetzt.

Qualitätssicherung

Zur Überprüfung der Methodenreproduzierbarkeit wurde ein Modell-Kühlschmierstoff mit 1,555 g/L AMP, 5,238 g/L Triethanolamin sowie 0,4253 g/L Korrosionsinhibitor und 50,4 g/L Glycerin angesetzt und nach einer 1:200-Verdünnung analysiert.

Die Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen der Methode wurden mit Hilfe der Kalibriergeradenmethode nach W. Funk et al. [13] ermittelt.

4.2.5.3 Ergebnisse und Diskussion

Identifizierung der Probenbestandteile

Die Analyse von Kation-Standardsubstanzen ermöglichte eine qualitative Identifizierung der Substanzen anhand der in Tabelle 9 aufgeführten Retentionszeiten im Ionenchromatogramm.

Tabelle 9: Retentionszeiten von Kationen im Ionenchromatogramm

Ion	Retentionszeit [min]
Na ⁺	5,1
Ethanolamin ⁺	5,8
K ⁺	6,8
Diethanolamin ⁺	7,5
2-Amino-2-methyl-1-propanol ⁺	7,6
Triethanolamin ⁺	9,5
Ca ²⁺	13,9
Mg ²⁺	17,2

Nach der Auswertung von Chromatogrammen eines Mischstandards wurde ermittelt, dass alle Analyte bis auf Diethanolamin⁺ und AMP⁺ basisliniengetreunt analysiert werden konnten. Bei Diethanolamin⁺ und AMP⁺ wurde eine Coelution der Substanzen beobachtet, sodass diese Kationen unter den gegebenen chromatographischen Bedingungen nicht getrennt werden konnten. Demzufolge war eine gleichzeitige Quantifizierung dieser Amine nicht möglich.

Da sekundäre Amine wie Diethanolamin wegen der möglichen Bildung krebserzeugender Nitrosamine nur in Verbindung mit Nitrosamin-Inhibitoren in Kühlschmierstoffen eingesetzt werden dürfen [6], wird üblicherweise auf die Verwendung von Diethanolamin zugunsten primärer oder tertiärer Amine verzichtet. Diethanolamin ist jedoch als Verunreinigung in geringen Anteilen in tertiären Aminen wie Triethanolamin enthalten [6] und gelangt damit auch in Kühlschmierstoffe. Da die vorliegende ionenchromatographische Analysenmethode eine getrennte Quantifizierung von Diethanolamin und Triethanolamin zulässt, kann die Analytik zur Kontrolle der in Kühlschmierstoffen eingesetzten Rohstoffe angewendet werden. Die Überwachung des Diethanolamingehaltes in Kühlschmierstoffen ist damit sichergestellt.

Quantitative Bestimmung von Aminen

Im Bereich von 1 mg/L - 60 mg/L zeigten die Kalibriergeraden von Triethanolamin und AMP lineares Verhalten bezüglich der Signalflächen in den Chromatogrammen und den Konzentrationen der Standardsubstanzen. Dadurch wurde eine Quantifizierung der Amine in diesem Arbeitsbereich ermöglicht.

Über den gesamten Arbeitsbereich wurde weiterhin eine Homogenität der Varianzen ermittelt, welche eine konstante Abweichung der Messwerte von der Kalibriergerade im niedrigen und hohen Konzentrationsbereich anzeigt. Die Verfahrensstandardabweichungen der AMP- und

Triethanolaminbestimmung betragen 0,34 mg/L bzw. 0,14 mg/L, während Verfahrensvariationsskoeffizienten von 1,44% und 0,57% bestimmt wurden.

Durch das Erstellen und Messen einer Kalibrierreihe im niedrigen Konzentrationsbereich der Amine konnten nach [13] die in Tabelle 10 aufgeführten Nachweis-, Erfassungsgrenzen und Bestimmungsgrenzen von AMP und Triethanolamin berechnet werden.

Da die Kontrolle des Diethanolamingehaltes im eingesetzten Triethanolamin für den Gesundheitsschutz bei der Verwendung des Kühlschmierstoffs von Bedeutung ist [6], wurden auch für Diethanolamin die Nachweis-, Erfassungsgrenzen und Bestimmungsgrenze ermittelt.

Tabelle 10: Nachweis-, Erfassungsgrenzen und Bestimmungsgrenzen von Aminen

Substanz	Nachweisgrenze [mg/L]	Erfassungsgrenze [mg/L]	Bestimmungsgrenze [mg/L]
AMP	0,03	0,06	0,31
Triethanolamin	0,06	0,12	0,60
Diethanolamin	0,07	0,15	0,73

Analytik wasserlöslicher Kühlschmierstoffe

Bei der mehrfachen Analyse aminhaltiger Modell-Kühlschmierstoffe ohne vorherige Probenvorbereitung wurden gemittelte Wiederfindungsraten von 102% für AMP und 98% für Triethanolamin bestimmt. Auch nach dem Hinzufügen verschiedener wasserlöslicher Leistungsadditive wurden Wiederfindungsraten um 100% gemessen. Bei der Angabe des Analysenergebnisses war damit die Einbeziehung der Wiederfindungsrate nicht erforderlich.

Trübe Proben konnten mit Hilfe der Festphasenextraktion (SPE) an C18-Material erfolgreich aufgearbeitet werden. Der Nachteil der Probenvorbereitung war jedoch ein signifikanter Anstieg der Verfahrensstandardabweichung im Vergleich zum analytischen Grundverfahren ohne Behandlung der Proben mittels SPE. So wurden nach einer Aufarbeitung mit C18-Festphasenkartuschen Verfahrensstandardabweichungen von 1,23 mg/L bzw. 1,39 mg/L für die Bestimmung von AMP und Triethanolamin erhalten. Der Verfahrensvariationskoeffizient betrug im Falle von AMP 5,19%, bei der Kalibrierung von Triethanolamin 6,13%.

- Präzision** Bei der fünfmaligen Analyse des verdünnten Modell-Kühlschmierstoffs wurden ohne Probenvorbereitung Standardabweichungen von 4 mg/L für AMP und 33 mg/L für Triethanolamin bei Mittelwerten von 1579 mg/L bzw. 5162 mg/L ermittelt.
- Spezifität** Die Methode ist spezifisch für die Analyse von Aminen im positiv geladenen Zustand.
- Selektivität** Die Methode erlaubt den getrennten Nachweis von Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, Ethanolamin und Triethanolamin. Diethanolamin

und AMP können zwar von den zuvor erwähnten Substanzen getrennt werden, jedoch nicht gleichzeitig analysiert werden.

4.2.6 Bestimmung von aromatischen Carbonsäuren mittels HPLC

4.2.6.1 Grundlagen

Aromatische Carbonsäuren können aufgrund ihrer UV-Aktivität leicht mittels Hochleistungsflüssigchromatographie mit anschließender UV-Detektion analysiert werden. Je nach Trennproblem wird häufig eine Umkehrphasenchromatographie der undissoziierten Säure an C18-Phasen durchgeführt. Während der Analyse wird hierbei die Ionisation der Säure mit Hilfe eines wässrigen Puffersystems stark zurückgedrängt, wodurch der Säure stärker hydrophobe Eigenschaften zukommen, die Wechselwirkungen mit der C18-Phase zulassen.

4.2.6.2 Material und Methoden

Verwendete Chemikalien

Natriumacetat $\times 3 \text{ H}_2\text{O}$, Riedel-de Haën, Seelze
Essigsäure, Carl Roth GmbH, Karlsruhe
Arylsulfonaminocarbonsäure, Lubrizol, Hamburg
Methanol, Fisher Scientific, Schwerte

Geräteparameter

Geräteparameter HPLC

Messgerät	Hewlett Packard Series 1050 mit Autosampler und Dioden-Array-Detektor, Hewlett Packard, Agilent Technologies, Waldbronn
Detektionswellenlänge	230 nm
Säule	Zorbax SB C18, 3,0 \times 150 mm, Partikelgröße 3,5 μm , Agilent Technologies, Waldbronn
Eluent	0,05 M Acetatpuffer pH 6 / Methanol : 50 / 50
Elutionstyp	isokratisch
Flussrate	0,5 mL/min
Injektionsvolumen	5 μL

SPE-Kartuschen	Resprep SAX-Kartuschen, Restek, Bad Homburg
Phase:	SAX (strong anion exchange), 500 mg
Volumen:	3 mL

Identifizierung des Analyten

10 mg Arylsulfonaminocarbonsäure wurden in 100 mL HPLC-Eluent gelöst und nach einer Membranfiltration mittels HPLC analysiert. Mit Hilfe des Dioden-Array-Detektors konnte das UV/Vis-Spektrum zu jedem Zeitpunkt der chromatographischen Trennung aufgezeichnet und das Absorptionsmaximum des Analyten bestimmt werden.

Quantitative Bestimmung

Zum quantitativen Nachweis der aromatischen Carbonsäure wurden Kalibrierlösungen im Konzentrationsbereich von 0,5 - 100 mg/L erstellt, indem 0,5 g des Analyten in 100 mL HPLC-Eluent gelöst und anschließend 1:50 verdünnt wurden. Aus der erhaltenen Lösung mit einer Konzentration von 100 mg/L wurden die übrigen Kalibrierstandards hergestellt und direkt mittels HPLC analysiert. Alle Verdünnungen wurden mit HPLC-Eluent angesetzt.

Analytik wasserlöslicher Kühlschmierstoffe

Wasserlösliche Kühlschmierstoffe ohne Trübung konnten nach einer 1:100-Verdünnung mit HPLC-Eluent membranfiltriert und anschließend direkt zur HPLC-Bestimmung eingesetzt werden.

Probenvorbereitung für trübe Proben

Die Isolierung von Carbonsäuren aus der Probenmatrix erfolgte durch eine Festphasenextraktion mit einem starken Anionenaustauscher (SAX - strong anion exchange).

Nach dem Konditionieren des Austauschers mit 5 mL Methanol wurde das Chlorid-Gegenion des Austauschers durch Spülen mit 10 mL eines 1 M Acetatpuffers pH 6 gegen Acetat ausgetauscht. Daraufhin wurde das Austauschermaterial mit 5 mL eines 10 mM Acetatpuffers pH 6 equilibriert. Vor der anschließenden Probenaufgabe wurde der Kühlschmierstoff 1:10 verdünnt. Es war darauf zu achten, dass die zur Festphasenextraktion eingesetzte Probe einen basischen pH-Wert aufwies. Nach der Aufgabe von 5 mL verdünntem Kühlschmierstoff wurden die Kartuschen mit 6 mL Wasser gewaschen und leicht trocken gesaugt. Die Elution des Analyten konnte mit 4 mL eines Gemisches aus 2 M Acetatpuffer pH 6 und Methanol im Verhältnis 50 / 50 erfolgen. Nach dem Auffüllen des Eluats auf 5 mL wurde die Lösung mit HPLC-Eluent 1:10 verdünnt und zur chromatographischen Bestimmung eingesetzt.

Qualitätssicherung

Zur Ermittlung der Methodenreproduzierbarkeit und Wiederfindungsrate wurde ein Modell-Kühlschmierstoff mit 7,46 g/L Arylsulfonaminocarbonsäure, Glycerin, Wasser sowie unterschiedlichen Mengen an Aminen angesetzt und ohne bzw. nach einer Probenvorbereitung mehrmals aufgearbeitet, 1:100 verdünnt und analysiert.

Dem Modell-Kühlschmierstoff wurden in weiteren Versuchen verschiedene Leistungsadditive zugesetzt, um eine Beeinflussung der Analytik durch zusätzliche Additive zu untersuchen.

4.2.6.3 Ergebnisse und Diskussion

Quantitative Bestimmung

Die Arylsulfonaminocarbonsäure eluierte bei einer Retentionszeit von 2,6 min und zeigte ein Absorptionsmaximum von 230 nm. Nach der Messung der Kalibrierlösungen wurde im Konzentrationsbereich zwischen 5 mg/L und 100 mg/L eine Linearität der Messwerte zu den eingesetzten Konzentrationsstufen festgestellt. Der Arbeitsbereich von 5 mg/L bis 100 mg/L wies darüber hinaus eine Homogenität der Varianzen auf, sodass eine Bestimmung des Analyten im niedrigen und hohen Konzentrationsbereich mit einer konstanten Unpräzision der Messwerte erfolgte.

Bei der Ermittlung der Methodenkenndaten nach [13] wurden eine Verfahrensstandardabweichung von 0,53 mg/L und ein Verfahrensvariationskoeffizient von 1,22% bestimmt. Als Nachweisgrenze für die Analyse der Arylsulfonaminocarbonsäure wurde eine Konzentration von 0,5 mg/L ermittelt, die Erfassungs- und Bestimmungsgrenze befanden sich bei 1,5 mg/L bzw. 5 mg/L.

Analyse wasserlöslicher Kühlschmierstoffe

Die mehrfache Analyse 1:100 verdünnter wasserlöslicher Modell-Kühlschmierstoffe ergab Wiederfindungsraten des Analyten zwischen 98% und 102%. Ohne Probenvorbereitung mittels Festphasenextraktion erforderte die Angabe des Ergebnisses somit keine Berücksichtigung der Wiederfindungsrate.

Probenvorbereitung

Trübe oder feststoffhaltige Proben wurden mit Hilfe von SAX-Festphasenkartuschen aufgearbeitet. Nach der Festphasenextraktion und der chromatographischen Trennung mehrerer Modell-Kühlschmierstoffe wurde eine gemittelte Wiederfindungsrate von 97% bestimmt. Der Verlust des Analyten durch die Probenvorbereitung konnte demnach als tolerabel angesehen werden, wodurch die Wiederfindungsrate bei der Angabe des Analysenergebnisses nicht einbezogen werden musste. Ein Hinzufügen verschiedener Leistungsadditive zum Modell-Kühlschmierstoff verursachte keine Auswirkungen bei der Bestimmung des Analyten.

Weiterhin konnten nach der Probenvorbereitung keine signifikanten Verschlechterungen der Verfahrensstandardabweichung und des Verfahrensvariationskoeffizienten im Vergleich zum analytischen Grundverfahren festgestellt werden.

Präzision	Bei der Analyse fünf gleicher Proben wurde bei einem Mittelwert der Arylsulfonaminocarbonsäure von 7,46 g/L eine Standardabweichung von 0,06 g/L ermittelt.
Spezifität	Die Methode ist spezifisch für die Analyse von Arylsulfonaminocarbonsäuren in wasserlöslichen Kühlschmierstoffen.

Selektivität Störungen der Bestimmung durch weitere in wasserlöslichen Kühlschmierstoffen vorkommende Substanzen wurden nicht beobachtet.

4.3 Bestimmung volatiler Verbindungen in wässrigen Kühlschmierstoffen und in der Luft am Arbeitsplatz

4.3.1 Zusammenfassung

Es wurden zwei Methoden für den Nachweis flüchtiger Aldehyde und Ketone aus Glycerin-basierten Kühlschmierstoffen entwickelt und auf die Analyse der Raumluft an der Schleifmaschine sowie flüssiger Kühlschmierstoff-Gebrauchtproben angewendet. Die Luftprobenahme mittels DNPH-Absorberkartuschen hat es ermöglicht, gasförmige Carbonylverbindungen aus dem Innenraum der Schleifmaschine und im Arbeitsbereich des Maschinenpersonals zu sammeln und anschließend im Labor zu analysieren. Mit Hilfe der Festphasenmikroextraktion konnten auch flüssige Kühlschmierstoffe untersucht werden. Beide Methoden wiesen ausreichend niedrige Bestimmungsgrenzen auf.

Durch die Anwendung der Methoden wurde anhand von Schleifversuchen mit dem unadditivierten Glycerinfluid ermittelt, dass Glycerin während des Schleifens nicht zu nachweisbaren Mengen flüchtiger Carbonylverbindungen zersetzt wird.

Bei der Analyse flüssiger Gebrauchtpuben des fertig formulierten Glycerin-KSS (vollständig mit Leistungsadditiven additiviert) wurden selbst unter „worst-case-Bedingungen“ keine flüchtigen Aldehyde und Ketone im Kühlschmierstoff nachgewiesen. Sehr geringe und als nicht toxisch zu bewertende Acetonkonzentrationen wurden in der Luft im Arbeitsbereich vor der Schleifmaschine bestimmt, wobei das Aceton auch aus anderen Quellen stammen konnte. Der Arbeitsplatzgrenzwert (AGW) für Aceton (1200 mg/m^3 [14], Stand: 06/2010) wurde um nahezu den Faktor 100.000 unterschritten. Es ist deshalb davon auszugehen, dass beim Schleifen mit dem Glycerin-basierten Kühlschmierstoff keine flüchtigen Carbonylverbindungen in toxischen Mengen emittiert werden.

Neben der analytischen Kontrolle von Carbonylverbindungen wurden ferner Screening-Analysen mit unterschiedlichen Adsorbentien durchgeführt. Dadurch war es möglich, die Emission weiterer toxischer Substanzen während des Betriebs der Schleifmaschine mit dem Glycerin-KSS zu überwachen. Die Verwendung von SPME-Passivprobenehmern, Aktivkohle- und XAD-7-Adsorbentien ermöglichte den qualitativen Nachweis sowohl polarer als auch unpolarer volatiler organischer Substanzen in der Raumluft. Nach der Durchführung von Luftprobenahmen an der Schleifmaschine wurden jedoch keine Emissionen organischer Verbindungen aus dem fertig formulierten Glycerin-KSS nachgewiesen. Festgestellt wurde demgegenüber eine Belastung der Raumluft mit unpolaren hoch siedenden organischen Verbindungen, welche aus der Verwendung von herkömmlichen ölbasierten Kühlschmierstoffen herrühren könnte.

4.3.2 Einleitung

Entscheidend für den Gesundheitsschutz des Maschinenpersonals beim industriellen Einsatz von Kühlschmierstoffen ist die Kontrolle und Charakterisierung von toxischen Substanzen, die aus dem Kühlschmierstoff gebildet werden könnten. Bei der Entwicklung des Glycerin-basierten KSS war es deshalb von Bedeutung, die Bildung toxischer Zersetzungs- und Reaktionsprodukte auch bei langfristigem Gebrauch des KSS ausschließen zu können.

Da während des Einsatzes des KSS beim Schleifen von Metall an der Kontaktzone zwischen Schleifscheibe und Werkstück hohe Temperaturen entstehen, bestand der Verdacht, dass sich ein Teil des Glycerin-basierten KSS thermisch zersetzen könnte, wobei Zersetzungsprodukte des Glycerins wie Acetaldehyd oder Acrolein entstehen könnten.

Aus Studien über die Pyrolyse von reinem Glycerin ist bekannt, dass sich Glycerin bei der Einwirkung von Temperaturen ≥ 350 °C in Gegenwart von katalytisch wirksamen Salzen u. a. zu Acrolein zersetzt. Abhängig von der Reaktionstemperatur und der Anwesenheit von Katalysatoren können weitere Pyrolyseprodukte wie z. B. Acetaldehyd, Formaldehyd und Propanal entstehen [15].

Die o. g. Substanzen lassen sich der Stoffgruppe der Aldehyde zuordnen, deren Vertreter mit niedrigem Molekulargewicht durch Flüchtigkeit und Toxizität gegenüber dem Menschen gekennzeichnet sind. Sie sind allgegenwärtige Produkte der Verbrennung, des Fotoabbaus von gelösten organischen Stoffen und biologischen Oxidationen.

Neben Aldehyden und Ketonen kann eine Vielzahl weiterer organischer Verbindungen aus Kühlschmierstoffen in die Raumluft emittiert werden. Für den Arbeitsschutz des Maschinenpersonals ist dadurch die Durchführung von Screening-Analysen zum qualitativen Nachweis toxischer polarer und unpolarer chemischer Verbindungen erforderlich.

4.3.3 Quantifizierung von Carbonylverbindungen in der Raumluft

4.3.3.1 Grundlagen

Bei der Konzentrationsbestimmung von Aldehyden und Ketonen aus der Abluft der Schleifmaschine wurden Absorbentien verwendet, mit deren Hilfe die Analyte angereichert und im Labor analysiert werden konnten. Die Versuchsdurchführung erfolgte in Anlehnung an die Norm DIN ISO 16000-3 [16].

Der Nachweis der Carbonylverbindungen gliederte sich in die drei folgenden Versuchsteile:

- a) Sammeln der gasförmigen Analyte mit Hilfe von Kartuschen, deren Füllung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin (DNPH) belegt war, welches mit Aldehyden und auch Ketonen zu den entsprechenden Hydrazonen reagierte (Abbildung 68).

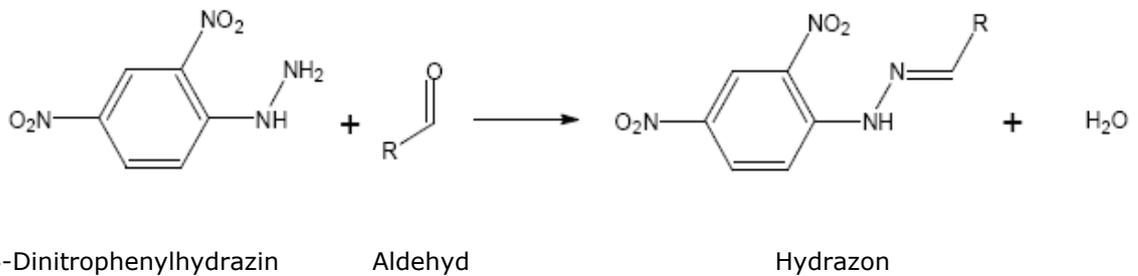


Abbildung 68: Derivatisierungsreaktion von Aldehyden mit DNPH

- b) Die entstandenen Hydrazone wurden im Labor mit Acetonitril von den Kartuschen eluiert und zur Messung mittels HPLC vorbereitet.
- c) Mit Hilfe der HPLC wurden die aufgearbeiteten Substanzen getrennt sowie anschließend detektiert und quantifiziert.

4.3.3.2 Material und Methoden

Verwendete Chemikalien

Carbonyl-DNPH-Mix 1, Supelco, Bellafonte, PA, USA

Acetonitril, Sigma-Aldrich, Seelze

Geräteparameter

Anreicherung von Carbonylverbindungen mit DNPH-Absorbem

DNPH-Sammelkartuschen	Sep-Pak [®] DNPH-Silica Cartridges Plus-Short Body (360 mg), Waters, Milford, MA, USA
Pumpe	Desaga GS 312, Sarstedt AG & Co, Nümbrecht
Ansaugrate	1 L/min

HPLC-Bestimmung DNPH-derivatisierter Aldehyde und Ketone

Messgerät	HPLC Series 1100 mit Autosampler und Dioden-Array-Detektor, Hewlett Packard, Agilent Technologies, Waldbronn								
Detektionswellenlänge	360 nm								
Säule	OmniSpher C18, 4,6 × 250 mm, Partikelgröße 5 µm, Varian, Santa Clara, CA, USA								
Eluent	Eluent A: Acetonitril / Wasser : 60 / 40 Eluent B: Acetonitril								
Gradient	<table><thead><tr><th>Zeit [min]</th><th>B [%]</th></tr></thead><tbody><tr><td>0</td><td>0</td></tr><tr><td>5</td><td>0</td></tr><tr><td>20</td><td>100</td></tr></tbody></table>	Zeit [min]	B [%]	0	0	5	0	20	100
Zeit [min]	B [%]								
0	0								
5	0								
20	100								
Flussrate	2 mL/min								
Injektionsvolumen	10 µL								

Probenahme - Schleifversuche in Abwesenheit von Leistungsadditiven

Die DNPH-Kartuschen waren während der Probenahme mit einer Pumpe verbunden, mit deren Hilfe Luft aus dem Innenraum der Schleifmaschine gesaugt und durch die Kartuschen geleitet wurde. In mehreren Versuchen wurden an verschiedenen Positionen in und vor der Schleifmaschine Proben genommen. So wurden auch Luftprobenahmen in direkter Nähe zur Schleifscheibe durchgeführt, um Zersetzungsprodukte des Glycerins nahe des Entstehungsortes abfangen zu können. Die Probenahmevolumina betragen 20 und 40 Liter bei Probenahmen aus dem Innenraum der Maschine in kurzer Entfernung zur Schleifscheibe sowie 40 Liter bei einer Probenahme in größerer Distanz zur Schleifscheibe. Weitere 40 Liter Probevolumen wurden vor der Schleifmaschine in Kopfhöhe des Maschinenpersonals gesammelt und untersucht. Abbildung 69 zeigt die Probenahme vor der Schleifmaschine.



Abbildung 69: Luftprobenahme vor der Schleifmaschine

Der verwendete Kühlschmierstoff wies einen Glycingehalt von 70%v/v auf, wobei der Glycerin-/Wasser-Mischung lediglich Korrosionsschutzadditive zugesetzt wurden, deren Zumischung für den Schutz der Maschine unerlässlich war.

Um den Kontakt der DNPH-Kartuschen mit Feuchtigkeit zu vermeiden, wurde eine mit Blaugel gefüllte Waschflasche vor den DNPH-Kartuschen so installiert, dass angesaugte Luft vor dem Passieren der Kartuschen entwässert wurde. Während der Versuche war die Luftabsaugung der Schleifmaschine ständig abgeschaltet, so dass unter „worst-case-Bedingungen“ gearbeitet wurde und sich flüchtige Substanzen im Innenraum der Maschine hätten anreichern können. Es wurden jeweils zwei Kartuschen für die Probenahme verwendet, eine als Sammel-, eine weitere als Kontrollphase. Nach den Probenahmen wurden die Kartuschen luftdicht verschlossen und anschließend zeitnah analysiert.

Probenahme - Schleifversuche mit dem vollständig additivierten Glycerin-KSS

Zum Nachweis flüchtiger Carbonylverbindungen wurde über vier Tage für jeweils mindestens vier Stunden mit dem fertig formulierten Glycerin-KSS geschliffen. Währenddessen wurden Probenahmen an verschiedenen Positionen vor und hinter der Schleifmaschine Studer S 120 durchgeführt. Zum Sammeln der Carbonylverbindungen waren die DNPH-Kartuschen jeweils in Kopfhöhe des Maschinenpersonals in 1,75 m Höhe mit einem Stativ befestigt. Abbildung 70 zeigt die Luftprobenahmen neben der Bedienkonsole der Schleifmaschine bzw. vor der Tür zum Innenraum der Maschine. Es wurden damit Positionen gewählt, an denen sich das Maschinenpersonal zum Bedienen der Werkzeugmaschine bevorzugt aufhält. Die roten Pfeile in Abbildung 70 bis Abbildung 72 deuten auf die DNPH-Kartuschen zu Sammeln der Carbonylverbindungen, die grünen und gelben Pfeile geben die Positionen der Aktivkohle- und XAD-7-Adsorberröhrchen (siehe hierfür Abschnitt 4.3.6 und 4.3.7) an.



Abbildung 70: Luftprobenahmen neben der Bedienkonsole und vor der Tür der Studer S 120

Legende

-  Position der DNPH-Kartuschen
-  Position der XAD-7-Probenehmer
-  Position der Aktivkohle-Adsorberröhrchen

Weiterhin erfolgte eine Probenahme hinter der Schleifmaschine (siehe Abbildung 71). Substanzen, die mit der Luftabsaugung aus dem Innenraum der Maschine entfernt wurden, konnten dadurch erfasst werden.



Abbildung 71: Luftprobenahme hinter der Studer S 120

Zur Aufnahme des Blindwertes wurde mit dem Glycerin-KSS während sowie mindestens 15 Stunden vor der Probenahme nicht gearbeitet. Dadurch war es möglich, die Emissionen der weiteren Werkzeugmaschinen im Technikum zu analysieren und fehlerhafte Befunde bei der Beurteilung des Glycerin-KSS zu vermeiden. Abbildung 72 zeigt die Messung des Hallenblindwertes vor der Studer S 120.

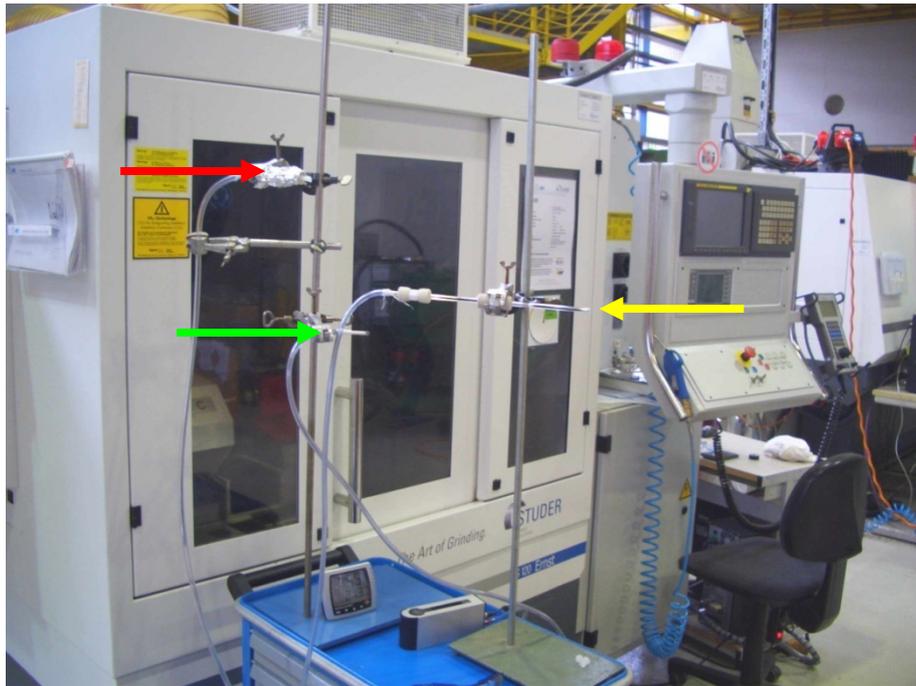


Abbildung 72: Luftprobenahme des Blindwertes

Zur Anreicherung der Carbonylverbindungen wurden durch jeweils zwei als Sammel- und Kontrollphase verbundene DNPH-Kartuschen 200 NL Luft gesaugt. Die Probenahme erfolgte unter normalen Arbeitsbedingungen, sodass die Luftabsaugung der Schleifmaschine in Betrieb war und sich das Personal zur Durchführung der Schleifversuche vor der Maschine aufhielt. Beim Versuchsaufbau wurde auf die Verwendung von Waschflaschen zum Trocknen der Luft vor dem Kontakt mit dem Absorber verzichtet.

Nach der Probenahme wurden die Kartuschen luftdicht verschlossen, bei 4 °C gelagert und spätestens nach drei Tagen aufgearbeitet und gemessen.

Aufarbeitung

Die beaufschlagten Kartuschen wurden im Labor mit 5 mL Acetonitril eluiert. Anschließend wurden die Eluate mit Hilfe der HPLC analysiert. Als Probenleerwert wurde eine unbenutzte DNPH-Kartusche auf die gleiche Weise wie die Proben aufgearbeitet.

Quantitative Bestimmung

Zur quantitativen Auswertung wurde die Methode der externen Kalibrierung verwendet, indem ein Mischstandard mit den in Tabelle 11 aufgeführten derivatisierten Carbonylverbindungen mit Acetonitril verdünnt wurde.

Tabelle 11: Zusammensetzung des Carbonyl-DNPH-Mischstandards

Verbindung	Konzentration [mg/L]	
	DNPH-Derivat	Carbonyl
Formaldehyd-2,4-DNPH	280	40
Acetaldehyd-2,4-DNPH	102	20
Acrolein-2,4-DNPH	84	20
Aceton-2,4-DNPH	82	20
Propionaldehyd-2,4-DNPH	82	20
Crotonaldehyd-2,4-DNPH	72	20
Methacrolein-2,4-DNPH	72	20
2-Butanon-2,4-DNPH	70	20
Butyraldehyd-2,4-DNPH	70	20
Benzaldehyd-2,4-DNPH	54	20
Valeraldehyd-2,4-DNPH	62	20
p-Tolualdehyd-2,4-DNPH	50	20
Hexaldehyd-2,4-DNPH	56	20

Die Kalibrierreihe des Formaldehyds umfasste folgende Konzentrationen: 0,4 mg/L, 0,8 mg/L, 1,2 mg/L, 1,6 mg/L, 2,0 mg/L (bezogen auf underivatisiertes Formaldehyd).

Die Konzentrationen für die weiteren in Tabelle 11 aufgeführten Aldehyde und Ketone waren folgende: 0,2 mg/L, 0,4 mg/L, 0,6 mg/L, 0,8 mg/L, 1,0 mg/L (bezogen auf die underivatisierte Carbonylverbindung).

Die verdünnten Standardlösungen wurden mittels HPLC analysiert.

4.3.3.3 Ergebnisse und Diskussion

Mit Hilfe der Hochleistungsflüssigchromatographie wurde ein getrennter Nachweis der in Tabelle 11 aufgeführten Carbonyl-DNPH-Verbindungen ermöglicht.

Acrolein-2,4-DNPH und Aceton-2,4-DNPH konnten nicht basisliniengetrennt werden. Eine Zuordnung der Substanzen ermöglichte jedoch die Verwendung ihrer UV-Spektren. So zeigt das Spektrum des Aceton-2,4-DNPH zwei ausgeprägte Absorptionsmaxima bei Wellenlängen von 228 nm und 364 nm, während Acrolein-2,4-DNPH nur ein ausgeprägtes Absorptionsmaximum bei 371 nm besitzt.

Abbildung 73 zeigt beispielhaft das Chromatogramm des Mischstandards mit einer Konzentration von 1,0 mg/L (im Falle von Formaldehyd 2,0 mg/L) bezogen auf die underivatisierte Carbonylverbindung.

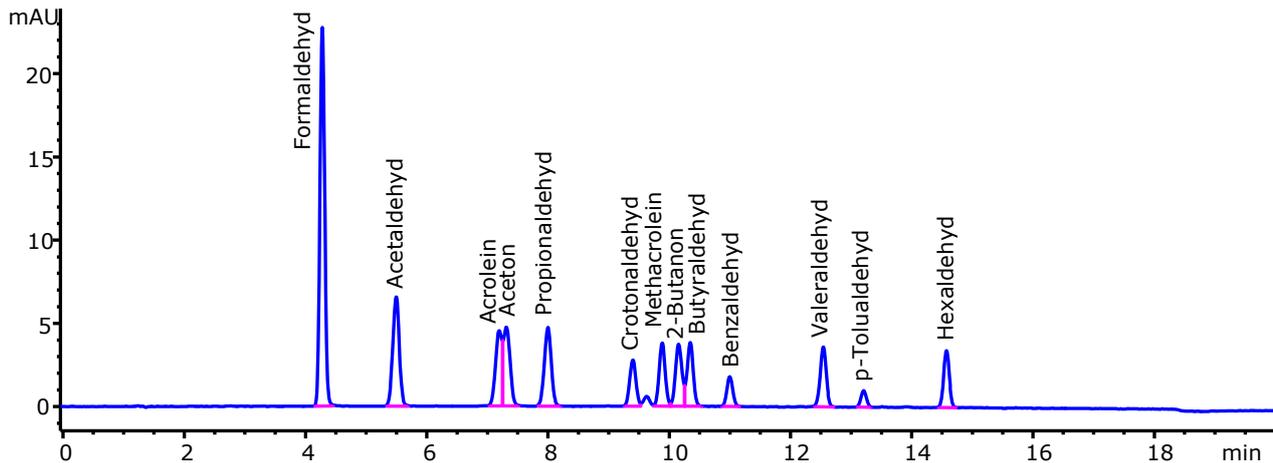


Abbildung 73: Chromatogramm des Mischstandards mit Carbonylkonzentrationen von jeweils 1,0 mg/L (Formaldehyd = 2,0 mg/L)

Für die in Tabelle 11 aufgeführten DNPH-derivatisierten Carbonylverbindungen wurde ein linearer Zusammenhang zwischen der Konzentration und der Signalfläche im HPLC-Chromatogramm festgestellt. Damit konnten für alle Substanzen außer Formaldehyd Kalibriergeraden im Konzentrationsbereich von 0,2 - 1,0 mg/L bezogen auf die underivatisierte Carbonylverbindung erstellt werden. Die Formaldehyd-Kalibriergerade umfasste Aldehydkonzentrationen zwischen 0,4 und 2,0 mg/L. Das Vorhandensein anderer, nicht im Mischstandard enthaltener Aldehyde und Ketone, wäre durch weitere Signale im Chromatogramm angezeigt worden.

Schleifversuche in Abwesenheit von Leistungsadditiven

Nach Durchführung von fünf Luftprobenahmen während verschiedener Schleifversuche an der Studer S 120 Produktionsschleifmaschine konnte kein Auftreten flüchtiger Carbonylverbindungen festgestellt werden. Die Hauptabbauprodukte der thermischen Zersetzung von Glycerin (Acrolein, Acetaldehyd und Formaldehyd) konnten sowohl in als auch vor der Schleifmaschine nicht nachgewiesen werden. In Abbildung 74 ist beispielhaft das Chromatogramm einer Realprobe aus dem Innenraum der Schleifmaschine (Probenahmevolumen = 40 L) dargestellt.

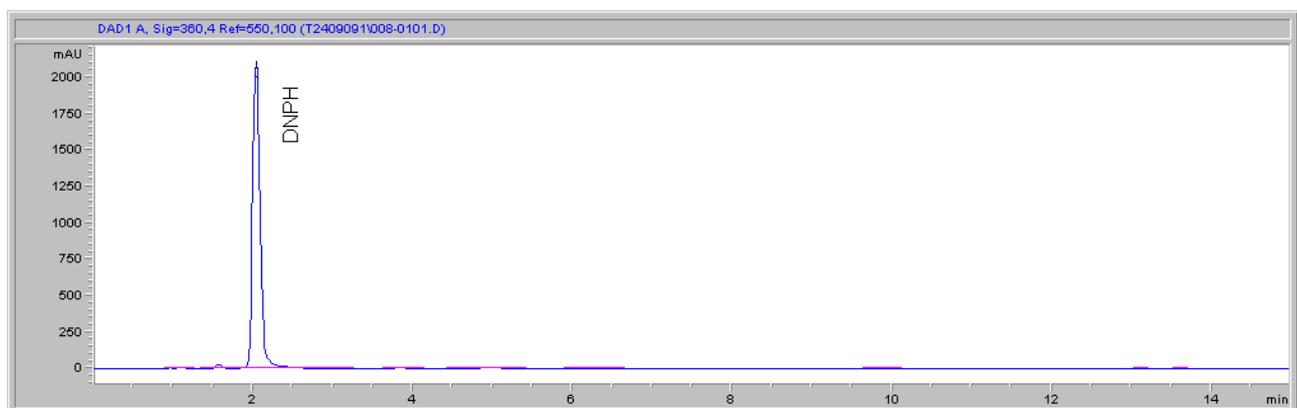


Abbildung 74: HPLC-Chromatogramm einer Realprobe aus dem Innenraum der Schleifmaschine

Schleifversuche mit dem vollständig additivierten Glycerin-KSS

Bei der Emissionsmessung des vollständig additivierten Glycerin-KSS wurden die in Tabelle 12 angegebenen Acetongehalte ermittelt. Das Auftreten weiterer Aldehyde und Ketone wurde nicht nachgewiesen.

Tabelle 12: Ermittelte Acetongehalte bei der Emissionsmessung des Glycerin-KSS

Ort der Probenahme	Aceton [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
Bedienkonsole	17
Maschinentür	8
Rückseite der Maschine	< 5
Blindwert	< 5

Die Analyse der Arbeitsplatzluft zeigt, dass das Maschinenpersonal beim Schleifen mit dem fertig formulierten Glycerin-KSS keinen toxischen Belastungen durch das Inhalieren flüchtiger Aldehyde und Ketone ausgesetzt ist. Im Arbeitsbereich vor der Schleifmaschine wurden Acetongehalte von lediglich 17 bzw. 8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ nachgewiesen. Damit wurde der Arbeitsplatzgrenzwert von 1200 mg/m^3 [14] (Stand: 06/2010) um nahezu den Faktor 100.000 unterschritten.

4.3.3.4 Qualitätssicherung

Zur Überprüfung der praktischen Eignung und zur Ermittlung der Verfahrenskenndaten der Methode wurde eine Simulation der Luftprobenahmen im Labor durchgeführt. Dabei wurde der Glycerin-KSS mit unterschiedlichen Konzentrationen eines Mischstandards mit den in Tabelle 13 aufgeführten Substanzen dotiert und in eine Flasche mit Sprühaufsatz überführt. Anschließend wurde der dotierte Glycerin-KSS in ein großes Glasgefäß vernebelt, aus dessen Innenraum gleichzeitig Luft durch die DNPH-Kartuschen gesaugt wurde. Mit Hilfe des Sprühaufsatzes konnte somit eine feuchte Atmosphäre in einem abgegrenzten Raum erzeugt werden, die dem Nebel im Innenraum der arbeitenden Schleifmaschine ähnlich ist. Zwischen der Probenahmepumpe und den DNPH-Kartuschen wurde eine Waschflasche installiert, um die DNPH-Kartuschen vor Feuchtigkeit zu schützen. Das Probenahmenvolumen betrug 30 Liter bei einer Saugleistung der Pumpe von 1 L/min. Nach der Probenahme wurden die Kartuschen mit 5 mL Acetonitril eluiert und die Eluate mittels HPLC analysiert.

Zur Bestimmung der Verfahrenskenndaten wurde der Versuch mit unterschiedlich stark dotierten Kühlschmierstoffen wiederholt durchgeführt. Ein Auftreten von Acrolein und Aceton wurde ab einer Nachweisgrenze (die Konzentration, die ein Signal/Rauschverhältnis von 3 : 1 liefert) von 0,033 mg/m^3 festgestellt. Für weitere Carbonylverbindungen lag die Nachweisgrenze bei 0,066 mg/m^3 . Umgerechnet auf ein Probenahmenvolumen von 200 L, welches für die Emissionsmessung des fertig formulierten Glycerin-KSS verwendet wurde, ergeben sich Nachweisgrenzen von 0,005 mg/m^3 für die Bestimmung von Acrolein und Aceton sowie

0,010 mg/m³ für die Analyse der weiteren Aldehyde und Ketone. Somit konnten Acrolein (Arbeitsplatzgrenzwert: 0,2 mg/m³ [14]) und die weiteren in Tabelle 13 aufgeführten Substanzen empfindlich genug nachgewiesen werden.

Kenndaten der Methode

Robustheit	Kartuschenkapazität max. 75 µg Carbonylverbindungen
Nachweisgrenzen	0,005 mg/m ³ (Acrolein, Aceton), 0,010 mg/m ³ (Formaldehyd, Acetaldehyd, Crotonaldehyd, Methacrolein, Butyraldehyd, Valeraldehyd, p-Tolualdehyd, Capronaldehyd, 2-Butanon) bei einem Probenahmenvolumen von 200 L
Linearität	bei allen Komponenten $r^2 > 0.96$ (n=5)
Präzision der Messung	3% (mittlere RSD von 5 Doppelbestimmungen)
Selektivität	Die in Tabelle 11 aufgeführten Substanzen können getrennt voneinander nachgewiesen werden. Störungen durch andere Verbindungen wurden nicht beobachtet.
Spezifität	Es werden alle flüchtigen Carbonylverbindungen erfasst.

Anhand der folgenden Tabelle wurden die gültigen Arbeitsplatzgrenzwerte [14] (Stand: 06/2010) mit den ermittelten Nachweisgrenzen verglichen:

Tabelle 13: Nachweisgrenzen und AGW der untersuchten Substanzen

Analyt	Nachweisgrenze [mg/m ³]	AGW [mg/m ³]	Bemerkungen [17]
Acrolein	0,005	0,2	H
Formaldehyd	0,010	-	S, K3
Acetaldehyd	0,010	91	K3
Aceton	0,005	1200	
Methacrolein	0,010	-	
Crotonaldehyd	0,010	-	M3, H
Butyraldehyd	0,010	64	
Valeraldehyd	0,010	-	
Capronaldehyd	0,010	-	
p-Tolualdehyd	0,010	-	
2-Butanon	0,010	600	H

Legende:

AGW	Arbeitsplatzgrenzwert
S	sensibilisierende Wirkung
K	krebserzeugende Wirkung (mit Stufe angegeben)
H	hautresorptiver Stoff
M	erbgutverändernde Wirkung (mit Stufe angegeben)

Aus Tabelle 13 ist ersichtlich, dass alle untersuchten Substanzen empfindlich und mit ausreichend niedrigen Nachweisgrenzen analysiert werden konnten.

4.3.4 Bestimmung von Carbonylverbindungen in flüssigen Proben

4.3.4.1 Grundlagen

Die analytische Bestimmung von Carbonylverbindungen wurde in vielen neueren Publikationen mit Hilfe der Festphasenmikroextraktion (solid-phase microextraction, SPME) durchgeführt [18,19,20,21,22,23]. Bei diesem Mitte der 90er Jahre entwickelten Verfahren werden die Analyte mit einer speziell beschichteten Faser reproduzierbar aus der Probe extrahiert und anschließend mit der Faser in den Injektor eines Gaschromatographen überführt. Hierdurch wird eine gaschromatographische Bestimmung der angereicherten Analyte ermöglicht. Bei der Headspace-SPME beruht die Extraktion volatiler Verbindungen auf einer Gleichgewichtseinstellung zwischen dem Gasraum oberhalb der Probe und einer polymeren stationären Phase. Diese ist auf eine 1 cm lange Glasfaser aufgebracht, die sich im Inneren einer modifizierten Spritze für die Gaschromatographie befindet (siehe Abbildung 75) [24]. Zur Extraktion der Analyte wird die Faser in den Gasraum des mit einem Septum verschlossenen Probengefäßes eingebracht und nach erfolgter Gleichgewichtseinstellung zur Analytik in den Injektor des Gaschromatographen überführt.

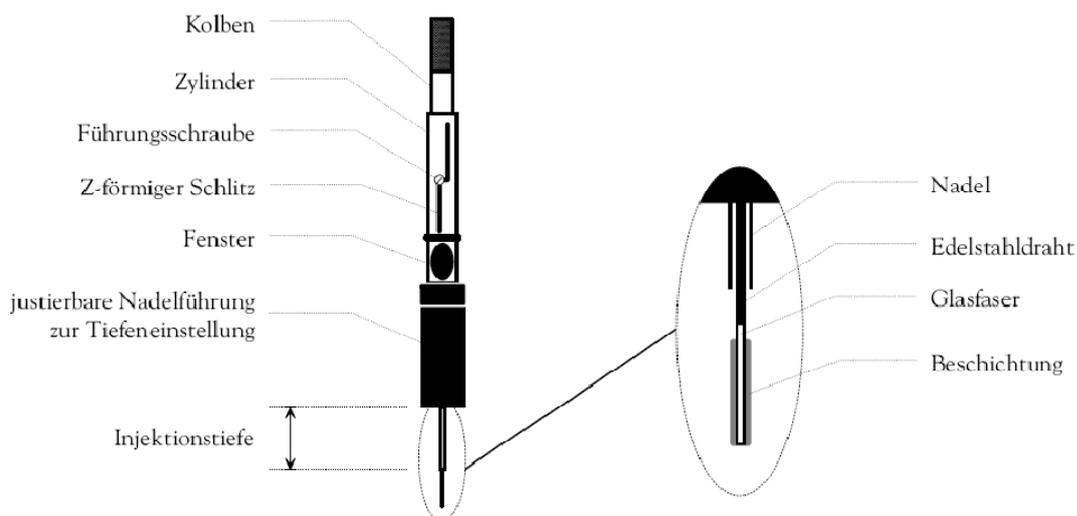


Abbildung 75: Aufbau einer kommerziell erhältlichen SPME-Extraktionseinheit für die manuelle Extraktion

4.3.4.2 Material und Methoden

Verwendete Chemikalien

Acetaldehyd, 2-Butanon, Butyraldehyd, Capronaldehyd, Crotonaldehyd, Formaldehyd, Methacrolein, Valeraldehyd, alle Fluka, Buchs, Schweiz
p-Tolualdehyd, Sigma-Aldrich, Seelze
Acrolein, Cerilliant Corporation, Round Rock, Texas, USA

Geräteparameter

Headspace-SPME

Faserbeschichtung	50/30 µm DVB/Carboxen/PDMS ¹⁴
Probevolumen	10 mL
Equilibrierungszeit	30 min
Extraktion der Probe	5 min bei 40 °C
Desorption	bei 260 °C

Analyse der SPME-Faser mittels GC/MS

Messgerät	6890 Series GC System, Agilent, Böblingen
Detektor	5973 Network Mass Selective Detector, Agilent, Böblingen
Injektortemperatur	260 °C
Injektionsmodus	Splitless
Trennsäule	DB 1301 (60 m, 0,32 mm I.D., 1 µm Filmdicke), J & W Scientific, Agilent, Böblingen
Trärgas	Helium, 1 mL/min
Temperaturprogramm	40 °C für 5 min, mit 3 °C/min auf 160 °C heizen und 2 min halten, mit 20 °C/min auf 220 °C heizen und 10 min halten
Messmodus	EI: 70 eV Full-Scan-Mode: Massenbereich 40 - 300 u

Quantifizierung flüchtiger Carbonylverbindungen in Glycerin-/Wasser-Mischungen

Für die manuelle Festphasenmikroextraktion wurde ein Heizblock, der mit einem Ölbad erhitzt wird, als Temperiereinheit verwendet. Jeweils 10 mL Probe wurden in 20 mL-Probenfläschchen mit Septum-Verschluss gegeben und bei einer Temperatur von 40 °C 30 min im Heizblock thermostatisiert. Die anschließende Extraktion mittels SPME wurde über einen Zeitraum von 5 min durchgeführt. Nach der Extraktion wurde die Faser aus dem Probengefäß entfernt und im Injektor des Gaschromatographen thermodesorbiert, während gleichzeitig die nächste Probe im Heizblock vorbereitet wurde.

Für optimale chromatographische Bedingungen (geringe Peakverbreiterung) wurden die Analyte durch die Verwendung einer hohen Injektortemperatur möglichst rasch von der Faser auf die Säule des Gaschromatographen transferiert.

Zur quantitativen Bestimmung der flüchtigen Carbonylverbindungen wurden Mischstandards mit verschiedenen Standardsubstanzen in einer Glycerin-/Wasser-Mischung (40% Glycerin : 60% Wasser) angesetzt und verdünnt. So wurden Kalibrierreihen mit Konzentrationen von 2, 4, 6, 8 und

¹⁴ DVB = Divinylbenzol; PDMS = Polydimethylsiloxan

10 mg/L der Substanzen Formaldehyd, Acetaldehyd, Acrolein, Methacrolein, Butyraldehyd, 2-Butanon, Crotonaldehyd, Valeraldehyd, Capronaldehyd und p-Tolualdehyd erstellt.

Analyse flüchtiger Carbonylverbindungen im Glycerin-KSS

Folgende Kühlschmierstoffe wurden mittels SPME extrahiert und anschließend gaschromatographisch analysiert:

1. KSS mit 70% Glycerin, Korrosionsschutz ohne Leistungsadditive (siehe unter 4.3.3.2). Mit dem KSS wurde 1 h unter hoher Belastung geschliffen.
2. Fertig formulierter Glycerin-KSS vor der Verwendung in der Schleifmaschine.
3. Fertig formulierter Glycerin-KSS nach 3 h Schleifen unter hoher Belastung.
4. Fertig formulierter Glycerin-KSS nach ca. 15 h Schleifen unter hoher Belastung.

Alle Kühlschmierstoffe wurden nach dem oben aufgeführten Schema mittels SPME doppelt aufgearbeitet und analysiert.

4.3.4.3 Ergebnisse und Diskussion

Quantifizierung flüchtiger Carbonylverbindungen in Glycerin-/Wasser-Mischungen

Mit Hilfe der Festphasenmikroextraktion mit anschließender Gaschromatographie war es möglich, die flüchtigen Analyte aus dem Gasraum über der Probe anzureichern und daraufhin getrennt nachzuweisen.

Abbildung 76 zeigt das Gaschromatogramm eines Carbonylmischstandards mit einer Konzentration von 10 mg/L je Substanz. Formaldehyd und Acetaldehyd sind nicht im gezeigten Chromatogramm enthalten, da für diese Substanzen ein separater Mischstandard angefertigt und gemessen wurde.

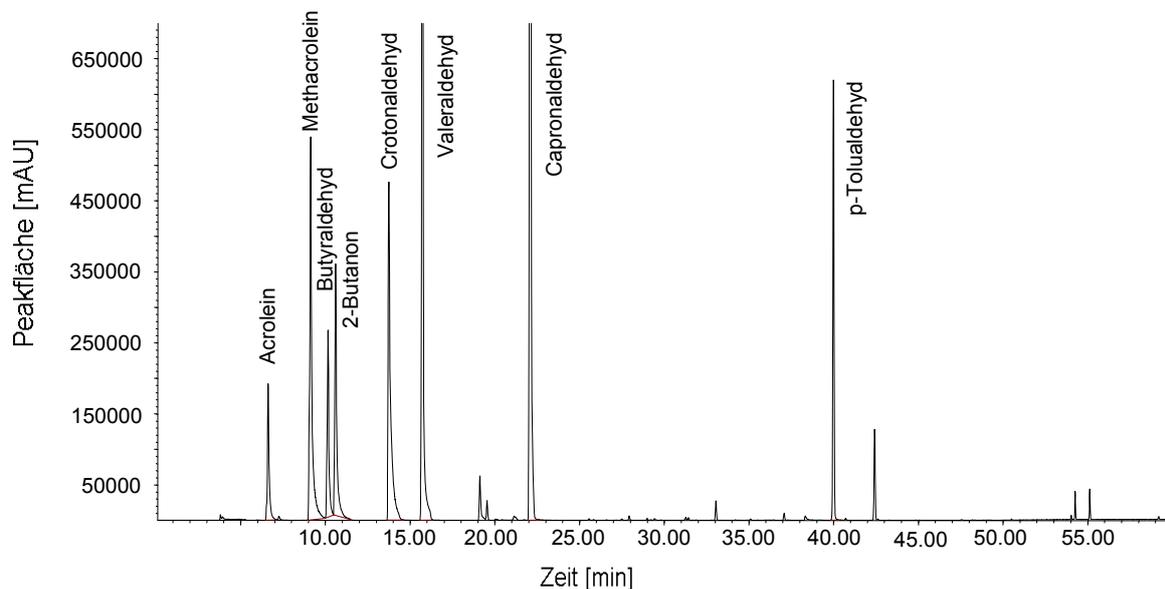


Abbildung 76: Gaschromatogramm des Carbonylmischstandards der Konzentration 10 mg/L

Es wurde ermittelt, dass ein linearer Zusammenhang zwischen der Carbonylkonzentration und der Signalstärke im Bereich von 2 - 10 ng/ μ L besteht. Dadurch konnten Kalibriergeraden der einzelnen Carbonylverbindungen erstellt und zur Quantifizierung der Substanzen verwendet werden.

Analyse flüchtiger Carbonylverbindungen im Glycerin-KSS

1. Abbildung 77 zeigt das Chromatogramm der KSS-Realprobe mit einem Glyceringehalt von 70%. Im Chromatogramm ließen sich keine Signale identifizieren, die auf die Anwesenheit von Aldehyden und Ketonen hindeuteten.

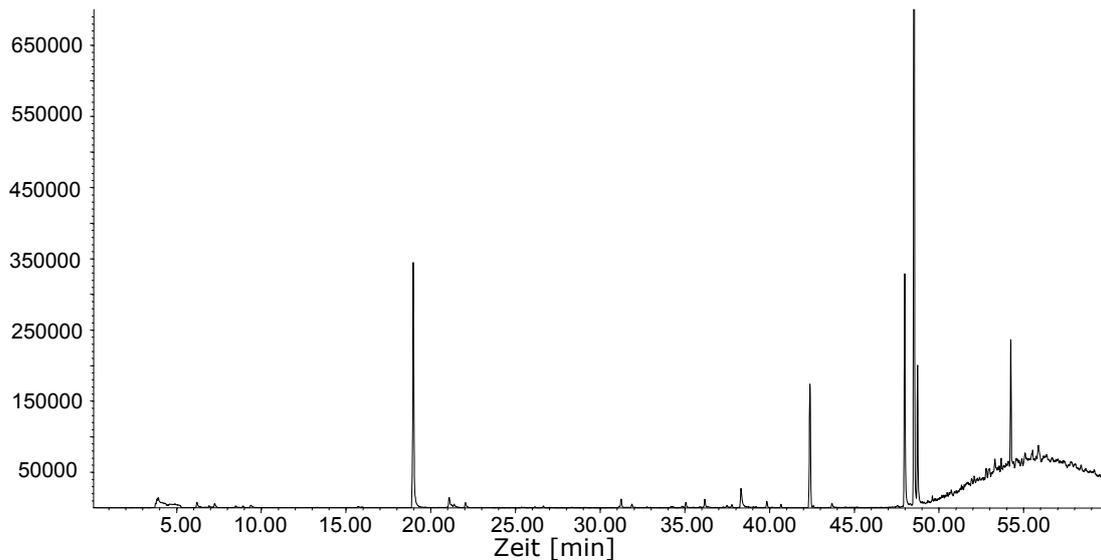


Abbildung 77: Gaschromatogramm des KSS mit einem Glyceringehalt von 70%

2. Auch das in Abbildung 78 dargestellte Chromatogramm des fertig formulierten Glycerin-KSS vor dem Einfüllen in die Schleifmaschine weist keine Signale auf, die sich Carbonylverbindungen zuordnen lassen. Daraus kann gefolgert werden, dass die im Glycerin-KSS verwendeten Additive keine nachweisbaren Verunreinigungen an flüchtigen Aldehyden und Ketonen aufweisen.

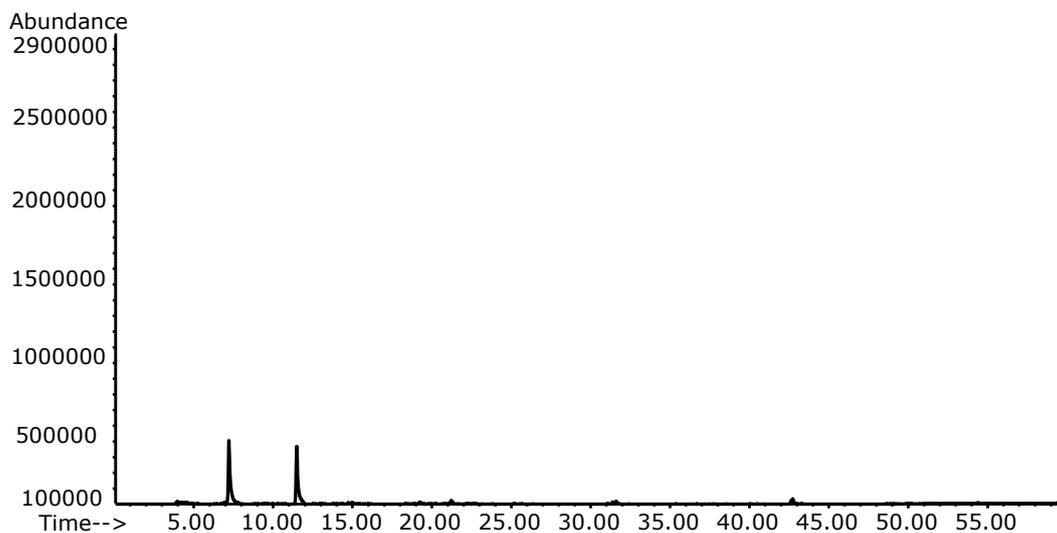


Abbildung 78: Gaschromatogramm des Glycerin-KSS vor der Verwendung in der Schleifmaschine

3. Anhand des in Abbildung 79 gezeigten Chromatogramms konnte auch nach dreistündiger Verwendung des Kühlschmierstoffs in der Schleifmaschine keine durch Schleifprozesse verursachte Bildung von Aldehyden und Ketonen festgestellt werden. Die Signale im Chromatogramm lassen sich hauptsächlich Verbindungen zuordnen, die aus dem Septum des Probengefäßes, der Laborluft oder der Beschichtung der SPME-Faser stammen. Im Chromatogramm wurden somit keine Peaks von Carbonylverbindungen aus der KSS-Probe nachgewiesen.

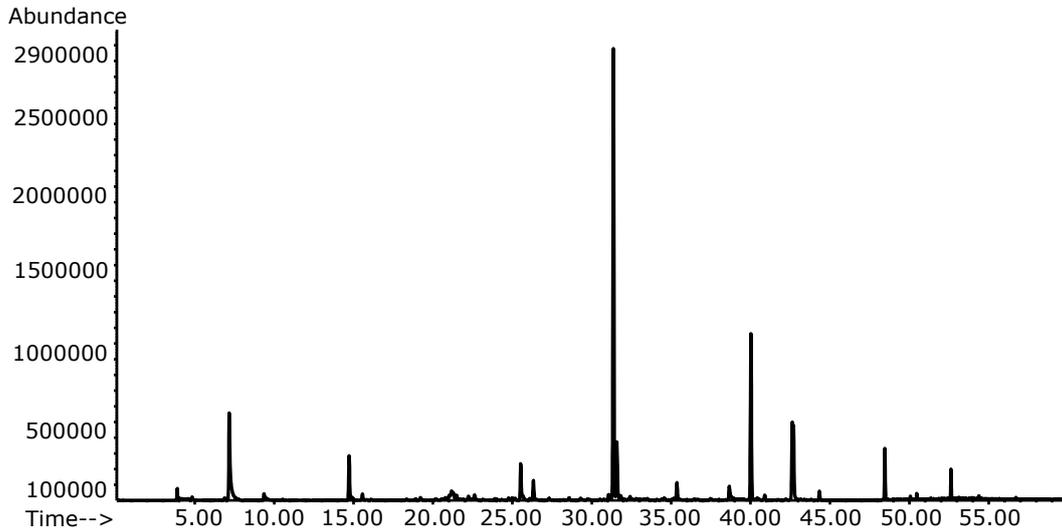


Abbildung 79: Gaschromatogramm des fertig formulierten Glycerin-KSS nach 3 h Schleifen unter hoher Belastung

4. Wie in den unter 1. - 3. dargestellten Chromatogrammen sind auch im Chromatogramm in Abbildung 80 keine Signale enthalten, die Carbonylverbindungen zugeordnet werden konnten. Nach ca. 15 Stunden Schleifen an der Produktionsschleifmaschine Studer S 120 wurde somit keine Bildung von flüchtigen Aldehyden und Ketonen im Kühlschmierstoff beobachtet. Das Chromatogramm in Abbildung 80 weist im Bereich hoher Retentionszeiten ab 50 min einen Summenpeak nicht aufgelöster Signale auf, der aus unterschiedlichen hoch siedenden Substanzen besteht. Da dieser Summenpeak nicht aus Verunreinigungen des Glycerins oder der Additive resultiert (siehe Abbildung 78), muss von einer Kontamination des Kühlschmierstoffs während des Schleifens ausgegangen werden. Kontaminationsquelle könnte dabei der Eintrag von Öl aus der Hydraulik der Schleifmaschine sein.

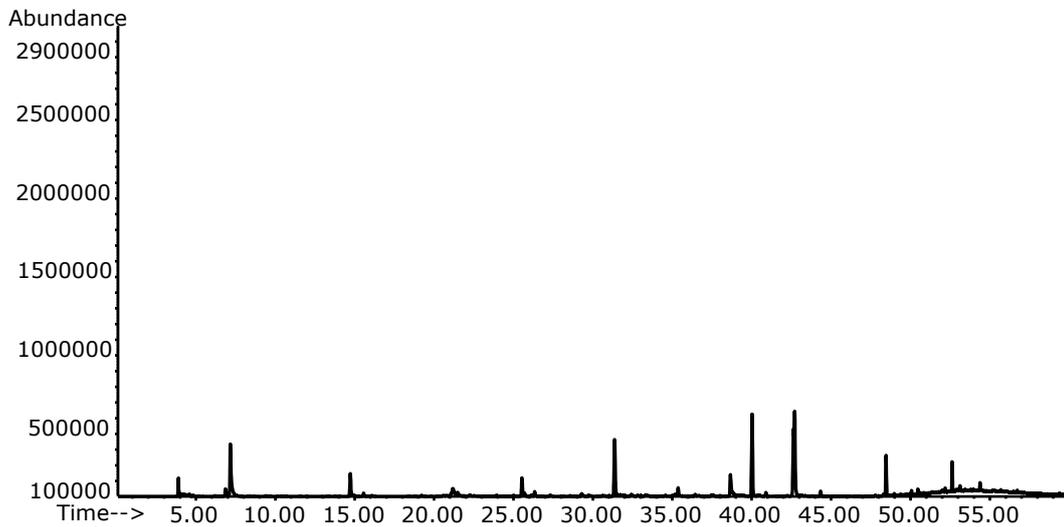


Abbildung 80: Gaschromatogramm des fertig formulierten Glycerin-KSS nach ca. 15 h Schleifen unter hoher Belastung

Insgesamt konnte mit Hilfe der SPME-GC/MS-Analytik die Bildung flüchtiger Aldehyde und Ketone im Glycerin-KSS während des Einsatzes in der Schleifmaschine nicht nachgewiesen werden.

4.3.4.4 Qualitätssicherung

Der zum Schleifen eingesetzte Glycerin-KSS mit 70% Glycerin (mit Zusatz von Korrosionsschutz, ohne Zugabe von Leistungsadditiven) wurde mit unterschiedlichen Konzentrationen eines Carbonylmischstandards dotiert und anschließend mittels Headspace-SPME-GC/MS analysiert.

Als Ergebnis wurde festgestellt, dass die eingesetzten Substanzen im Chromatogramm mit guter Wiederfindung zu identifizieren waren. Die Methode kann somit auf die Analytik von Carbonylverbindungen in glycerinhaltigen Kühlschmierstoffen angewendet werden.

In Abbildung 81 ist beispielhaft ein Chromatogramm einer mit Aldehyden dotierten Glycerin-KSS-Gebrauchtprobe dargestellt.

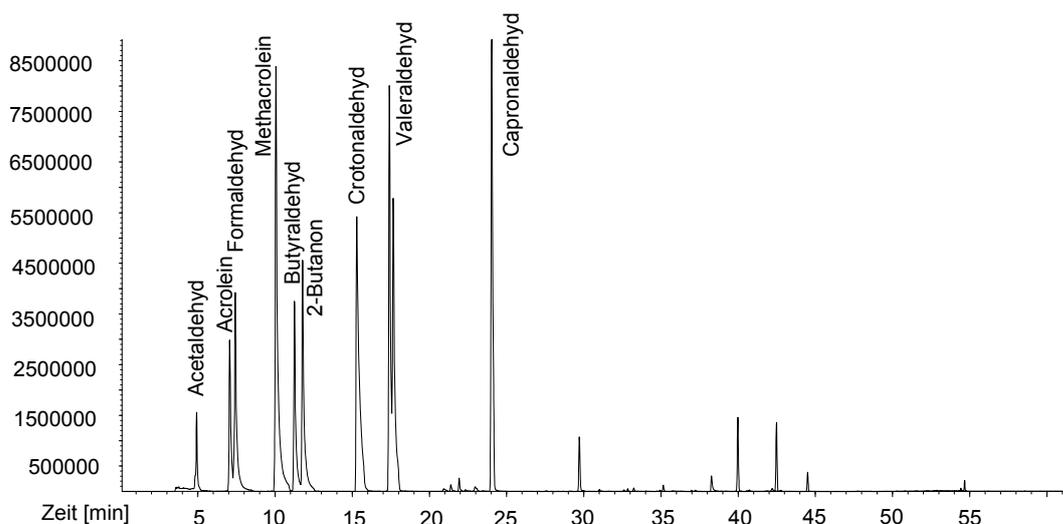


Abbildung 81: Chromatogramm einer mit Aldehyden und Ketonen dotierten Glycerin-KSS-Gebrauchtprobe

Kenndaten der Methode

Nachweisgrenzen	40 ng/mL (Acrolein), 60 ng/mL (Formaldehyd, Acetaldehyd, Crotonaldehyd, Methacrolein, Butyraldehyd, Valeraldehyd, p-Tolualdehyd, Capronaldehyd, 2-Butanon)
Arbeitsbereich	2 - 10 ng/μl
Linearität	bei allen Komponenten $r^2 > 0.95$ (n=5)
Präzision	4% (mittlere RSD von 5 Doppelbestimmungen)
Spezifität	Es werden alle flüchtigen, an der SPME-Faser adsorbierten Substanzen mit einem Masse-zu-Ladungsverhältnis zwischen 40 und 300 u erfasst.
Selektivität	Die Methode erlaubt den getrennten Nachweis der unter 4.3.4.2 erwähnten Carbonylverbindungen. Störungen durch andere Substanzen wurden bei der Analyse gebrauchter Glycerin-KSS nicht beobachtet.

4.3.5 Screening volatiler Verbindungen mittels SPME-Passivprobenahme

4.3.5.1 Material und Methoden

Geräteparameter

SPME-Passivprobenehmer	SPME Field Sampler, 50/30 μm DVB/Carboxen/PDMS, Supelco, Bellefonte, PA, USA
------------------------	--

Gaschromatographische Analyse der mittels SPME angereicherten Verbindungen

Messgerät	6890 Series GC System, Agilent, Böblingen
Detektor	5973 Network Mass Selective Detector, Agilent, Böblingen
Injektortemperatur	260 °C
Injektionsmodus	Splitless
Trennsäule	DB 1301 (60 m, 0,32 mm I.D., 1 μm Filmdicke), J & W Scientific, Agilent, Böblingen
Trägergas	Helium, 1 mL/min
Temperaturprogramm	40 °C für 5 min, mit 5 °C/min auf 160 °C heizen und 2 min halten, mit 10 °C/min auf 260 °C heizen und 10 min halten
Messmodus	EI: 70 eV Full-Scan-Mode: Massenbereich 40 - 300 u

Anreicherung flüchtiger Verbindungen mit Hilfe des SPME-Passivprobennehmers

Der Passivprobennehmer wurde neben der Tür der Schleifmaschine auf einer Aluminiumfolie ausgelegt (siehe Abbildung 82), der rote Pfeil in der Abbildung zeigt auf den SPME-Feldprobennehmer). Während der Schleifversuche wurde die Sammelphase des Probensammlers ausgefahren, wodurch flüchtige Analyte an der Faser adsorbieren konnten. Die Probenahme wurde unter den gleichen Bedingungen doppelt durchgeführt. Zusätzlich wurde ein Blindwert bestimmt, vor und bei dessen Messung die Schleifmaschine für 15 Stunden nicht betrieben wurde. Bei allen Probenahmen lag die Faser über einen Zeitraum von drei Stunden aus. Im Anschluss wurde die SPME-Faser luftdicht mit einem Septum verschlossen und im Labor mittels GC/MS untersucht.

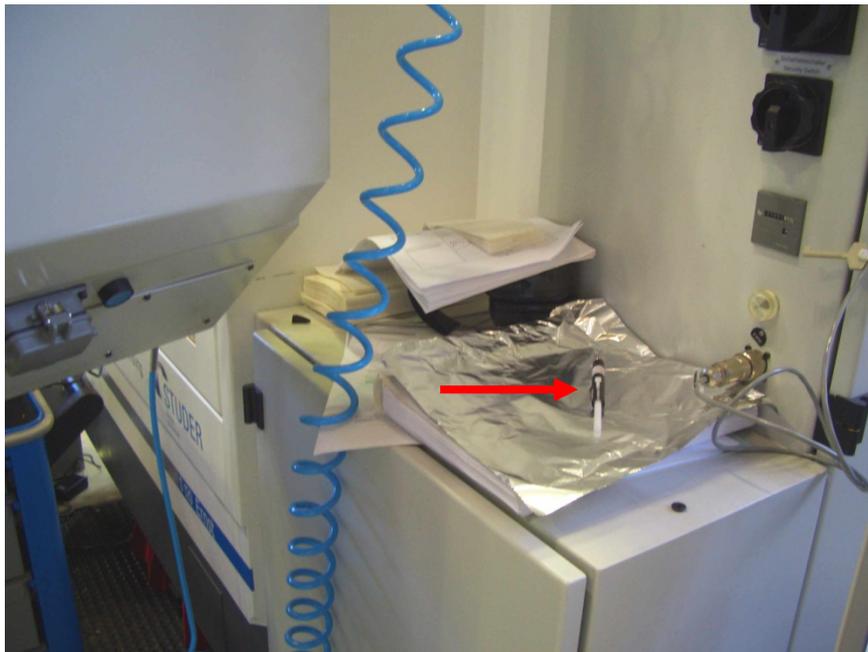


Abbildung 82: SPME-Passivprobenahme an der Studer S 120

4.3.5.2 Ergebnisse und Diskussion

Bei der gaschromatographischen Analytik der SPME-Passivprobennehmer wurden die in Abbildung 83 und Abbildung 84 dargestellten Chromatogramme erhalten. Abbildung 83 zeigt das Chromatogramm einer Emissionsmessung, bei der während der Probenahme mit dem Glycerin-KSS geschliffen wurden. In Abbildung 84 ist demgegenüber das Chromatogramm der Blindwertmessung dargestellt.

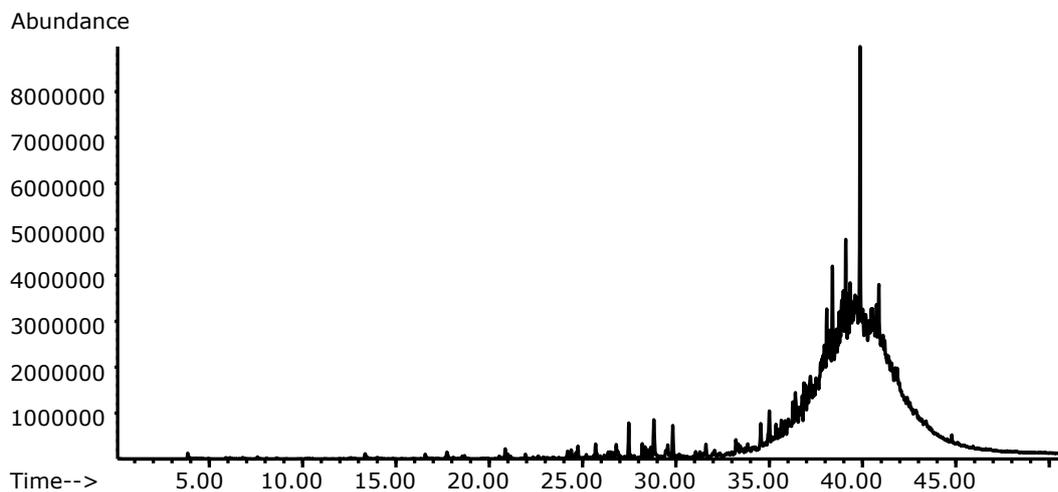


Abbildung 83: SPME-Passivprobenahme während des Schleifens mit dem Glycerin-KSS

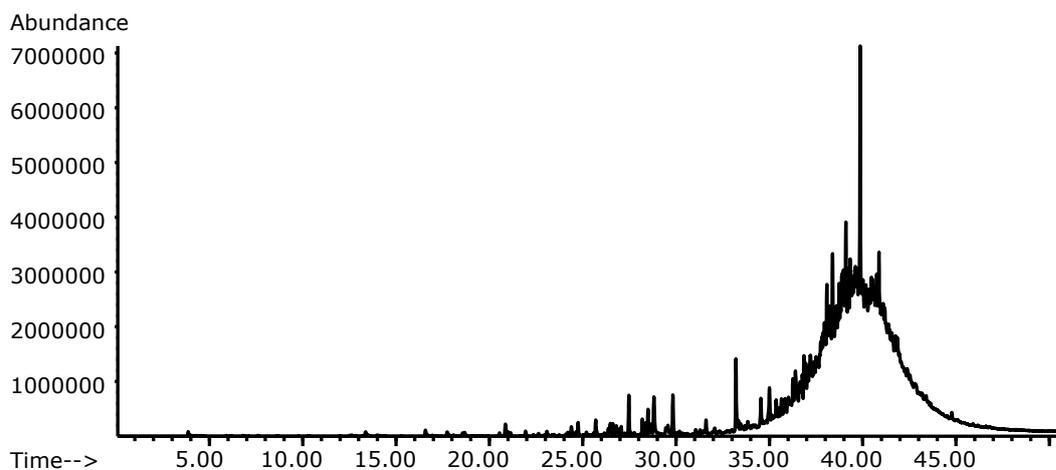


Abbildung 84: Blindwertmessung mittels SPME-Passivprobenehmer

Die Chromatogramme in Abbildung 83 und Abbildung 84 zeigen eine große Ähnlichkeit bezüglich des Peakmusters und der Retentionszeiten der Signale. Durch den Vergleich der Massenspektren der einzelnen Peaks mit Standardspektren des „National Institute of Standards and Technology“ (NIST) wurde ermittelt, dass sowohl bei der Emissionsmessung des Glycerin-KSS als auch im Falle der Blindwertmessung die gleichen chemischen Verbindungen an der SPME-Faser adsorbierten. Die Chromatogramme unterscheiden sich lediglich geringfügig in der Signalintensität der Peaks. Damit wurde nachgewiesen, dass die mittels SPME-GC/MS analysierten Substanzen nicht aus dem Glycerin-KSS stammen, sondern Emissionen weiterer Maschinen im Technikum des Instituts für Werkzeugmaschinen und Fertigungstechnik darstellen.

Der Großteil der mit Hilfe des Feldprobenehmers angereicherten Substanzen eluierte bei der gaschromatographischen Analyse im hohen Retentionszeitbereich und ist im Chromatogramm als nicht aufgelöster Summenpeak dargestellt. Anhand der Retentionszeiten und massenspektroskopischer Daten konnten diese Verbindungen als hoch siedende unpolare Substanzen identifiziert werden. Da neben der Schleifmaschine Studer S 120, welche mit dem Glycerin-KSS betrieben wurde, weitere Werkzeugmaschinen für Experimente mit nichtwassermischbaren Kühlschmierstoffen eingesetzt wurden, könnten vernebelte und verdampfte ölbasierte Kühlschmierstoffe die Quelle für die Belastung der Raumluft sein.

4.3.6 Screening unpolarer volatiler Verbindungen mittels Aktivkohle-Adsorber

4.3.6.1 Grundlagen

Aktivkohle sind schwarze Pulver oder Granulate aus kleinsten Graphit-Kristallen und amorphem Kohlenstoff, die eine sehr große innere Oberfläche bzw. hohe Mikroporosität besitzen (500 - 1500 m²/g) [9]. Wegen ihrer großen Oberfläche und der hohen Adsorptionsfähigkeit wird Aktivkohle häufig zum Aufreinigen von belasteter Abluft oder Wasser eingesetzt [9]. Besonders organische Verbindungen geringer Polarität werden an Aktivkohle adsorbiert [25]. Aufgrund dieser Eigenschaft können mit Aktivkohle gefüllte Adsorberröhrchen zum Anreichern mittel- und unpolarer Kohlenwasserstoffe in der Raumluft am Arbeitsplatz verwendet werden. Im Labor kann der Adsorber eluiert und das Eluat zum Nachweis der Analyte chromatographisch getrennt werden.

4.3.6.2 Material und Methoden

Verwendete Chemikalien

Aktivkohle für die Gaschromatographie (0,3 - 0,5 mm, 35 - 50 mesh ASTM), Merck, Darmstadt
Kohlenstoffdisulfid, Promochem, Wesel

Geräteparameter

Probenahme mit Aktivkohle-Adsorbieren

Aktivkohle-Adsorber	Glasröhrchen 130 mm, 4 mm I.D., gefüllt mit 200 mg Aktivkohle und Glaswolle
Pumpe	Desaga GS 312, Sarstedt AG & Co, Nümbrecht
Ansaugrate	1 L/min

Gaschromatographische Bestimmung der Aktivkohle-Eluate

Messgerät	GC-17A Version 3, Shimadzu, Duisburg
Detektor	GCMS-QP 5050A, Shimadzu, Duisburg
Autosampler	AOC-20i, Shimadzu, Duisburg
Injektionsmodus	Splitless, Injektionsvolumen 1 µL
Injektortemperaturprogramm	60 °C für 0,2 min, mit 250 °C/min auf 300 °C heizen und 10 min halten
Trennsäule	DB-5MS (30 m, 0,25 mm I.D., 0,25 µm Filmdicke), J & W Scientific, Agilent, Böblingen
Trärgas	Helium, 1 mL/min
Ofentemperaturprogramm	60 °C für 2 min, mit 5 °C/min auf 120 °C heizen, mit 10 °C/min auf 300 °C heizen und 10 min halten
Messmodus	EI: 70 eV Full-Scan-Mode: Massenbereich 41 - 600 u

Probenahme

Zur Probenahme wurden zwei Aktivkohle-Röhrchen als Sammel- und Kontrollphase mit einer Pumpe verbunden und nach dem Hindurchsaugen von 200 NL Luft mit Teflonband verschlossen. Nach höchstens acht Tagen Lagerung bei 4 °C wurden die Röhrchen eluiert. Die Probenahme wurde simultan zum unter Kapitel 4.3.3.2 „Probenahme - Schleifversuche mit dem vollständig formulierten Glycerin-KSS“ beschriebenen Verfahren durchgeführt. Die gelben Pfeile in Abbildung 70 bis Abbildung 72 deuten auf die Aktivkohle-Adsorberröhrchen zum Sammeln der Kühlschmierstoff-Emissionen.

Elution und chromatographische Untersuchung der Aktivkohle-Eluate

Die Aktivkohle-Adsorber wurden im Labor mit 2 mL Schwefelkohlenstoff eluiert und das Eluat anschließend direkt mittels GC/MS untersucht. Die erhaltenen Chromatogramme wurden qualitativ ausgewertet, indem die Massenspektren der einzelnen Peaks mit Standardspektren des NIST verglichen wurden.

4.3.6.3 Ergebnisse und Diskussion

Sowohl im Chromatogramm des Blindwertes als auch in den Chromatogrammen der Proben, die während des Betriebs der Schleifmaschine genommen wurden, wurde im Retentionszeitbereich zwischen 13 und 25 min ein Summenpeak chromatographisch nicht aufgelöster Verbindungen detektiert. Durch die Auswertung von Massenspektren wurde ermittelt, dass der Summenpeak aus einer Vielzahl unpolarer organischer Verbindungen mit Alkan-Strukturelementen besteht. Eine Emission dieser Verbindungen aus dem Glycerin-KSS kann durch das gleichzeitige Auftreten der Substanzen im Blindwert ausgeschlossen werden (siehe dazu auch 4.3.5.2). In den Chromatogrammen des Blindwertes und der Probenahme an der Rückseite der Schleifmaschine (siehe Abbildung 71) wurde zusätzlich ein sehr intensives Signal bei einer Retentionszeit von 19,4 min gemessen, welches der Verbindung Hexadecan zugeordnet werden konnte. Die Messungen an der Rückseite der Schleifmaschine und des Blindwertes wurden am selben Tag durchgeführt. Dadurch liegt die Vermutung nahe, dass während der Probenahmen eine Werkzeugmaschine im Technikum des IWF mit einem Hexadecan-haltigen Schmierstoff betrieben wurde, dessen Emissionen erfasst wurde.

4.3.7 Screening polarer volatiler Verbindungen mittels XAD-7-Adsorber

XAD-7 ist ein mäßig polares Harz auf der Basis eines Acrylesters, das im Gegensatz zu Aktivkohle für die Anreicherung polarer und mäßig polarer organischer Analyte verwendet wird [26]. Mit Hilfe von XAD-7-Adsorbentien ist es somit möglich, eine Übersichtsanalyse polarer Substanzen in der Raumluft am Arbeitsplatz durchzuführen.

4.3.7.1 Material und Methoden

Verwendete Chemikalien

Ethylacetat, Merck, Darmstadt

Geräteparameter

Probenahme mit XAD-7-Adsorbieren

XAD-7-Adsorberröhrchen	ORBO™ - 615 Adsorbent Tubes, gefüllt mit XAD-7 (15/50), Supelco, Bellefonte, PA, USA
Pumpe	FLEC Air Pump FL 1001, Chematec, Roskilde, Dänemark
Ansaugrate	0,4 L/min

Gaschromatographische Bestimmung der XAD-7-Eluate

Messgerät	6890 Series GC System, Agilent, Böblingen
Detektor	5973 Network Mass Selective Detector, Agilent, Böblingen
Injektor	7683 Series Injector, Agilent, Böblingen
Injektortemperatur	260 °C
Injektionsmodus	Splitless, Injektionsvolumen 1 µL
Trennsäule	DB 1301 (60 m, 0,32 mm I.D., 1 µm Filmdicke), J & W Scientific, Agilent, Böblingen
Trägergas	Helium, 1 mL/min
Temperaturprogramm	40 °C für 5 min, mit 5 °C/min auf 160 °C heizen und 2 min halten, mit 10 °C/min auf 260 °C heizen und 10 min halten
Messmodus	EI: 70 eV Full-Scan-Mode: Massenbereich 40 - 300 u

Probenahme

Für die Anreicherung polarer Verbindungen wurden XAD-7-Probensammler verwendet, in denen die Sammel- und Kontrollphase gemeinsam in einem Glasröhrchen eingeschmolzen waren. Nach dem Öffnen des Glasröhrchens wurde mit einer Pumpe 72 NL Luft durch das Adsorbiermaterial gesaugt. Die Probenahmeorte vor und hinter der Schleifmaschine sowie die Messung des Blindwertes sind in Kapitel 4.3.3.2 unter „Probenahme - Schleifversuche mit dem vollständig formulierten Glycerin-KSS“ aufgeführt. Die grünen Pfeile in Abbildung 70 bis Abbildung 72 deuten auf die XAD-7-Probensammler zum Sammeln der Kühlschmierstoff-Emissionen. Nach der Probenahme wurden die Glasröhrchen mit dem Adsorbiermaterial mit Teflonband verschlossen und bei 4 °C gelagert. Die Aufarbeitung der Proben erfolgte spätestens zehn Tage nach den Probenahmen.

Elution und chromatographische Untersuchung der XAD-7-Eluate

Nach dem Öffnen der Probensammler wurden die Sammel- und Kontrollphasen getrennt in Schraubdeckelgläschen aus Braunglas gegeben. Daraufhin wurde das Adsorbens mit jeweils 2,5 mL Ethylacetat 1 h im Ultraschallbad extrahiert. Nach einer Membranfiltration konnte die flüssige

Phase anschließend gaschromatographisch untersucht werden. Die erhaltenen Chromatogramme wurden qualitativ ausgewertet, indem die Massenspektren der einzelnen Peaks mit Standardspektren des NIST verglichen wurden.

4.3.7.2 Ergebnisse und Diskussion

Bei der gaschromatographischen Untersuchung wurde in allen Proben Toluol mit einer Retentionszeit von 16,7 min als einziger Bestandteil der XAD-7-Eluate identifiziert. Da Toluol sowohl bei allen Probenahmen während des Betriebs der Schleifmaschine als auch im Blindwert der Versuchshalle in geringen Mengen nachgewiesen wurde, kann davon ausgegangen werden, dass die Toluolbelastung der Raumluft nicht durch den Glycerin-KSS verursacht wurde. Es wurden keine Emissionen von polaren und mäßig polaren an XAD-7 adsorbierbaren Verbindungen des Glycerin-KSS nachgewiesen.

4.4 Chemische Analyse verschiedener Glycerinqualitäten

4.4.1 Zusammenfassung

Die sensorische und chemische Untersuchung verschiedener Glycerinqualitäten zeigte, dass sowohl Glycerin pharmazeutischer wie auch technischer Qualität für den Einsatz im Glycerin-KSS geeignet ist. Bei beiden Qualitäten konnten nur sehr geringe und nicht als toxisch zu bewertende Verunreinigungen an flüchtigen organischen Substanzen nachgewiesen werden. Eine gesundheitliche Belastung des Maschinenpersonals mit Verbindungen, die aus dem Glycerin stammen, kann somit ausgeschlossen werden. Darüber hinaus konnte kein Auftreten aschebildender Substanzen nachgewiesen werden, wodurch die Gefahr von Niederschlagsbildungen und Verstopfungen in Filteranlagen und dem Pumpensystem der Schleifmaschine herabgesetzt wird.

Im Gegensatz dazu wird die Verwendung von Rohglycerin aus der Biodieselherstellung als ungeeignet angesehen. So gehen vom Rohglycerin erhebliche geruchliche Belastungen für das Maschinenpersonal aus. Darüber hinaus wäre aufgrund des Vorhandenseins von Feststoffen eine aufwändige Filtration des Rohglycerins vor dem Einsatz im Kühlschmierstoff erforderlich. Die im Glycerin weiterhin vorhandenen Fettsäuren und aschebildenden Substanzen aus der Biodieselherstellung könnten aber auch noch nach der Filtration zu unlöslichen Verbindungen reagieren, die sich im Schmierstoffkreislauf der Schleifmaschine niederschlagen könnten.

Aus technischen und ökonomischen Gründen wird somit die Verwendung von Glycerin technischer Qualität erwogen, da bei dieser Aufreinigungsstufe des Glycerins ein niedriger Preis einer hohen Reinheit gegenübersteht.

4.4.2 Einleitung

Neben Wasser stellt Glycerin den Hauptbestandteil und damit einen wesentlichen Kostenfaktor des Glycerin-KSS dar. Glycerin soll zu einem Anteil von 40% im Kühlschmierstoff eingesetzt werden

(siehe Kapitel 4.1.3). Deshalb wird aus ökonomischen Gründen angestrebt, Glycerin einzusetzen, das aus technologischer Sicht eine ausreichende Qualität aufweist und möglichst kostengünstig zu beschaffen ist. Auf dem Markt werden verschiedene Glycerinqualitäten angeboten, wobei eine höhere Reinheit mit einem höheren Einkaufspreis verbunden ist.

Mit Hilfe sensorischer und chemischer Analysen wurden Glycerinqualitäten verschiedener Aufreinigungsstufen untersucht. Somit war es möglich, Aussagen über eine Eignung des Glycerins zur Verwendung im Glycerin-KSS zu treffen.

4.4.3 Probenmaterial

Zur Untersuchung standen fünf Glycerinproben unterschiedlicher Qualität zur Verfügung:

1. „Glycamed 99,7%“, Fa. Glaconchemie, Merseburg
2. „Glycamed 86,5%“, Fa. Glaconchemie, Merseburg
3. „Glycatec 99,5%“, Fa. Glaconchemie, Merseburg
4. „Glycerol 99%“, technical grade, Fa. Applichem, Darmstadt
5. „Rohglycerin“, Fa. Thüringer Methylesterwerke GmbH, Harth-Pöllnitz

Die unter Punkt 1. und 2. erwähnten Glycerinqualitäten stellen gemäß der mitgelieferten Spezifikation die höchsten Reinheitsstufen des Glycerins dar. Somit können beide Qualitäten als Zusatzstoff in Lebensmitteln eingesetzt werden und erfüllen darüber hinaus die Anforderungen des Europäischen Arzneibuches. Der Unterschied der Glycerinqualitäten besteht in deren Wassergehalten.

„Glycatec 99,5%“ und „Glycerol 99%“ werden als technische Reinheitsgrade des Glycerins beschrieben. Die Spezifikation des „Glycatec 99,5%“ unterscheidet sich hauptsächlich durch die Toleranz größerer organischer Verunreinigungen von derjenigen des „Glycamed 99,7%“ bzw. „Glycamed 86,5%“. Der spezifizierte Wassergehalt des „Glycatec 99,5%“ beträgt $\leq 0,2\%$, der des „Glycerol 99%“ ist mit $< 0,5\%$ angegeben.

Die niedrigste Reinheitsstufe der untersuchten Glycerinproben stellt das unter Punkt 5. erwähnte „Rohglycerin“ pflanzlichen Ursprungs dar. Hier sind ein Glycingehalt von 74,1% und ein Wassergehalt von 9,2% spezifiziert. Gemäß der Produktspezifikation sind die weiteren Bestandteile organische Substanzen außer Glycerin (8,51%) und Aschebildner (8,1%).

4.4.4 Sensorische Prüfung

Die fünf Glycerinqualitäten wurden einer sensorischen Prüfung unterzogen, bei der das Aussehen, die Farbe und der Geruch der Substanzen bewertet wurden.

Bei „Glycamed 99,7%“, „Glycamed 86,5%“, „Glycatec 99,5%“ und „Glycerol 99%“ handelte es sich gleichsam um klare, farblose Flüssigkeiten, die einen typischen Glycingeruch aufwiesen. Sensorische Unterschiede waren nicht feststellbar.

Im Gegensatz dazu zeigte das „Rohglycerin“ pflanzlicher Herkunft einen deutlich wahrnehmbaren unangenehmen Fremdgeruch. Weiterhin war das „Rohglycerin“ trüb und braun gefärbt. Auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwamm eine schwarze Feststoffschicht.

4.4.5 Bestimmung der Elementgehalte mittels ICP-OES

4.4.5.1 Material und Methoden

Verwendete Chemikalien

Einzelelementstandards der in Tabelle 14 aufgeführten Elemente, Alfa Aesar, Karlsruhe
 Salpetersäure $\geq 65\%$, Wasserstoffperoxid $\geq 30\%$, beide Carl Roth GmbH, Karlsruhe

Geräteparameter

Geräteparameter Mikrowelleninduzierter Druckaufschluss

Aufschlussgerät	Mikrowelle, star*T-System, MLS GmbH, Leutkirch		
Aufschlussbedingungen	75 °C	600 W	2,5 min
	100 °C	600 W	10 min
	120 °C	600 W	10 min
	150 °C	600 W	10 min
	200 °C	600 W	10 min
	200 °C	600 W	20 min halten

Geräteparameter ICP-OES

Messgerät	Vista-MPX, Varian, Darmstadt
Zerstäuber	Sea-Spray-Zerstäuber
Zerstäuberdruck	40 psi
Autosampler	SPS-3, Varian, Darmstadt
HF-Leistung	1,20 kW
Plasma, Plasmagas	15,0 L Ar/min
Hilfsgas	1,5 L Ar/min
Beobachtungshöhe	10 mm
Messzeit	20 s
Stabilisierungszeit	35 s
Probenansaugzeit	35 s
Pumpengeschwindigkeit	20 upm
Spülzeit	30 s
Wiederholungen	3

Mikrowelleninduzierter Druckaufschluss

Vor der Messung mittels optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) wurden jeweils 0,22 g der verschiedenen Glycerinqualitäten mit 10 mL 65%iger Salpetersäure und 2 mL 30%igem Wasserstoffperoxid versetzt und für 24 h reagieren gelassen. Im Anschluss daran wurden mikrowelleninduzierte Druckaufschlüsse der Proben unter den oben genannten Bedingungen durchgeführt. Zur Vergrößerung des Probenvolumens wurden für jede Glycerinqualität zwei Druckaufschlüsse angesetzt.

Nach der Mikrowellenbehandlung wurden zwei Parallelaufschlüsse derselben Probe in einem 50 mL-Teflonbecher vereint und bei 100 °C zur Trockene eingedampft. Die getrockneten Proben wurden in 15 mL 10%iger Salpetersäure aufgenommen, mit einem Teflonstab umgerührt und für 24 h stehen gelassen. Die erhaltenen Lösungen wurden direkt zur Elementbestimmung mittels der ICP-OES eingesetzt.

Quantitative Elementbestimmung mittels ICP-OES

Die quantitative Elementbestimmung erfolgte über externe Kalibrationen. Die Kalibrierlösungen wurden aus Einzelstandards der in Tabelle 14 aufgeführten Elemente mit einer Konzentration von jeweils 10,000 g/L durch entsprechendes Verdünnen mit 10%iger Salpetersäure hergestellt. Hierbei umfassten die Kalibrierreihen von P und S die Konzentrationen 0, 10 und 100 mg/L, während für die restlichen Elemente Kalibrierstandards von 0, 0,1, 1, 10 und 50 mg/L verwendet wurden. Die Bestimmung der Standardsubstanzen und der aufgeschlossenen Glycerinproben erfolgte mit Hilfe der in Tabelle 14 angegebenen Emissionslinien.

Tabelle 14: Verwendete Emissionslinien für die Elementbestimmung mittels ICP-OES

Emissionslinie [nm]					
Al	As	B	Ba	Be	Bi
396,152 (I)	188,980 (I)	249,678 (I)	455,403 (II)	249,473 (I)	223,061 (I)
			493,408 (II)	265,062 (I)	
Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe
393,366 (II)	214,439 (II)	237,863 (II)	267,716 (II)	324,754 (I)	238,204 (II)
				327,395 (I)	259,940 (II)
396,847 (II)	226,502 (II)				
Hg	K	La	Li	Mg	Mn
194,164 (II)	766,491 (I)	408,671 (II)	460,289 (I)	279,553 (II)	257,610 (II)
				280,270 (II)	259,372 (II)
Mo	Na	Ni	P	Pb	Pd
202,032 (I)	589,592 (I)	231,604 (II)	213,618 (I)	220,353 (II)	340,458 (I)
Pt	Rb	Ru	S	Sb	Se
214,424 (II)	780,026 (I)	267,876 (II)	181,972 (I)	206,834 (I)	196,026 (I)
				217,582 (I)	
Si	Sn	Sr	Ta	Ti	V
185,005 (I)	189,927 (II)	407,771 (II)	268,517 (II)	334,188 (II)	292,401 (II)
				334,941 (II)	
				336,122 (II)	
W	Zn				
220,449 (II)	213,857 (I)				

(I) Atomemissionslinien, (II) Ionenemissionslinien.

Ar 470,067 nm (I) wurde als interne Referenzlinie verwendet. Von den angegebenen Wellenlängen wurde zur Vermeidung von Interferenzen jeweils die optimale Wellenlänge für die Auswertung gewählt.

Die Nachweisgrenze der Elemente Al, B, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Ti, V und Zn betrug jeweils 2,5 mg/L. Im Falle von As, Ca, Hg, K, Na, P, Pb, S, Sb, Se, Sn und W wurde eine Nachweisgrenze von 5 mg/L ermittelt. Eine höhere Nachweisgrenze von 15 mg/L wies das Element Fe auf. Bei der Bestimmung von Mg und Sr konnte eine niedrige Nachweisgrenze von 1 mg/L erreicht werden.

4.4.5.2 Ergebnisse und Diskussion

Als Ergebnis der Elementbestimmung wurde festgestellt, dass bei den pharmazeutischen und technischen Glycerinqualitäten („Glycamed 99,7%“, „Glycamed 86,5%“, „Glycatec 99,5%“ und „Glycerol 99%“) kein Vorkommen der untersuchten Elemente nachgewiesen werden konnte.

Die Analyse des Rohglycerins ergab hingegen die in Tabelle 15 aufgeführten Elementgehalte.

Tabelle 15: Elementgehalte des „Rohglycerins“

Element	Konzentration [mg/L]
Ca	16,0
Fe	22,8
K	48800
Mg	2,32
Na	437
Ni	4,80
P	1260
S	40100

Im Rohglycerin wurden zum Teil hohe Gehalte an Kalium, Natrium, Phosphor und Schwefel nachgewiesen. Des Weiteren befanden sich Calcium, Eisen, Magnesium und Nickel zu geringen Anteilen in der Probe.

Die Verwendung des „Rohglycerins“ als Bestandteil des Glycerin-KSS könnte sich wegen der teilweise hohen Konzentrationen aschebildender Substanzen nachteilig auf die Löslichkeit von Salzen im Fluid auswirken. So bilden beispielsweise anorganisches Sulfat sowie Phosphat mit Calcium und einer Vielzahl weiterer Kationen schwer lösliche Verbindungen [27]. Weiterhin führt die Reaktion von Sulfiden mit Schwermetallen wie Eisen zu Niederschlägen in wässrigen Lösungen [27]. Die Anwesenheit dieser Elemente im Kühlschmierstoff könnte somit zu Verstopfungen in den Pumpen- und Filtersystemen der Schleifmaschinen führen.

4.4.6 Anreicherung und Nachweis flüchtiger organischer Substanzen mittels Headspace-SPME-GC/MS

4.4.6.1 Material und Methoden

Geräteparameter

Parameter Headspace-SPME

Faserbeschichtung	50/30 µm DVB/Carboxen/PDMS
Probenvolumen	10 mL
Equilibrierungszeit	40 min bei 50 °C
Extraktion der Probe	20 min bei 50 °C
Desorption	bei 260 °C

Geräteparameter GC/MS

Messgerät	6890 Series GC System, Agilent, Böblingen
Detektor	5973 Network Mass Selective Detector, Agilent, Böblingen
Injektortemperatur	260 °C
Injektionsmodus	Splitless
Trennsäule	DB 1301 (60 m, 0,32 mm I.D., 1 µm Filmdicke), J & W Scientific, Agilent, Böblingen
Trärgas	Helium, 1 mL/min
Temperaturprogramm	40 °C für 5 min, mit 5 °C/min auf 160 °C heizen und 2 min halten, mit 10 °C/min auf 260 °C heizen und 10 min halten
Messmodus	EI: 70 eV Full-Scan-Mode: Massenbereich 45 - 300 u

Jeweils 10 mL der fünf Glycerinqualitäten wurden in 20 mL-Headspace-Probengefäße eingemessen. Unter den oben angegebenen Bedingungen wurden daraufhin flüchtige Verbindungen mittels SPME aus der Gasphase angereichert. Die anschließende Desorption und Messung der Substanzen erfolgte mit Hilfe eines Gaschromatographen, der mit einem massenselektiven Detektor ausgerüstet war.

4.4.6.2 Ergebnisse und Diskussion

Bei der Extraktion und Messung von „Glycamed 99,7%“, „Glycamed 86,5%“ und „Glycatec 99,5%“ der Firma Glaconchemie wurden nahezu identische Chromatogramme erhalten, die sich nur anhand der Signalflächen unterschieden. Zusätzlich zu Glycerin bei einer Retentionszeit von 29,5 min wurde jeweils nur ein weiteres Signal bei $R_T = 24,4$ min beobachtet, welches der Substanz 3-Methoxy-1,2-propandiol zugeordnet werden konnte.

Die Untersuchung der Glycerinprobe „Glycerol 99%“ (Firma Applichem) ergab außer dem Glycerinsignal keine weiteren Peaks im Chromatogramm.

Im Gegensatz zu den vorangegangenen Messungen wurde bei der Untersuchung des „Rohglycerins“ ein signalreiches Chromatogramm erhalten. Die in Tabelle 16 aufgeführten Substanzen konnten durch den Abgleich der Massenspektren mit Standardspektren des NIST als Bestandteile der Probe identifiziert werden.

Tabelle 16: Ergebnis der Headspace-SPME-GC/MS-Untersuchung des „Rohglycerins“

R _T [min]	Substanz	R _T [min]	Substanz
7,4	Essigsäuremethylester	23,0	Hexansäuremethylester
10,9	Propionsäuremethylester	23,5	Pentansäure
12,4	Essigsäure	24,0	tert.-Octylmercaptan
13,1	2-Methylpropionsäuremethylester	24,4	3-Methoxy-1,2-popandiol
13,4	2,4,4-Trimethyl-1-penten	26,4	6-Heptensäuremethylester
14,8	Butansäuremethylester	26,9	Hexansäure
16,4	Propionsäure	27,5	2-Propyl-1-pentanol
16,5	2-Hydroxypropionsäure	28,9	Glycerin
17,1	2-Methylbutansäuremethylester	29,9	Octansäuremethylester
19,1	Pentansäuremethylester	33,2	Octansäure
20,1	Butansäure	40,5	Nonandisäuredimethylester
21,7	4-Methylpentansäuremethylester		

Die Hauptbestandteile der volatilen organischen Verbindungen im „Rohglycerin“ bildeten freie organische Säuren sowie Methylester organischer Säuren. Es ist anzunehmen, dass die analysierten Substanzen Nebenprodukte der Verseifung und der anschließenden Methylierung von Pflanzenöl zu Biodiesel waren, bei dessen Produktion Glycerin in großen Mengen als Nebenprodukt anfällt. Bei der Verarbeitung des Biokraftstoffs kann das Glycerin vom Biodiesel abgetrennt werden und mittels Aufreinigung zu hohen Glycerinqualitäten aufgearbeitet werden.

4.4.7 Nachweis flüchtiger organischer Substanzen mittels HS-GC/MS

4.4.7.1 Material und Methoden

Geräteparameter

Geräteparameter GC/MS

Messgerät	6890 Series GC System, Agilent, Böblingen
Detektor	5975C inert MSD with Triple-Axis-Detector, Agilent, Böblingen
Injektor	G 1888 Network Headspace Sampler, Agilent, Böblingen
Injektionsmodus	Headspace-Injektion, Splitverhältnis = 0,2 : 1
Temperatur Headspace-Ofen	70 °C

Injektortemperatur	250 °C
Trennsäule	DB 1301 (60 m, 0,32 mm I.D., 1 µm Filmdicke), J & W Scientific, Agilent, Böblingen
Trärgas	Helium, 1 mL/min
Temperaturprogramm	40 °C für 5 min, mit 5 °C/min auf 80 °C heizen, mit 15 °C/min auf 270 °C heizen und 10 min halten
Messmodus	EI: 70 eV Full-Scan-Mode: Massenbereich 45 - 450 u

Jeweils 10 mL Probe wurden in ein 20 mL-Headspace-Probengefäß gefüllt und zur Temperierung und Messung in den Headspace-Autosampler eingebracht.

4.4.7.2 Ergebnisse und Diskussion

Bei der Headspace-GC/MS-Bestimmung der pharmazeutischen und technischen Glycerinqualitäten („Glycamed 99,7%“, „Glycamed 86,5%“ und „Glycatec 99,5%“ der Firma Glaconchemie sowie „Glycerol 99%“ der Firma Applichem) konnte kein Auftreten von Signalen in den erhaltenen Chromatogrammen festgestellt werden.

Die Messung des „Rohglycerins“ hingegen zeigte ein Chromatogramm, in welchem die detektierten Peaks den in Tabelle 17 aufgeführten Substanzen durch einen Vergleich mit Standardspektren des NIST zugeordnet werden konnten.

Tabelle 17: Headspace-GC/MS-Untersuchung des „Rohglycerins“

R _T [min]	Substanz	R _T [min]	Substanz
7,4	Essigsäuremethylester	19,4	Hexansäuremethylester
10,8	Propionsäuremethylester	21,0	Heptansäuremethylester
14,4	Buttersäuremethylester	22,3	Octansäuremethylester
17,4	Pentansäuremethylester		

Die Headspace-GC/MS-Bestimmung des „Rohglycerins“ ohne vorherige Probenanreicherung zeigte im Vergleich zum Aufarbeitsverfahren mit Hilfe der SPME ein signalärmeres Chromatogramm. In diesem kamen ausschließlich die Methylester der homologen Reihe aliphatischer organischer Säuren mit einer Kettenlänge zwischen zwei und acht Kohlenstoffatomen vor. Freie Säuren oder Alkohole wie bei einer Anreicherung mittels SPME konnten nicht nachgewiesen werden. Die höhere Temperatur bei der Temperierung des Probengefäßes führte damit nicht zu einer verbesserten Analyse flüchtiger Substanzen im „Rohglycerin“. Mit Hilfe der Festphasenmikroextraktion war es demnach möglich, auch die geringen Gehalte organischer Fettsäuren und Alkohole im Gasraum der Probe anzureichern und empfindlich nachzuweisen.

4.5 Korrosionsschutzeigenschaften des Glycerin-KSS

4.5.1 Zusammenfassung

Mit Hilfe von Korrosionsschutzprüfungen nach DIN 51360-2 [28] wurde ermittelt, dass ein ansteigender Glyceringehalt in Glycerin-/Wasser-Mischungen die Rostbildung von Eisen unterdrückte. Zur weiteren Korrosionshemmung eisenhaltiger Metalle wurde dem Fluid ein Korrosionsinhibitor auf der Basis einer Amin-neutralisierten aromatischen Carbonsäure zugesetzt. Hierdurch und durch den gleichzeitigen Einsatz von Leistungsadditiven konnte im fertig formulierten Glycerin-KSS unter den Versuchsbedingungen eine vollständige Hemmung der Eisenoxidation erzielt werden.

4.5.2 Einleitung

Im Gegensatz zu ölbasierten Kühlschmierstoffen besteht bei der technischen Anwendung wassergemischter Kühlschmierstoffe die Gefahr einer korrosiven Wirkung auf die bearbeiteten Werkstücke und Teile der Werkzeugmaschine. Um das Rosten von Stahlteilen zu verhindern, werden in wässrigen Schmierstoffen üblicherweise Kombinationen von Korrosionsschutzadditiven eingesetzt, deren Aufgabe in der Bildung eines Schutzfilms auf den Metalloberflächen besteht. Eine Oxidation des Eisens kann durch das Blockieren des Sauerstoff- und Wassertransports zur Metalloberfläche somit wirksam verhindert werden [5].

Wassergemischten Kühlschmierstoffen werden in der Praxis häufig organische Säuren zugesetzt. Diese werden durch die Beimengung basischer Amine neutralisiert und drängen die Korrosion eisenhaltiger Metalle bei einem basischen pH-Wert des Schmierstoffs zurück¹⁵.

Im Glycerin-KSS wird eine Arylsulfonaminocarbonsäure in Kombination mit verschiedenen Aminen zum Schutz eisenhaltiger Metallteile verwendet. Um den geringst notwendigen Gehalt des Korrosionsinhibitors im Kühlschmierstoff, bei dem eine ausreichende Wirksamkeit gegenüber der Bildung von Rost gewährleistet ist, zu ermitteln, wurden Korrosionsschutzprüfungen nach DIN 51360-2 [28] mit unterschiedlichen Glycerin- und Additivkonzentrationen durchgeführt. Die Versuche stellen damit eine Ergänzung zu den bereits zuvor von DAW-Aerocit GmbH und Carl Bechem GmbH durchgeführten Korrosionsschutzprüfungen (siehe hierfür Kapitel 5.3.1) dar, in denen nachgewiesen wurde, dass eine Additivierung der Glycerin-/Wasser-Mischung mit Korrosionsinhibitoren notwendig ist. Zusätzlich zu den in Kapitel 5.3.1 aufgeführten Untersuchungen wurde die Menge der verwendeten Korrosionsschutzadditivierung variiert.

4.5.3 Grundlagen

Zur Ermittlung der Korrosionseigenschaften des Kühlschmierstoffs wurden Metallspäne aus Gusseisen auf einem runden Filterpapier verteilt. Danach wurden die Metallspäne mit dem Kühlschmierstoff benetzt. Nach einer Wartezeit von zwei Stunden wurde das Filter von den Metallspänen befreit und mit Wasser sowie Aceton abgespült. Das getrocknete Filter wurde

¹⁵ In basischen Medien wird die Korrosionsneigung eisenhaltiger Metalle herabgesetzt, jedoch werden Buntmetalle und Aluminium bevorzugt angegriffen. Ein pH-Wert um 9 wird häufig als Kompromiss zum Schutz möglichst vieler Materialien gewählt.

anschließend visuell auf das Vorkommen von Korrosionsabzeichnungen kontrolliert. Die Größe und die Anzahl der Rostspuren bestimmten den Korrosionsgrad der Metallspäne und damit die korrosionsverhindernden Eigenschaften des Kühlschmierstoffs [28].

4.5.4 Material und Methoden

Verwendete Chemikalien

Calciumchlorid, Merck, Darmstadt

Magnesiumsulfat, Riedel-de Haën, Seelze

Verwendete Materialien

Metallspäne	Gusseisen GG 25, trocken gedreht, nach DIN 51360-2 [28], Riegger Industriehandel, Reinbeck
Filter	589 ² Weißbandfilter, Durchmesser 70 mm, Schleicher & Schuell, Dassel
Petrischale	Petrischale aus Glas, Durchmesser 90 mm

Korrosionseigenschaften von Glycerin-/Wasser-Mischungen

Vor der Zugabe von Korrosionsschutzadditiven wurde ermittelt, ob steigende Glycerinanteile in Glycerin-/Wasser-Mischungen positive Auswirkungen auf die Verringerung der korrosiven Aktivität von Wasser haben. Hierfür wurden Glycerin-/Wasser-Mischungen mit Glycerinanteilen von 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 und 100 vol.-% hergestellt. Alle zur Prüfung eingesetzten Mischungen wurden mit Wasser einer definierten Gesamthärte von 3,58 mmol/L angesetzt. Die Versuchsdurchführung erfolgte analog der Norm DIN 51360-2 [28].

Bestimmung des erforderlichen Mindestgehaltes an Korrosionsschutzadditiven

Im Anschluss an die Vorversuche wurde ein praxisrelevanter Glycerinanteil von 40% ausgewählt, bei dem die Zugabe ansteigender Mengen an Korrosionsschutzadditiven erfolgte. Hierbei war darauf zu achten, dass Korrosionsschutzsäuren und Amine im gleichen Verhältnis hinzugefügt werden mussten, da anderenfalls der auf 9 eingestellte pH-Wert des wässrigen Systems unzulässigerweise verändert wurde. Um dies umzusetzen, wurde eine Mischung bestehend aus 34% einer aromatischen Carbonsäure und 66% Triethanolamin eingesetzt (geliefert von Fa. DAW und Fa. Bechem, siehe Kapitel 5.3.1), die der Glycerin-/Wasser-Mischung in 0,2%-Schritten zugegeben wurde und im Folgenden als „Korrosionsschutz 1“ bezeichnet wird. Daneben musste den Prüflösungen zur Einstellung des pH-Wertes ein weiteres Amin (ADDITIV BA) in 0,02%-Schritten hinzugefügt werden. Somit wurden bei der 40%igen Glycerin-/Wasser-Mischung folgende Probenvarianten untersucht:

1. 0,2% Korrosionsschutz 1 + 0,02% ADDITIV BA,
2. 0,4% Korrosionsschutz 1 + 0,04% ADDITIV BA,
3. 0,6% Korrosionsschutz 1 + 0,06% ADDITIV BA,

4. 0,8% Korrosionsschutz 1 + 0,08% ADDITIV BA,
5. 1% Korrosionsschutz 1 + 0,1% ADDITIV BA.

Korrosionsschutzeigenschaften des Glycerin-KSS

Auf der Basis der zuvor gewonnenen Daten wurde der fertig formulierte Glycerin-KSS mit einem Glyceringehalt von 40%, 1% Korrosionsschutz 1 und 0,1% ADDITIV BA sowie weiteren Leistungsadditiven zur Prüfung der Korrosionsschutzeigenschaften gemäß DIN 51360-2 [28] eingesetzt.

4.5.5 Ergebnisse und Diskussion

Zur Auswertung der Versuche wurden die Anzahl und die Größe der von den Metallspänen hervorgerufenen Korrosionsabzeichnungen auf den Filterpapieren bestimmt. Nach DIN 51360-2 [28] konnte daraufhin eine Bewertung des Korrosionsgrades der Späne erfolgen.

Korrosionseigenschaften von Glycerin-/Wasser-Mischungen

Nach Durchführung der Korrosionsschutzprüfungen zeigte sich eine Abhängigkeit des Korrosionsgrades der Metallspäne vom Glycerinanteil der Glycerin-/Wasser-Mischung. Je mehr Glycerin in der Mischung vorhanden war, desto geringer waren die Rostspuren auf den Filterpapieren. Ab einer Glycerinkonzentration von 80% konnten keine Korrosionsabzeichnungen auf den Rundfiltern mehr beobachtet werden. Abbildung 85 veranschaulicht die Korrosionsminderung aufsteigender Glyceringehalte in Mischung mit Wasser. Jedoch wird auch deutlich, dass bei einem praxisrelevanten Glycerinanteil von 40% eine Additivierung mit Korrosionsinhibitoren unerlässlich ist.

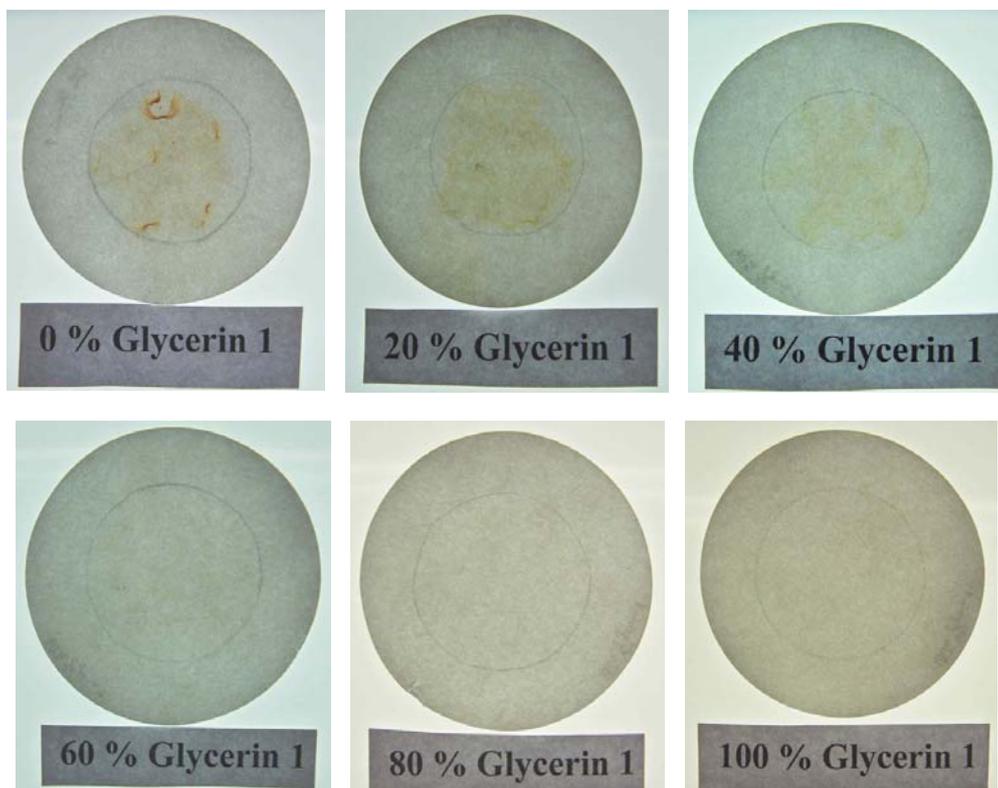


Abbildung 85: Korrosionsschutzeigenschaften von Glycerin-/Wasser-Mischungen

Bestimmung des erforderlichen Mindestgehaltes an Korrosionsschutzadditiven

Anhand von Abbildung 86 ist zu erkennen, dass zum Verhindern stärkerer Korrosionserscheinungen Mindestgehalte von 1% Korrosionsschutz 1 und 0,1% ADDITIV BA im glycerinhaltigen Kühlschmierstoff notwendig waren. Dies entspricht einem 0,33%igen Anteil der Arylsulfonaminocarbonsäure im Kühlschmierstoff.

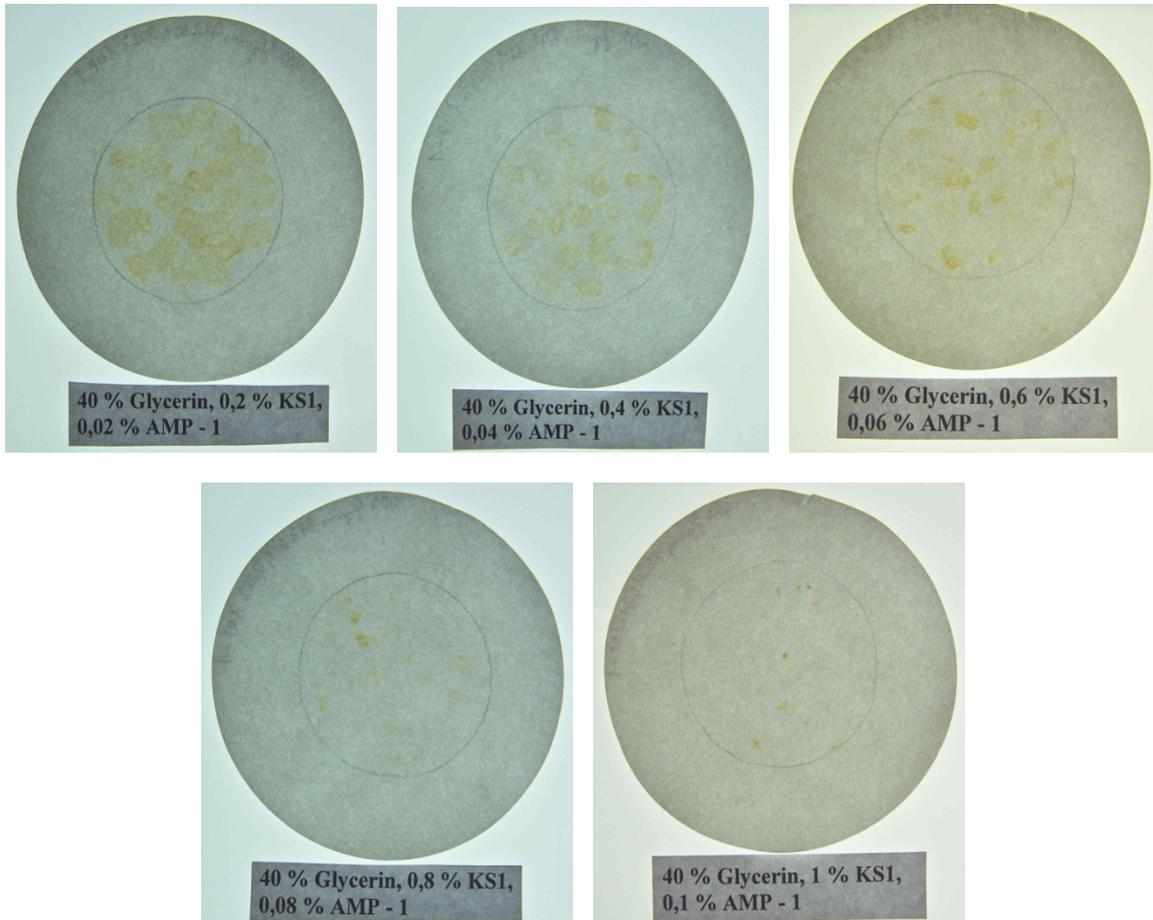


Abbildung 86: Korrosionsschutzwirkung durch die Konzentrationserhöhung von Korrosionsschutzadditiven

Korrosionsschutzeigenschaften des Glycerin-KSS

Die Prüfung der korrosiven Wirkung des fertig formulierten Glycerin-KSS ergab eine vollständige Hemmung der Bildung von Rost auf Gusseisenstäben. Auf den Rundfiltern waren keine Korrosionsabzeichnungen zu erkennen. Da jedoch bei der Verwendung von 1% Korrosionsschutz 1 und 0,1% ADDITIV BA in Abwesenheit von Leistungsadditiven leichte Korrosionsspuren auf den Filterpapieren beobachtet wurden (siehe oben), ließ dies den Schluss zu, dass durch die Verwendung von Leistungsadditiven ein zusätzlicher Schutz der Metalloberflächen gegenüber einer Oxidation erreicht wird.

Somit kann gefolgert werden, dass bei der endgültigen Formulierung des Glycerin-KSS keine Korrosion der bearbeiteten Werkstücke und der Werkzeugmaschine zu erwarten ist.

4.6 Recycling, Entsorgung, Umweltverträglichkeit

4.6.1 Zusammenfassung

In Laborversuchen wurde die Aufreinigungsmöglichkeit glycerinhaltiger Schleifschlämme für die metallurgische Verwertung der Späne untersucht. So wurde gezeigt, dass mehrfaches Waschen unbewegter Schleifspanschüttungen mit Wasser zu einer weitgehenden Entfernung der organischen Substanzen auf den Spänen führt. In Modellversuchen konnte das gut wasserlösliche Glycerin vollständig von den Spänen entfernt werden, während im Glycerin-KSS enthaltene Additive schwerer von den Spänen zu extrahieren waren. Insgesamt zeigten die extrahierten Metallspäne organische Kohlenstoffgehalte von 0,03% im Modellversuch und 0,71% in Realproben.

Eine, falls erforderlich, gründlichere Aufreinigung des Schleifschlammes zur weiteren Reduzierung des Restkohlenstoffgehaltes erscheint mittels einer guten Durchmischung des Schleifschlammes während der Extraktion erreichbar zu sein. Die Verwertung der Späne in metallurgischen Prozessen sollte damit ohne zusätzliche Aufreinigungsprozesse möglich sein. Durch die Verwendung des Glycerin-KSS kann somit auf aufwändige Trennverfahren mit organischen Lösungsmitteln oder Tensidlösungen zum Aufreinigen der Späne verzichtet werden. Dies stellt einen deutlichen ökologischen und ökonomischen Vorteil gegenüber der spanenden Metallbearbeitung mit ölbasierten Kühlschmierstoffen dar [29].

Die bei der Späneaufreinigung anfallenden Waschwässer sind durch aerobe Mikroorganismen gut abbaubar. Dementsprechend könnten die Waschwässer der biologischen Klärung einer kommunalen Kläranlage zugeführt und dort aufgereinigt werden.

Ein weiterer umweltrelevanter Aspekt ist die Reinigung bearbeiteter Werkstücke nach dem Fertigungsprozess. Durch die Verwendung ausschließlich wasserlöslicher Bestandteile im Glycerin-KSS erscheint eine ausschließliche Reinigung mit Wasser in einer Werkstückwaschanlage realisierbar zu sein. Die Behandlung mit Tensidlösungen und/oder organischen Lösungsmitteln wäre dadurch nicht erforderlich.

Nach dem Standzeitende steht der Glycerin-KSS zur weiteren stofflichen oder energetischen Verwertung an. Als nachhaltige Verwertungsmöglichkeiten wurden der hydrothermale Abbau des Glycerins, der Eintrag in eine Biogasanlage und die Stromproduktion in mikrobiologischen Brennstoffzellen aufgezeigt.

4.6.2 Reinigung von Metallspänen für die stoffliche Verwertung

4.6.2.1 Einleitung

Bei spanenden Bearbeitungsprozessen fallen in erheblichem Maße Metallspäne als Abfallprodukt an. So wird das derzeitige Aufkommen an ölhaltigen Schleifschlämmen in Deutschland auf ca. 220.000 t/a [30] geschätzt. Die beim Schleifen entstehenden Späne werden mit Hilfe des Kühlschmierstoffs vom bearbeiteten Werkstück abtransportiert und aus dem Innenraum der Werkzeugmaschine gespült. Daraufhin werden die Späne durch Filtration vom KSS getrennt.

Die Metallspäne weisen nach der Abtrennung aus dem KSS noch einen hohen Gehalt an anhaftendem Kühlschmierstoff auf. Dieses stellt ein Problem bei der weiteren Verwendung der Späne dar. So ist Schleifschlamm bei einer Belastung von mehr als 1 bis 3% organischer Substanz ein mit hohen Kosten zu entsorgender Sonderabfall, während die Späne bei geringeren Organikgehalten gewinnbringend in metallurgischen Prozessen eingesetzt werden können [30,31,32,33]. Nach Angaben des Wirtschaftsministeriums Baden-Württemberg können Metallbriketts mit einem Restölgehalt unter 2% in Stahlwerken und Gießereien eingeschmolzen werden [30]. Andere Quellen geben für eine pyrometallurgische Verwertung von Schleifschlamm einen maximalen Restölgehalt von 1% an [31,32].

Im Falle des Glycerin-Kühlschmierstoffs sind die Schleifspäne hauptsächlich mit Glycerin, Wasser, Korrosionsschutz- und Leistungsadditiven beaufschlagt, wovon Glycerin den Großteil der organischen Substanz darstellt. Aufgrund der sehr guten Wasserlöslichkeit von Glycerin wurde erwartet, dass eine Spülung des Schleifschlammes mit Wasser bereits zu einer erheblichen Reduzierung des organischen Substanzgehaltes führt. Um dies zu überprüfen, wurden in Modellversuchen trockene Metallspäne mit Kühlschmierstoff benetzt und anschließend mit Wasser mehrfach extrahiert. Danach wurde der gesamte organische Kohlenstoff (TOC – Total Organic Carbon) als Parameter für das Vorhandensein von organischen Kohlenwasserstoffen sowohl der Metallspäne als auch der wässrigen Eluate bestimmt. Nach Durchführung der Modellversuche wurden reale Schleifschlämme untersucht.

4.6.2.2 Grundlagen

Nach DIN EN 1484 ist der gesamte organische Kohlenstoff (TOC) ein Maß für den Kohlenstoffgehalt gelöster und ungelöster organischer Stoffe in Wasser [34]. Jedoch liefert der TOC keinen Hinweis auf die Art der organischen Substanz. Zur Ermittlung des TOC von Metallspänen und wässrigen Waschflüssigkeiten wurde der Küvettentest LCK 381 der Firma HACH-LANGE GmbH verwendet.

Die Bestimmung des TOC erfolgt durch Oxidation des gesamten in der Probe vorhandenen Kohlenstoffs mit Natriumperoxodisulfat. Dadurch wird der gebundene Kohlenstoff zu Kohlenstoffdioxid umgesetzt, das in eine Indikatorlösung mit Thymolblau geleitet wird. Hierdurch ändert der Indikator seine Farbe und die Absorption bei 435 nm steigt an. Der Anstieg der Absorption ist proportional zur CO₂-Konzentration.

4.6.2.3 Material und Methoden

Modell-KSS	50,4 g Glycerin, je 2 mL Additiv 2, 5, 6D und Additiv 9, 1 mL Korrosionsschutz 1 und 0,1 mL ADDITIV BA mit Leitungswasser auf 100 mL aufgefüllt
Metallspäne	Gusseisen GG 25, trocken gedreht, nach DIN 51360-2, Riegger Industriehandel, Reinbeck [28]
Filter	Blaubandfilter 589/3, Schleicher & Schuell GmbH, Dassel

TOC-Bestimmung	Küvetten-Test LCK 381, Hach Lange GmbH, Düsseldorf
Heizblocktemperatur	100 °C
Glycerinbestimmung	siehe Kapitel 4.2.3

Geräteparameter Photometer

Messgerät	Dr Lange Spektralphotometer Cadas 100, Hach Lange GmbH, Düsseldorf
Wellenlänge	435 nm

Vorversuch - Extraktion von Glycerin-benetzten GG 25-Spänen

In einem Vorversuch wurden 3,777 g Metallspäne in ein Blaubandfilter eingewogen und mit 1,470 g Glycerin benetzt. Das Filter mit den Spänen wurde anschließend in einem Glastrichter fünfmal mit je 40 mL dest. Wasser vollständig gefüllt. Die ablaufenden Extrakte wurden in fünf Fraktionen aufgefangen, quantitativ in 50 mL-Messkolben überspült und aufgefüllt.

Zur vollständigen Extraktion des Glycerins wurde eine Soxhlet-Extraktion durchgeführt. Hierfür wurde das Filter mit den Spänen aus dem Glastrichter entfernt, in eine Soxhlet-Hülse überführt und über 4 Stunden mit 200 mL Wasser extrahiert. Mittels UV-Test konnte der Glycingehalt der jeweiligen Extrakte bestimmt (siehe dazu Kapitel 4.2.3) und eine Bilanz aufgestellt werden.

Vorversuch - Extraktion von Modell-KSS-benetzten GG 25-Spänen

In einem weiteren Versuch wurden Metallspäne für mehrere Stunden in Modell-KSS gehalten. Nach dem Abfiltrieren des überschüssigen Modell-KSS wurden die Späne an der Luft bei 35 °C für 3 Stunden getrocknet. Anschließend wurden 10,285 g der Späne in ein Blaubandfilter eingewogen und mit fünfmal 40 mL dest. Wasser extrahiert. Von den Extrakten wurden jeweils der Glycingehalt und der TOC gemäß Anleitung des Küvetten-Tests bestimmt. Zusätzlich wurden die TOC-Gehalte der Metallspäne vor und nach der wässrigen Extraktion ermittelt.

Da es für die Bestimmung des TOC an Metalloberflächen kein standardisiertes Testverfahren gibt, wurde der Küvetten-Test so modifiziert, dass anstatt der Probenflüssigkeit unterschiedliche Mengen an Metallspänen in die Reaktionsgefäße eingewogen wurden. Der TOC wurde vor und nach der Extraktion der Späne ermittelt. Außerdem wurden ein Blindwert von unbehandelten Spänen sowie eine Kontrolle mit einer definierten Einwaage von Glycerin auf Metallspänen mitgeführt.

Extraktion von Schleifschlamm

Zur Aufreinigung von Realproben wurden Späne aus Schleifversuchen mit dem Kugellagerstahl 100Cr6 mit Hilfe eines Cellulosefilters aus dem Glycerin-KSS isoliert.

4,558 g des Schleifschlammes wurden in ein Blaubandfilter eingewogen und wie oben beschrieben fünfmal extrahiert und danach getrocknet. Von den erhaltenen fünf Fraktionen wurden jeweils der

Glyceringehalt und der TOC bestimmt. Des Weiteren wurden die TOC-Gehalte der Späne vor und nach der Extraktion in je einer Dreifachbestimmung ermittelt.

4.6.2.4 Ergebnisse und Diskussion

Vorversuch - Extraktion von Glycerin-benetzten GG 25-Spänen

Bei der Extraktion der Metallspäne dauerte ein Filterdurchlauf mit 40 mL Wasser ca. 30 min. Somit blieben die Späne während jeder der insgesamt fünf Extraktionen etwa 30 min von Wasser umgeben, sodass das Glycerin in diesem Zeitraum in die wässrige Phase migrieren konnte. Von den fünf erhaltenen Fraktionen wurden die in Tabelle 18 angegebenen Glyceringehalte bestimmt:

Tabelle 18: Glycerinbestimmung von Fraktionen der Späneextraktion

	Glyceringehalt [g/L]	Glyceringehalt [g/50 mL]
Fraktion 1	16,245	0,812
Fraktion 2	8,122	0,406
Fraktion 3	3,748	0,187
Fraktion 4	0,081	0,004
Fraktion 5	< 0,008	< 0,0004

Die auf die fünf Extraktionen folgende Soxhlet-Extraktion ergab einen Glyceringehalt des Extrakts unterhalb der Nachweisgrenze von 0,008 g/L. Da in einem Wiederfindungsexperiment belegt werden konnte, dass die Soxhlet-Extraktion bei Glycerin-benetzten Metallspänen nahezu 100%ige Ausbeuten garantiert, kann gefolgert werden, dass bei den vorangegangenen Extraktionsschritten das gesamte Glycerin von den GG 25-Spänen gewaschen wurde.

Insgesamt konnten in den ersten vier Fraktionen der Späneextraktion 1,409 g Glycerin nachgewiesen werden. Unter Einbeziehung der Wiederfindungsrate von 98% bei der Glycerinbestimmung befanden sich 1,438 g Glycerin in den Fraktionen 1 bis 4. Bei einer Einwaage von 1,470 g Glycerin ergab dies eine 98%ige Extraktionsausbeute.

Vorversuch - Extraktion von Modell-KSS-benetzten GG 25-Spänen

Für einen Extraktionsschritt mit 40 mL Wasser wurden auch bei diesem Versuch ca. 30 min benötigt. Die Extrakte wiesen die in Tabelle 19 angegebenen Glycerin- und TOC-Gehalte auf.

Tabelle 19: Glycerin- und TOC-Gehalte der Extraktion von KSS-benetzten Metallspänen

	Glycerin [g/L]	TOC [mg/L]
Fraktion 1	2,150	885
Fraktion 2	0,172	124
Fraktion 3	0,019	84
Fraktion 4	< 0,008	< 60
Fraktion 5	< 0,008	75

Die Glyceringehalte aus Tabelle 19 belegen, dass während der ersten drei Extraktionsschritte nahezu das gesamte Glycerin von den Metallspänen entfernt wurde.

Der Kohlenstoffanteil des Glycerinmoleküls beträgt 39,13 mass%. Somit entfielen in Fraktion 1 bei einem TOC-Gehalt von 885 mg/L 841 mg/L auf Glycerin¹⁶. In Fraktion 2 und 3 waren dies 67 mg von 124 mg/L, bzw. 7 mg/L von 84 mg/L. Auch in Fraktion 5, in der kein Glycerin mehr nachgewiesen werden konnte, wurde mittels TOC organischer Kohlenstoff analysiert. Daraus kann geschlossen werden, dass Glycerin schneller als viele Additive von den Spänen extrahiert werden konnte.

In Tabelle 20 sind die TOC-Gehalte der Metallspäne vor und nach der wässrigen Extraktion dargestellt. Alle Gehalte sind bereits auf die Einwaage der Späne bezogen.

Tabelle 20: TOC-Gehalte von Metallspänen

	TOC [%]
SVE ¹⁷	0,58
SNE ¹⁸ - 1	0,03
SNE - 2	0,03
SNE - 3	0,03
Mittelwert SNE	0,03
Blindwert	0,05
Kontrolle	0,15

Aus Tabelle 20 wird deutlich, dass sich nach der wässrigen Extraktion der Metallspäne nur noch 0,03% organischer Kohlenstoff auf der Metalloberfläche befand. Selbst beim Blindwert mit unbehandelten Spänen wurde ein etwas höherer TOC-Gehalt als Vorbelastung festgestellt.

¹⁶ 2,150 g/L organischer Kohlenstoff in Fraktion 1 × 0,3913 = 841 mg/L

¹⁷ SVE = TOC-Gehalt der Metallspäne vor der wässrigen Extraktion

¹⁸ SNE = TOC-Gehalt der Metallspäne nach der wässrigen Extraktion

Anhand des TOC konnte nicht auf die Menge organischer Substanzen, die an den Spänen haftete, geschlossen werden¹⁹, da neben Glycerin weitere organische Verbindungen als Additive im Glycerin-KSS eingesetzt wurden. Der Summenparameter TOC verdeutlichte jedoch, dass der organische Substanzanteil der Metallspäne sehr gering war.

Vor der Extraktion der mit Modell-KSS benetzten Späne wurde ein TOC-Wert von 0,58% ermittelt. Dadurch ist von einem organischen Substanzgehalt der Späne > 1 % auszugehen²⁰.

Die Kontrolle wies einen TOC-Gehalt von 0,15% auf. Bei einer Einwaage von 0,31 mg Glycerin (entspricht 0,12% organischem Kohlenstoff) auf den Spänen wurde ein um 0,03% erhöhter organischer Anteil ermittelt. Da jedoch auch im Blindwert organischer Kohlenstoff nachgewiesen wurde und bei der Einwaage der sehr kleinen Probenmenge Messungenauigkeiten nicht zu vermeiden waren, lag der ermittelte TOC-Gehalt im erwarteten Bereich und bewies die Anwendbarkeit der Methode auf das zu Grunde liegende Problem.

Extraktion von Schleifspänen

Ein Extraktionsschritt mit 40 mL Wasser dauerte etwa 45 min und damit etwas länger als bei den Modellversuchen. In Tabelle 21 sind die ermittelten Glycerin- und TOC-Gehalte der wässrigen Extraktion von Schleifschlamm aufgeführt.

Tabelle 21: Glycerin- und TOC-Gehalte der Extraktion von Schleifschlamm

	Glycerin [g/L]	TOC [mg/L]
Fraktion 1	18,717	11890
Fraktion 2	9,226	5157
Fraktion 3	0,812	555
Fraktion 4	0,091	137
Fraktion 5	0,013	87

Die in Tabelle 21 angegebenen Glycerin- und TOC-Gehalte zeigen, dass in den Extrakten im Vergleich zu den Modellversuchen wesentlich mehr organischer Kohlenstoff vorhanden war. Offensichtlich konnten die sehr feinen Metallspäne aufgrund ihrer größeren Oberfläche wesentlich mehr organische Substanz binden als die groben GG 25-Späne. Weiterhin wurde deutlich, dass in den Fraktionen 4 und 5 nur noch wenig organischer Kohlenstoff vorhanden war. Nach der Aufgabe von 120 mL Wasser (Fraktionen 1 - 3) konnte somit eine gute Extraktionsausbeute des Schleifschlammes erzielt werden.

¹⁹ Der TOC zeigt den Gehalt organischen Kohlenstoffs in der Probe an. In organischen Molekülen befinden sich außer Kohlenstoff weitere Atome, die durch den TOC nicht erfasst werden. Ist die Summenformel des organischen Moleküls unklar oder liegt eine Mischung organischer Substanzen vor, so kann mit Hilfe des TOC zwar der organische Kohlenstoff, jedoch nicht der Gehalt der organischen Substanz/en bestimmt werden.

²⁰ Mit Hilfe von Tabelle 19 wird gezeigt, dass Glycerin den größten Anteil der organischen Verbindungen auf den Metallspänen darstellte. Bei 0,58 % organischem Kohlenstoff auf den Spänen läge beim alleinigen Vorhandensein des Glycerins der organische Substanzgehalt bei $0,58 \times 0,3913$ (Kohlenstoffanteil des Glycerinmoleküls) = 1,48 %. Da auf den Spänen auch die Additive des Glycerin-KSS hafteten, konnte der organische Substanzgehalt der Späne nur auf > 1 % abgeschätzt werden.

Insgesamt wurde mit den fünf Extraktionen 892 mg organischer Kohlenstoff von den eingewogenen 4,588 g Schleifschlamm entfernt, was einem Anteil von 19,4% entsprach.

Die Organikgehalte der Metallspäne vor und nach der Extraktion mit 200 mL Wasser fasst Tabelle 22 zusammen.

Tabelle 22: Glycerin- und TOC-Gehalte von Schleifschlamm vor und nach der Extraktion

	TOC [%]
SVE ²¹ – 1	> 2,74 ²²
SVE – 2	> 0,19
SVE – 3	> 0,47
Mittelwert SVE	-
SNE ²³ – 1	0,74
SNE – 2	0,55
SNE – 3	0,83
Mittelwert SNE	0,71

Nach der Extraktion wiesen die Späne einen durchschnittlichen TOC-Gehalt von 0,71% auf. Bei einer Auswage der getrockneten Schleifspäne von 1576 mg entfielen somit 11 mg auf organischen Kohlenstoff. Demgegenüber stand eine Menge von 892 mg extrahiertem organischen Kohlenstoff. Dies belegte, dass mit einfachen Mitteln der organische Kohlenstoffgehalt der während des Schleifprozesses abgetrennten Späne von 19,7% auf 0,71% vermindert werden konnte.

Eine weitere Verringerung des Restkohlenstoffgehaltes erscheint mit dem vorhandenen Versuchsaufbau nicht möglich, da der feuchte Schleifschlamm aufgrund der geringen Teilchengröße während der Extraktion stark zusammenhaftete und das Extraktionsmittel somit nicht alle Stellen des Schleifschlammes gleich gut benetzen konnte. Für eine verbesserte Aufreinigung wäre eine ständige Durchmischung der Schleifspäne während der Extraktion erforderlich. Dadurch könnten alle Metallspäne im Schleifschlamm in gleicher Weise durch mehrfaches Spülen mit Wasser erschöpfend extrahiert werden.

4.6.3 Behandlung und Entsorgung von Waschwässern

4.6.3.1 Einleitung

Die in Abschnitt 4.6.2 durchgeführten Versuche zur Reinigung von Metallspänen zeigten, dass an den Spänen haftende organische Substanzen durch Spülen mit Wasser ohne den Zusatz von Tensiden weitgehend entfernt werden können. Somit würden bei der Übertragung des

²¹ SVE = TOC-Gehalt der Metallspäne vor der wässrigen Extraktion

²² Eine TOC-Bestimmung des Schleifschlammes vor der wässrigen Aufarbeitung war aufgrund des zu hohen Organikgehaltes der Späne nicht möglich. So wurde selbst bei kleinen Einwaagen die Testgrenze überschritten.

²³ SNE = TOC-Gehalt der Metallspäne nach der wässrigen Extraktion

Reinigungskonzeptes auf die technische Anwendung des Glycerin-KSS glycerinhaltige Waschwässer in großer Menge produziert. Aus ökologischen und ökonomischen Gründen wäre es deshalb vorteilhaft, die Waschwässer derart zu konditionieren, dass sie einer konventionellen kommunalen Kläranlage zugeführt und dort weiter aufbereitet werden können.

Zur Bewertung der Belastung von Abwässern ist der biochemische Sauerstoffbedarf nach einer Messzeit von fünf Tagen (BSB_5) eine wichtige Kenngröße. So gibt der BSB_5 Auskunft über den Gehalt abbaubarer organischer Substanzen [35]. Mit Hilfe der in Kapitel 4.1.3 durchgeführten Versuche zur Respirationshemmung von Glycerin-/Wasser-Mischungen konnte nachgewiesen werden, dass Glyceringehalte unter 30% von Mikroorganismen einer Kläranlage prinzipiell abbaubar sind. Weiterhin wurde festgestellt, dass die Mikroorganismen einen längeren Zeitraum für die Adaption an die vorherrschenden Milieubedingungen benötigen, je höher die Glycerinkonzentration ist. Eine biochemische Oxidation geringer Glyceringehalte, wie sie in Waschflüssigkeiten vorliegen, sollte demgegenüber ohne eine lange Anpassungsphase der Mikroorganismen möglich sein. Ein zügiger Abbau des Glycerins in einer kommunalen Kläranlage wäre damit gewährleistet.

Neben Glycerin gelangen durch die wässrige Extraktion des Schleischlamms die Additive des Glycerin-KSS in die Waschwässer. Diese Additive liegen in den Waschwässern in vergleichsweise geringer Konzentration vor, könnten aber eine toxische Wirkung auf die Mikroorganismen der biologischen Klärung einer Kläranlage ausüben. Würde eine bestimmte Konzentration der potenziell toxischen Substanzen überschritten, so könnte der Stoffwechsel und die Vermehrung der im System vorhandenen Mikroorganismen gehemmt oder zum Erliegen gebracht werden [35]. Zur Abschätzung des toxischen Potenzials von Waschwässern der Späneaufreinigung war es aus diesen Gründen notwendig, BSB_5 -Bestimmungen in Gegenwart aller im Glycerin-KSS vorkommenden Additive durchzuführen.

4.6.3.2 Material und Methoden

Verwendete Chemikalien und Geräteparameter

Die für die Durchführung der BSB_5 -Versuche verwendeten Chemikalien sowie die Geräteparameter entsprachen den in Abschnitt 4.1.3.2 aufgeführten Angaben.

Herstellung des Probenmaterials

Zur BSB_5 -Bestimmung wurden verschiedene Verdünnungsstufen des Glycerin-KSS mit den in Tabelle 23 angegebenen Glyceringehalten eingesetzt. Die in Tabelle 23 aufgeführten Mengen des Glycerin-KSS wurden dazu mit Wasser verdünnt. Bei jeder Probe erfolgte, wie in Abschnitt 4.1.3.2 angegeben, außerdem die Zugabe von je 250 μ L Lösung A, B, C und D, 500 μ L ATH-Lösung, 12,5 mL Glucose-Glutaminsäure-Lösung sowie 2,5 mL Impfwasser.

Tabelle 23: BSB₅-Bestimmung von verdünnten Glycerin-KSS

Verdünnung	Glyceringehalt	Glycerin-KSS [mL]	Wasser [mL]
1 : 2	20%	125,0	108,5
1 : 2,7	15%	94,0	139,5
1 : 3,2	12,5%	78,0	155,5
1 : 4	10%	62,5	171,0
1 : 5,3	7,5%	47,0	186,5
1 : 8	5%	31,0	202,5
1 : 16	2,5%	15,5	218,0
1 : 40	1%	6,0	227,5

Die Versuchsdurchführung sowie das Ansetzen der Blindwert- und Kontrolllösung verliefen gemäß der in Abschnitt 4.1.3.2 aufgeführten Arbeitsvorschrift. Zur Bestimmung des biochemischen Sauerstoffbedarfs wurden die Proben bei 20 °C für fünf Tage im Dunkeln inkubiert.

4.6.3.3 Ergebnisse und Diskussion

Zur Auswertung der BSB-Versuche wurden in Abbildung 87 und Abbildung 88 die Sauerstoffzehrung der Probenansätze gegen die Versuchsdauer grafisch aufgetragen.

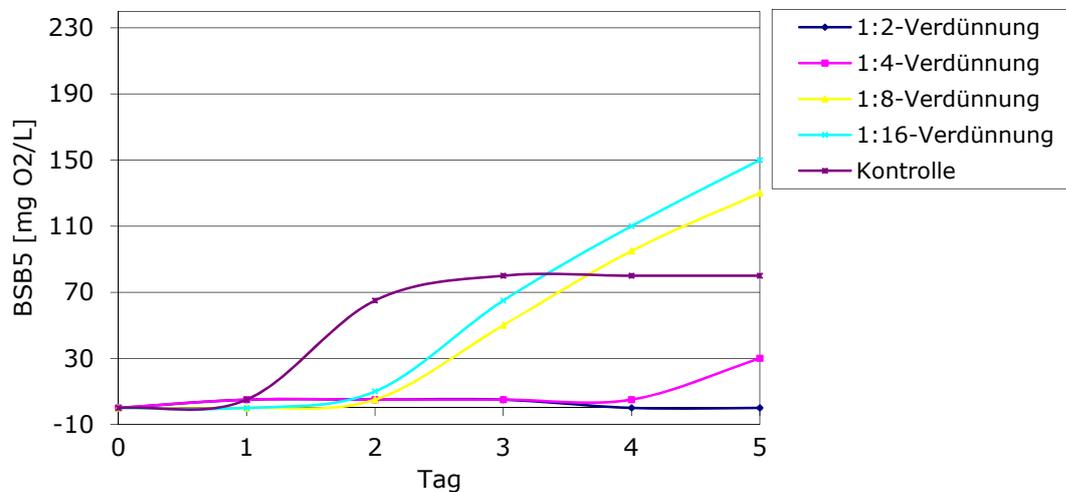


Abbildung 87: BSB₅ der 1:2-, 1:4-, 1:8- und 1:16-Verdünnung des Glycerin-KSS

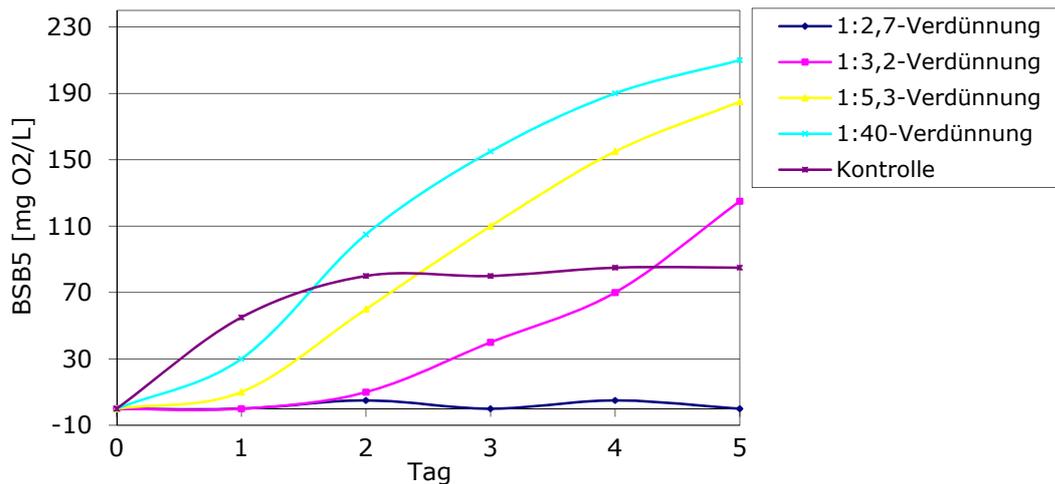


Abbildung 88: BSB₅ der 1:2,7-, 1:3,2-, 1:5,3- und 1:40-Verdünnung des Glycerin-KSS

Mit Hilfe der BSB₅-Versuche wurde festgestellt, dass bis zu einer Verdünnung des Glycerin-KSS von 1 : 2,7 eine Respirationshemmung von Mikroorganismenkulturen einer Kläranlage zu verzeichnen war. Höhere Verdünnungsfaktoren $\geq 1 : 3,2$ zeigten einen starken Anstieg des biochemischen Sauerstoffbedarfs innerhalb der Versuchsdauer von fünf Tagen. Dies deutet auf eine Abbaubarkeit des Glycerin-KSS hin. Da die Waschwässer der Späneaufreinigung grundsätzlich nur geringe Glycerin- und Additivanteile enthalten (bei hohen Gehalten könnte die Aufreinigung der Späne nur unzureichend durchgeführt werden), können die Abwässer somit als Nährsubstrat für Mikroorganismen dienen und der biologischen Klärung einer kommunalen Kläranlage zugeführt werden.

Informationen zum Abbauverhalten einzelner Additive konnten anhand der durchgeführten Versuche nicht gewonnen werden. Hierfür wäre eine separate BSB₅-Bestimmung aller im Glycerin-KSS vorliegenden Additive erforderlich.

4.6.4 Werkstückreinigung

Ein Aspekt bei der Feinbearbeitung metallischer Werkstücke ist deren Reinigung von anhaftenden Kühlschmierstoffresten, um störende Einflüsse auf nachfolgende Prozessschritte wie Beschichten oder Lackieren zu unterbinden. Hierfür werden die bearbeiteten Werkstücke üblicherweise in spezielle Waschanlagen eingebracht, in denen der Reinigungsprozess unter Verwendung von Tensidlösungen und/oder Lösungsmitteln durchgeführt wird.

In Abschnitt 4.6.2 wurde gezeigt, dass der organische Substanzgehalt Glycerin-KSS-haltiger Schleifschlämme durch die Extraktion mit Wasser auf einen geringen Restgehalt vermindert werden konnte. Da die Formulierung des Glycerin-KSS nur wasserlösliche Substanzen enthält, erscheint auch im Falle der Werkstückreinigung ein Entfernen anhaftender Kühlschmierstoffreste in Abwesenheit organischer Lösungsmittel oder wässriger Tensidlösungen realisierbar zu sein. Erhöhte Wassertemperaturen, die Verwendung von Hochdruckdüsen und die Anwendung von Ultraschall könnten hierbei den Aufreinigungsprozess den jeweiligen Anforderungen entsprechend verbessern.

4.6.5 Behandlung und Entsorgung gebrauchter Kühlschmierstoffe

Nach dem Standzeitende steht der Glycerin-KSS zur weiteren stofflichen oder energetischen Verwertung an. Herkömmliche nichtwassermischbare Kühlschmierstoffe und Kühlschmier-Emulsionen müssen nach der Verwendung in der Schleifmaschine aufwendig aufgearbeitet und kostenpflichtig entsorgt werden. Der Aspekt der Entsorgung ist hier allerdings nicht relevant. Der Glycerin-KSS ist vollständig wasserlöslich und enthält in großer Menge den mikrobiologisch (siehe Kapitel 4.6.3) und thermisch gut abbaubaren Bestandteil Glycerin. Dieser kann nach der Verwendung im Glycerin-KSS einer weiteren Nutzung zugeführt werden kann. Im Folgenden werden als Verwertungsmöglichkeiten der hydrothermale Abbau des Glycerins, der Eintrag in eine Biogasanlage und die Stromproduktion in mikrobiologischen Brennstoffzellen aufgezeigt.

Hydrothormaler Abbau des Glycerins

Bereits seit langem ist bekannt, dass das Erhitzen von Glycerin zu dessen Zersetzung in Acrolein, Wasser und einige Nebenprodukte führt (siehe hierzu auch Kapitel 4.3.2). Acrolein ist ein wichtiger Ausgangsstoff für die industrielle Synthese der essentiellen Aminosäure Methionin, die in einer Menge von jährlich 500.000 t hergestellt wird und hauptsächlich in der Supplementierung von Futtermitteln Verwendung findet [36]. In Forschung und Industrie wurden bereits zahlreiche Versuche zur Acroleinproduktion aus Glycerin unternommen, wobei z. T. gute Umsatzraten erzielt wurden [36]. Mit Hilfe der thermischen Behandlung des glycerinhaltigen Kühlschmierstoffabfalls könnte somit kostengünstig eine wichtige Basischemikalie für die Verwendung in der chemischen Industrie gewonnen werden.

In Laborversuchen wurden mit Hilfe einer Mikrowelle Glycerin und glycerinhaltige Kühlschmierstoffe hydrothermal abgebaut. Als Reaktionsmedium diente überkritisches Wasser. In mehreren Versuchsreihen wurde die Temperaturführung der Mikrowelle und damit der Energieeintrag zum Abbau des Glycerins variiert. Zusätzlich wurden Reaktionen in Gegenwart des sauren Katalysators Schwefelsäure durchgeführt. Mit Hilfe der photometrischen Glycerinbestimmung (siehe 4.2.3) wurde die Glycerinkonzentration vor und nach der Mikrowellenbehandlung ermittelt. Die Reaktionslösungen wurden zum Screening der Reaktionsprodukte mittels SPME-GC/MS untersucht (siehe 4.4.6). Das Hauptabbauprodukt Acrolein wurde gaschromatographisch quantifiziert (siehe 4.4.7).

Als Ergebnis der orientierenden Abbauprobe im eigenen Labor wurde festgestellt, dass Glycerin in der Mikrowelle prinzipiell zu Acrolein umgesetzt werden konnte, allerdings zunächst mit geringen Umsatzraten. Auch bei der Verwendung eines Schwefelsäure-Katalysators wurden nur geringe Reaktionsausbeuten unter 0,1% festgestellt. Neben Acrolein wurden keine weiteren Reaktionsprodukte beobachtet. Die geringe Reaktionsausbeute steht im Gegensatz zu Literaturangaben, nach denen bis zu 59% Glycerin in wässrigen Medien umgesetzt werden [36]. Um Acrolein in signifikanter Menge aus dem Glycerin-KSS herzustellen, ist es offenbar erforderlich, verbesserte Katalysatoren einzusetzen und die Reaktionsbedingungen zu optimieren.

Verwertung in einer Biogasanlage

Eine weitere Verwertungsmöglichkeit des verbrauchten Glycerin-KSS besteht in der Einbringung in eine Biogasanlage. Bereits seit langem wird überschüssiges Rohglycerin aus der Biokraftstoffherstellung für die Gewinnung von Biogas eingesetzt. Die Vergärung von Glycerin garantiert dabei hohe Biogaserträge von 850 L/kg oTM²⁴, aus welchen Energieerträge von 1472 kWh/t Frischmasse generiert werden können [37]. Im Vergleich dazu werden beim Abbau von Getreideschlempe und Kartoffelschlempe aus der Alkoholproduktion 640 L/kg oTM bzw. 670 L/kg oTM Biogas gewonnen [37].

Die gute Verwertungsmöglichkeit von Glycerin wurde in der Literatur beschrieben [38,39]. So wurden bei der Zugabe von 5%mass Rohglycerin zu Rindergülle Steigerungen des Biogasertrags von 269 L/kg oTM auf 825 L/kg oTM im Laborversuch beobachtet [38]. Verglichen mit theoretisch berechneten Werten wurde durch die Beifügung von Glycerin zu Rindergülle eine höhere Biogasproduktion ermittelt, was auf synergistische Effekte beim Abbau beider Substrate hindeutet [38]. Abfälle des Glycerin-KSS mit einem Glycerinanteil von 40% könnten demnach anderen Substraten zu einer Steigerung der Biogasproduktion hinzugefügt werden.

Zum Zweck der Entsorgung wurde bereits der Kontakt zu einem Biogasanlagenbetreiber hergestellt. Durch den Austausch von Analysendaten des Kühlschmierstoffabfalls wurde bestätigt, dass der Glycerin-KSS grundsätzlich für die Erzeugung von Biogas geeignet ist. Die Schwermetallgehalte des Schmierstoffabfalls sollten demnach das Wachstum und den Stoffwechsel anaerober Bakterien nicht hindern. Auch die organischen Bestandteile des KSS neben dem Glycerin (Leistungs- und Korrosionsschutzadditive) sollten wegen ihrer vergleichsweise geringen Konzentration keine negativen Effekte auf die Bakterienpopulation des Reaktors ausüben. Von großtechnischen Versuchen wurde bislang jedoch aufgrund des geringen Aufkommens der Schmierstoffabfälle abgesehen. Laut Aussage des Biogasanlagenbetreibers wäre bei einer Anlagenkapazität von 40 t Biomasse pro Tag die Zugabe von 1 t Glycerin-KSS nicht mit der Gewinnung signifikanter Daten zur Biogasproduktion verbunden gewesen. Es ist jedoch vorgesehen, den Verwertungsweg über eine Biogasherstellung weiter zu verfolgen.

Stromerzeugung in einer mikrobiologischen Brennstoffzelle

Neben dem hydrothermalen Abbau und der Biogasproduktion besteht beim Abfall des Glycerin-KSS die Möglichkeit zur Stromerzeugung in einer mikrobiologischen Brennstoffzelle. In einem Testversuch wurde eine 10 mM wässrige Glycerinlösung in einer mikrobiellen Brennstoffzelle mit mikrobiologisch belastetem Abwasser beimpft und die Stromerzeugung in der Zelle beobachtet. Der Versuch wurde über einen Zeitraum von 60 Tagen durchgeführt, wobei in Abständen von fünf bis zehn Tagen die Glycerinlösung in der Brennstoffzelle erneuert wurde. Als Elektrodenmaterial der Anode diente Kohlenstoff. Die Brennstoffzelle wurde unter anaeroben Bedingungen bei 35 °C betrieben.

Als Ergebnis der Versuche wurde festgestellt, dass beim mikrobiellen Abbau des Glycerins vergleichsweise hohe Stromdichten bis 0,3 mA/cm² gemessen wurden. Auf Basis der gewonnenen

²⁴ oTM = organische Trockenmasse bezeichnet die Differenz zwischen der Trockenmasse (Trocknen der Probe bei 40 °C) und der Asche (Veraschung bei 550 °C) und gibt die Masse organischer Verbindungen in einer Probe an.

Daten erscheint die Stromproduktion aus verdünnten Glycerin-KSS-Abfällen mit Hilfe mikrobiologischer Brennstoffzellen realisierbar zu sein. Die Durchführung weiterer Untersuchungen zu diesem Verwertungsweg mit Realproben von KSS-Abfällen ist geplant.

4.7 Ökotoxikologische Untersuchung des Glycerin-KSS

4.7.1 Zusammenfassung

Die Durchführung verschiedener ökotoxikologischer Testverfahren ermöglichte eine Abschätzung der biologischen Gesamtwirkung des Glycerin-KSS auf ausgewählte Organismen in der Umwelt. So wurde nachgewiesen, dass der fertig formulierte Glycerin-KSS im Vergleich zu einer handelsüblichen Kühlschmier-Emulsion deutlich geringere toxische Einflüsse auf die Süßwasserorganismen *Daphnia magna* und *Heterocypris incongruens* sowie das Salzwasserbakterium *Vibrio fischeri* ausübt. Ein Eintrag des Glycerin-KSS in Gewässer könnte dadurch im Vergleich zur Emulsion geringere biologische Gesamtwirkungen hervorrufen. Im Gegensatz dazu ergab der *Lepidium sativum*-Test eine vergleichsweise große toxikologische Wirkung des Glycerin-KSS auf den Bodenorganismus Gartenkresse. Mit Hilfe zusätzlicher Untersuchungen konnte nachgewiesen werden, dass insbesondere das schwefelbasierte Leistungsadditiv (Additiv 6D) für eine erhöhte toxische Wirkung des Glycerin-KSS auf alle eingesetzten Testorganismen verantwortlich ist. Bei der Verwendung eines alternativen Schwefelträgers könnte das toxische Potenzial des Glycerin-KSS weiter verringert werden.

4.7.2 Einleitung

Der Transport von Kühlschmierstoffen zum Anwender oder gebrauchter Schmierstoffe zum Entsorger stellt ein potentielles Risiko für die Umwelt dar, da die Flüssigkeiten im Falle von z. B. Unfällen unbeabsichtigt in die Umwelt gelangen können. Daneben besteht bei einer Überschwemmung der Produktionsstätte die Gefahr eines Eintrags der Schmierstoffe in die Natur. Ein weiteres Freisetzungsrisko stellen in der Werkzeugmaschine vernebelte Kühlschmierstoffe dar. Diese werden üblicherweise aus dem Arbeitsbereich abgesaugt und können nach der Filterung unter Umständen in die Umwelt freigesetzt werden.

Herkömmliche ölbasierte oder emulgierbare Kühlschmierstoffe bestehen vollständig oder teilweise aus unpolaren chemischen Verbindungen, die bei Pflanzen und Tieren toxische Wirkungen hervorrufen können. Der hier verwendete Glycerin-KSS enthält dagegen nur wasserlösliche Substanzen, die beim unbeabsichtigten Eintrag in Gewässer oder Böden verdünnt werden und für Lebewesen potentiell leichter zu verstoffwechseln sind. Mit Hilfe ökotoxikologischer Analysen wurde untersucht, welche Umweltwirkungen der Glycerin-basierte Kühlschmierstoff im Vergleich zu einer kommerziell erhältlichen Kühlschmier-Emulsion auf Wasser- und Bodenorganismen hat.

4.7.3 Grundlagen

Für die Untersuchung von Gewässern wurde mit *Daphnia magna* (Wasserfloh) ein Testorganismus gewählt, der in Seen und Teichen schwimmt. Da Wasserflöhe empfindlich auf Schadstoffeinträge in ihren Lebensraum reagieren, war es möglich, die akute Toxizität (48 h Testdauer) verdünnter Kühlschmierstoffe auf Wasserorganismen zu untersuchen [35].

Die chronische Toxizität der verdünnten Kühlschmierstoffe wurde in einem Langzeittest über sechs Tage mit dem Testorganismus *Heterocypris incongruens* (Kleinkrebs) bestimmt. Auch dieser Organismus schwimmt in Gewässern, hält sich jedoch ebenso im Sediment auf. *Daphnia magna* und *Heterocypris incongruens* sind beides Lebewesen des Süßwassers.

Als Vertreter des Salzwassers kamen gramnegative Bakterien der Art *Vibrio fischeri* (Leuchtbakterien) zum Einsatz. Zur Untersuchung von Bodenorganismen wurde die Testpflanze *Lepidium sativum* (Gartenkresse) verwendet.

Zur Ermittlung der ökotoxikologischen Wirkung wurden die Testorganismen mit dem verdünnten Kühlschmierstoff in direkten Kontakt gebracht. Neben dem Glycerin-KSS wurde zum Vergleich eine im Handel erhältliche Kühlschmier-Emulsion getestet, die in den gleichen Verdünnungsstufen wie der Glycerin-KSS eingesetzt wurde. Darüber hinaus wurde der Einfluss der Kühlschmierstoffe auf die Testorganismen mit regelmäßig in der Umwelt auftretenden Belastungen verglichen. Hierfür wurde ein Modell-Abwasser nach [40] synthetisch hergestellt und unverdünnt getestet.

4.7.4 Material und Methoden

Verwendete Chemikalien

Calciumchlorid, Harnstoff, di-Kaliumhydrogenphosphat, Natriumchlorid, alle Merck, Darmstadt
Pepton (pflanzlich), Fleischextrakt, Natriumdodecylsulfat, alle Fluka, Buchs, Schweiz
Magnesiumsulfat $\times 7 \text{ H}_2\text{O}$, Riedel-de Haën, Seelze
Triton® X-100, Alfa Aesar, Karlsruhe

Die für die ökotoxikologischen Untersuchungen benötigten Organismen und Chemikalien wurden in gebrauchsfertig zusammengestellten Testpaketen erworben.

<i>Daphnia magna</i> -Test	DAPHTOXKIT F Magna, Fa. MicroBioTests Inc., Gent, Belgien
<i>Heterocypris incongruens</i> -Test	OSTRACODTOXKIT F, Fa. MicroBioTests Inc., Gent, Belgien
<i>Vibrio fischeri</i> -Test	BioFix® Lumi Leuchtbakterien, gefriergetrocknet, Macherey-Nagel, Düren
<i>Lepidium sativum</i>	Gartenkresse <i>Lepidium sativum</i> , Fehling, Hannover

Geräteparameter

Inkubator mit Beleuchtung	Temperierschrank, WTW Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH, Weilheim
Luminometer	Microbics M 500 Toxicity Analyzer, Microbics Corp., Carlsbad, CA, USA
Petrischale	Petrischale aus Glas, Durchmesser 90 mm
Filterpapier	MN 615, Durchmesser 90 mm, Macherey-Nagel, Düren

Probenmaterial

In einem Vorversuch wurde der höchste Glycerinanteil ermittelt, bei dem in Mischung mit Wasser keine Wachstumshemmung der verschiedenen Organismen, bzw. im Falle der Leuchtbakterien keine Verringerung der Leuchtintensität, zu erwarten ist. Zu diesem Zweck wurden ökotoxikologische Untersuchungen mit Glycerin-/Wasser-Mischungen unterschiedlicher Verdünnungsstufen durchgeführt. Hierbei zeigte sich, dass eine Glycerinkonzentration von $\leq 1\%$ das Wachstum der Testorganismen *Daphnia magna*, *Heterocypris incongruens* und *Lepidium sativum* sowie die Leuchtintensität von *Vibrio fischeri* nicht negativ beeinflusste. Folglich wurde zur Durchführung der Hauptversuche der fertig formulierte Glycerin-KSS mit 40% Glycerin mindestens 1 : 40 verdünnt.

Neben dem fertig formulierten Glycerin-KSS wurde ein im Handel erhältlicher emulgierbarer Kühlschmierstoff untersucht. Durch das Mischen des Emulsion-Konzentrates mit Leitungswasser im Verhältnis 1 : 9 wurde die anwendungsfertige Kühlschmier-Emulsion hergestellt. Aus dieser wurden die für die ökotoxikologischen Tests benötigten Verdünnungen angefertigt.

Folgende Verdünnungsstufen der Emulsion und des Glycerin-KSS wurden für die Tests erstellt:

- 1 : 40
- 1 : 100
- 1 : 500
- 1 : 1000
- 1 : 5000

Das Auffüllen der Probenverdünnungen erfolgte je nach Test mit unterschiedlichen Lösungen.

- Für die *Daphnia magna*- und *Heterocypris incongruens*-Toxizitätstests wurden die mitgelieferten Nährsalzlösungen, die für das Überleben der Testorganismen notwendig waren, zur Verdünnung verwendet.
- Die *Lepidium sativum*-Samen enthalten ausreichend Nährstoffe zur Keimung und benötigen lediglich Wasser. Aus diesem Grund wurden die *Lepidium sativum*-Ansätze mit Leitungswasser verdünnt.
- Die *Vibrio fischeri*-Proben wurden mit destilliertem Wasser verdünnt und anschließend mit NaCl aufgesalzen, da die marinen Bakterien im Testmedium einen erhöhten Salzgehalt zum Überleben benötigen.

Als unbelastete Kontrolle diente das für den jeweiligen Testorganismus verwendete Nährmedium.

Das Modell-Abwasser wurde wie folgt hergestellt:

16,0 g Pepton
11,0 g Fleischextrakt
3,0 g Harnstoff
0,7 g NaCl
0,4 g $\text{CaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$
0,2 g $\text{MgSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$
2,8 g K_2HPO_4

Diesen Substanzen wurden ein anionisches (Natriumdodecylsulfat, 20 mg/L) und ein nicht-ionisches Tensid (Triton® X-100, 20 mg/L) hinzugefügt. Anschließend wurde mit destilliertem Wasser auf 1000 mL aufgefüllt.

Zur Bestimmung der toxikologischen Wirkungen einzelner Leistungsadditive wurden Lösungen mit 40% Glycerin, 1% Korrosionsschutz 1, 0,1% ADDITIV BA sowie 2% des jeweils untersuchten Leistungsadditivs (Additiv 2, Additiv 5, Additiv 6A, Additiv 6D, Additiv 9) angesetzt und 1 : 40- sowie 1 : 100-verdünnt in die ökotoxikologischen Tests eingesetzt.

Durchführung der Versuche

Im Folgenden werden lediglich Übersichten zu den Versuchsdurchführungen gegeben. Details sind den Beschreibungen der Testpakete zu entnehmen.

Daphnia magna (Wasserfloh)

Vor dem Beginn der Versuche befanden sich die Wasserflöhe im Überdauerungsstatus und mussten aktiviert und zum Schlüpfen gebracht werden. Die geschlüpften Organismen konnten anschließend in die Test- sowie in die Kontrolllösungen überführt werden. Die Inkubation der Ansätze wurde über eine Dauer von 48 Stunden durchgeführt. Anschließend wurde durch Auszählen ermittelt, wie viele Wasserflöhe in den verdünnten Kühlschmierstoffen im Vergleich zur Kontrolle abgestorben sind.

Heterocypris incongruens (Kleinkrebs)

Die Testorganismen befanden sich im Überdauerungsstatus und mussten zur Durchführung der Versuche aktiviert werden. Nach dem Schlüpfen wurden die Tiere in Testgefäße überführt, die zuvor mit Sediment sowie den Test- und Kontrolllösungen gefüllt wurden. Zur Untersuchung der chronischen Toxizität der verdünnten Kühlschmierstoffe wurden die Kleinkrebse für eine Dauer von sechs Tagen im Dunkeln inkubiert. Die Auswertung der Versuche erfolgte durch das Auszählen der Tiere und die Ermittlung des durch die Probe verursachten Absterbens der Testorganismen.

Vibrio fischeri (Leuchtbakterien)

Die gefriergetrockneten Leuchtbakterien wurden zu Beginn der Versuche reaktiviert und daraufhin mit den verdünnten Kühlschmierstoffen sowie den Kontrollflüssigkeiten gemischt. Als Nährmedium und Kontrolllösung diente aufgesalzenes, destilliertes Wasser. Mit Hilfe eines Luminometers wurde nach einer dreißigminütigen Exposition mit den Test- und Kontrolllösungen die Intensität des Leuchtens der Bakterien ermittelt. Anhand der Hemmung der natürlichen Leuchtleistung des

Organismus *Vibrio fischeri* konnte die Toxizität der belasteten Testlösungen im Vergleich zur Kontrolle bestimmt werden.

Lepidium sativum (Gartenkresse)

Zur Bestimmung der Toxizität verdünnter Kühlschmierstoffe auf den Bodenorganismus *Lepidium sativum* wurden Petrischalen mit Filterpapieren und jeweils 25 Gartenkressesamen bestückt. Im Anschluss daran wurden die Samen mit den Probe- und Kontrollflüssigkeiten befeuchtet und nach dem Verschließen der Petrischalen für 72 Stunden im Dunkeln bei Raumtemperatur gelagert. Als unbelastete Kontrollflüssigkeit diente kommunales Leitungswasser. Zur Auswertung wurden die Wurzellängen aller 25 Testpflanzen ermittelt. Die 20 längsten Wurzeln wurden anschließend für die statistische Beurteilung herangezogen. Anhand der durch die Proben verursachten Reduktionen des Wurzellängenwachstums konnte auf die Toxizität der Testlösungen geschlossen werden.

4.7.5 Ergebnisse und Diskussion

Daphnia magna (Wasserfloh)

Das Maß für die Toxizität der Probe bildete die Absterberate der Testorganismen. Hierbei wurde das Messergebnis in „Prozent“ der überlebenden Testorganismen im Vergleich zur ungehemmten Probe angegeben.

In Tabelle 24 sind die Ergebnisse der *Daphnia magna*-Versuche dargestellt.

Tabelle 24: Daphnia magna-Tests verdünnter Kühlschmierstoffe

	Glycerin-KSS überlebende Organismen [%]	Emulsion überlebende Organismen [%]
Verdünnung 1 : 40	0	0
Verdünnung 1 : 100	0	0
Verdünnung 1 : 500	0	0
Verdünnung 1 : 1000	10	0
Verdünnung 1 : 5000	100	0

Die *Daphnia magna*-Tests zeigten, dass der Glycerin-KSS ab einem Verdünnungsfaktor von 1000 im Vergleich zur Emulsion eine weniger toxische Wirkung auf die Testorganismen hatte. So überlebten im 1:1000-verdünnten Glycerin-KSS bereits 10% der eingesetzten Tiere. Bei einer höheren Verdünnung von 1:5000 war während der Versuchsdauer von 48 Stunden keines der Versuchstiere gestorben. Die Emulsion hingegen tötete in allen Verdünnungsstufen alle eingesetzten Wasserflöhe ab. Synthetisches Abwasser als Referenzsubstanz erwies sich als toxisch gegenüber den Testorganismen. Alle Versuchstiere überlebten die zweitägige Exposition mit dem Abwasser nicht.

Heterocypris incongruens (Kleinkrebs)

Die Messgröße des Tests stellte das Überleben des eingesetzten Testorganismus *Heterocypris incongruens* dar. Das Messergebnis wurde in „Prozent“ der überlebenden Testorganismen im Vergleich zur ungehemmten Kontrolle angegeben.

Tabelle 25 fasst die Ergebnisse der *Heterocypris incongruens*-Tests zusammen.

Tabelle 25: Heterocypris incongruens-Test verdünnter Kühlschmierstoffe

	Glycerin-KSS überlebende Organismen [%]	Emulsion überlebende Organismen [%]
Verdünnung 1 : 40	0	0
Verdünnung 1 : 100	30	0
Verdünnung 1 : 500	70	0
Verdünnung 1 : 1000	70	0
Verdünnung 1 : 5000	80	0

Tabelle 25 verdeutlicht die toxische Wirkung der Kühlschmier-Emulsion auf den Organismus *Heterocypris incongruens*. So starben auch in hohen Verdünnungsstufen während der Versuchsdauer von 6 Tagen alle eingesetzten Versuchstiere ab. Ein anderes Bild zeigte sich bei der ökotoxikologischen Untersuchung des Glycerin-KSS. Hier überlebten bereits ab einer Verdünnungsstufe von 1:100 30% der Testorganismen. Durch weiteres Verdünnen des Glycerin-KSS konnte die Anzahl der überlebenden Organismen erhöht werden. Im synthetischen Abwasser überlebten alle Kleinkrebse die Exposition mit der Testflüssigkeit.

Vibrio fischeri (Leuchtakterien)

Das Maß der akuten Toxizität der Probe war die Lumineszenzhemmung des eingesetzten Mikroorganismus *Vibrio fischeri*. Die Angabe des Messergebnisses erfolgte in „Prozent“ der Leuchtintensität der Bakterien in der Probe im Vergleich zur Kontrolle.

Tabelle 26: Vibrio fischeri-Test verdünnter Kühlschmierstoffe

	Glycerin-KSS Lumineszenz [%]	Emulsion Lumineszenz [%]
Verdünnung 1 : 40	62	46
Verdünnung 1 : 100	73	73
Verdünnung 1 : 500	100	62
Verdünnung 1 : 1000	100	76
Verdünnung 1 : 5000	100	100

Tabelle 26 verdeutlicht, dass die Lumineszenz der Bakterienart *Vibrio fischeri* durch die Exposition mit dem Glycerin-KSS im Vergleich zur Kühlschmier-Emulsion weniger stark gehemmt wurde. Bei

einem Verdünnungsfaktor von 500 wurde in der Glycerin-KSS-Probe die gleiche Leuchtintensität wie in der Kontrolle registriert, während dies im Falle der Kühlschmier-Emulsion erst bei einer Verdünnung von 1:5000 beobachtet wurde. Hieraus kann gefolgert werden, dass der Glycerin-KSS im Vergleich zur Kühlschmier-Emulsion weniger toxische Auswirkungen auf die Vermehrung und den Stoffwechsel des Bakteriums *Vibrio fischeri* ausübte. Synthetisches Abwasser zeigte keine negativen Einflüsse auf das Leuchten der Bakterien.

Lepidium sativum (Gartenkresse)

Das Messergebnis wurde in „Prozent“ der Wurzellänge der Testorganismen nach Kontakt mit der Probe im Vergleich zur Kontrolle angegeben.

Nach 72-stündigem Kontakt mit den Testlösungen wurden die in Tabelle 27 angegebenen Wurzellängen der Gartenkresse im Vergleich zur Kontrolle ermittelt.

Tabelle 27: Lepidium sativum-Test verdünnter Kühlschmierstoffe

	Glycerin-KSS Wurzellänge [%]	Emulsion Wurzellänge [%]
Verdünnung 1 : 40	23	89
Verdünnung 1 : 100	33	92
Verdünnung 1 : 500	77	87
Verdünnung 1 : 1000	69	92
Verdünnung 1 : 5000	82	100

Im Gegensatz zu den bisher durchgeführten ökotoxikologischen Testverfahren zeigte die Kühlschmier-Emulsion beim *Lepidium sativum*-Test eine weniger toxische Wirkung als der Glycerin-KSS. So wurde im Falle der Emulsion in Verdünnungsstufen zwischen 1:40 und 1:1000 eine geringe Hemmung des Wurzellängenwachstum von jeweils etwa 10% erfasst. Bei einem Verdünnungsfaktor von 5000 wurden keine Veränderungen der Wurzellänge im Vergleich zur Kontrolle beobachtet. Durch die Verwendung des Glycerin-KSS wurde hingegen eine deutliche Hemmung des Wurzellängenwachstums hervorgerufen, sodass das toxische Potenzial des Glycerin-KSS auf die Gartenkresse höher einzuschätzen ist als die Wirkung der Kühlschmier-Emulsion. Im synthetischen Abwasser wurde eine Hemmung des Wurzellängenwachstums von 22% beobachtet.

Toxikologische Wirkung einzelner Additive

Anhand der Tests zeigte sich, dass insbesondere das im fertig formulierten Glycerin-KSS enthaltene Additiv 6D für die toxische Wirkung des Kühlschmierstoffs verantwortlich ist. Für eine verbesserte ökologische Gesamtwirkung wäre deshalb die Verwendung eines anderen schwefelbasierten Leistungsadditivs wünschenswert.

4.8 Literatur

- [1] Deutsches Institut für Normung e.V.: DIN EN 1899-1 – Bestimmung des biochemischen Sauerstoffbedarfs nach n Tagen (BSB_n) – Teil 1: Verdünnungs- und Impfverfahren nach Zugabe von Allylthioharnstoff. 1998.
- [2] Deutsches Institut für Normung e.V.: DIN EN 1899-2 – Bestimmung des biochemischen Sauerstoffbedarfs nach n Tagen (BSB_n) – Teil 2: Verfahren für unverdünnte Proben. 1998.
- [3] Schülke & Mayr GmbH (Hrsg.): Testmethode SM 019 – S&M Boko Test. Norderstedt, Juli 2004.
- [4] H. Rump: Laborhandbuch für die Untersuchung von Wasser, Abwasser und Boden. 3. Auflage, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 1998.
- [5] W. Bartz: Additive für Schmierstoffe. Expert Verlag, Renningen-Malmsheim, 1994.
- [6] Bundesministerium für Arbeit und Soziales (Hrsg.): TRGS 611 – Verwendungsbeschränkungen für wassermischbare bzw. wassergemischte Kühlschmierstoffe, bei deren Einsatz N-Nitrosamine auftreten können. Mai 2007.
- [7] R-Biopharm (Hrsg.): Glycerin – UV-Test zur Bestimmung von Glycerin in Lebensmitteln und anderen Probematerialien, Versuchsanleitung zur Analytik von Glycerin. R-Biopharm, Darmstadt.
- [8] Deutsches Institut für Normung e.V.: DIN 51757 – Bestimmung der Dichte. 1994.
- [9] J. Falbe, M. Regitz (Hrsg.): Römpp Chemie Lexikon. 9. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1995.
- [10] A. Streitwieser, C. Heathcock, E. Kosower: Organische Chemie. 2. Auflage, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 1994, S. 744ff.
- [11] J. Weiß: Ionenchromatographie. 3. Auflage, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2001.
- [12] K. Viehweger (Hrsg.): Praktikum der Ionenchromatographie. Metrohm-Monographie, 2001.
- [13] W. Funk, V. Dammann, G. Donnevert: Qualitätssicherung in der analytischen Chemie. 2. Auflage, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2005.
- [14] Bundesministerium für Arbeit und Soziales: TRGS 900 – Arbeitsplatzgrenzwerte. In der Fassung vom Januar 2006, zuletzt geändert und ergänzt: GMBI 2010 Nr. 34 S. 746 - 747 vom 21.6.2010.
- [15] Y. S. Stein, M. P. Antal: A study of the gas-phase pyrolysis of glycerol. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 4, 283-296, 1982.
- [16] Deutsches Institut für Normung e.V.: Innenraumluftverunreinigungen – Teil 3: Messen von Formaldehyd und anderen Carbonylverbindungen – Probenahme mit einer Pumpe. 2010.
- [17] Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 des Europäischen Parlamentes und des Rates vom 16.12.2008 über die Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung von Stoffen und Gemischen, zur Änderung und Aufhebung der Richtlinien 67/548 EWG und 1999/45 EG und zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006.
- [18] Shih-Wie Tsai, Chun-Ming Chang: Analysis of aldehydes in water by solid-phase microextraction with on-fiber derivatization. Journal of Chromatography A 1015, 143-150, 2003.
- [19] B. Cancho, F. Ventura, M. T. Galceran: Determination of aldehydes in drinking water using pentafluorobenzylhydroxylamine derivatization and solid-phase microextraction. Journal of Chromatography A 943, 1-13, 2001.
- [20] J. Beránek, A. Kubátová: Evaluation of solid-phase microextraction methods for determination of trace concentration aldehydes in aqueous solution. Journal of Chromatography A 1209, 44-54, 2008.
- [21] A. Keszler, K. Héberger: Influence of extraction parameters and medium on efficiency of solid-phase microextraction sampling in analysis of aliphatic aldehydes. Journal of Chromatography A 845, 337-347, 1999.

- [22] S. Takamoto, N. Sakura, M. Yashiki, T. Kojima: Determination of acrolein by headspace solid-phase microextraction gas chromatography and mass spectrometry. *Journal of Chromatography B* 758, 123–128, 2001.
- [23] S. Svensson, M. Lärstad, K. Broo, A. C. Olin: Determination of aldehydes in human breath by on-fibre derivatization, solid-phase microextraction and GC-MS. *Journal of Chromatography B* 860, 86–91, 2007.
- [24] T. Zimmermann: Analytik aromatischer Amine in wässrigen und biologischen Matrices, Neue Verfahren zur Anreicherung und selektiven Detektion. Dissertation, Philipps-Universität Marburg, 2005.
- [25] S. Ly-Verdú et al.: A passive sampling-based analytical strategy for the determination of volatile organic compounds in the air of working areas. *Analytica Chimica Acta* 677, 131-139, 2010.
- [26] Sigma-Aldrich (Hrsg.): Productinformation – Amberlite XAD polymeric resins. Sigma-Aldrich, Saint Louis, MO, USA, 1998.
- [27] G. Jander, E. Blasius: Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie. 13. Aufl., S. Hirzel Verlag, Leipzig, 1989.
- [28] Deutsches Institut für Normung e.V.: DIN 51360 Teil 2 – Bestimmung der Korrosionsschutzeigenschaften von wassergemischten Kühlschmierstoffen – Späne/Filterpapier-Verfahren. 1981.
- [29] S. Liedtke: Schleifschlamm-Entölung und Qualitätskontrolle der zurückgewonnenen Kühlschmierstoffe. Dissertation, TU Braunschweig, 1999.
- [30] Wirtschaftsministerium Baden-Württemberg: Schleifschlamm – Abfallvermeidungs- und Verwertungsmöglichkeiten. Web (Stand August 2010): <http://www.umweltschutz-bw.de/index.php?lvl=357#b4515>.
- [31] S. Liedtke, H. Wichmann, M. Bahadir: Umweltverträgliche Produktion durch Schleifschlamm-Entölung – Chemisch-analytische Untersuchungen. In: H.-K. Tönshoff, E. Westkämper (Hrsg.): Jahrbuch Schleifen, Läppen und Polieren. 59. Ausgabe, Vulkan-Verlag Essen, 2000.
- [32] Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg (Hrsg.): Handbuch Abfall 1, Beratungsprogramm zur Reststoffvermeidung und -verwertung in Baden-Württemberg, Untersuchung von Betrieben der spanenden Metallbearbeitung, Branchengutachten. ISSN 0949-0493, 1996, S. A 285-A 288.
- [33] J. Schön et al.: EMSIC – Ein pfiffiges Verfahren zur Entölung von Metall- und Glas-Schleifschlamm. Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, ISSN 0947-8620, 2003, S. 7.
- [34] Deutsches Institut für Normung e.V.: DIN EN 1484 – Anleitungen zur Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) und des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC). 1997.
- [35] H. H. Rump, B. Scholz: Untersuchung von Abfällen, Reststoffen und Altlasten. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1995.
- [36] B. Katryniok et al.: Towards the Sustainable Production of Acrolein by Glycerol Dehydration. *ChemSusChem* 2, 719-730, 2009.
- [37] Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft e. V. (KTBL) (Hrsg.): Faustzahlen Biogas. KBTL, Darmstadt, 2007.
- [38] S. Robra et al.: Generation of biogas using crude glycerin from biodiesel production as a supplement to cattle slurry. *Biomass and Energy* 34, 1330-1335, 2010.
- [39] M. S. Fountoulakis, I. Petousi, T. Manios: Co-digestion of sewage sludge with glycerol to boost biogas production. *Waste Management* 30, 1849-1853, 2010.
- [40] Richtlinie 67/548/EWG Anhang V: Bestimmung der Ökotoxizität – Biologische Abbaubarkeit – C.11. -Belebtschlamm: Prüfung der Atmungshemmung. In der Fassung vom 05.02.2009.

5 Arbeitsergebnisse DAW Aerocit Schmierungs- technik GmbH und Carl Bechem GmbH

5.1 Einleitung

Im Rahmen eines Kooperationsprojektes wurde die Verwendung von Glycerin als „Nicht-Mineralöl-Basisflüssigkeit“ zur Ressourcenschonung in Prozessen der spanenden Fertigung untersucht.

Neben der Herstellung von geeigneten wässrigen Grundfluiden war deren Verwendung zur Formulierung von Schmierstoffen für die Zerspanung mit geometrisch nicht definierter Schneide wesentlicher Gegenstand der Projektarbeiten.

In Zusammenarbeit mit dem Institut für Werkzeugmaschinen und Fertigungstechnik der Technischen Universität Braunschweig wurden tribologische Konzepte erarbeitet und praktisch im Technikum des Institutes geprüft.

5.2 Aufgabenstellung und Ziel

Im Teilprojekt Formulierung der Schmierstoffe wurde ein geeignetes Konzept zur Lösung der Zerspanungsaufgaben in der Metallbearbeitung unter Einsatz von Glycerin-basierten Formulierungen erarbeitet.

5.3 Projektarbeiten im Berichtszeitraum

Die allgemeine Herangehensweise an die projektrelevanten Aufgaben wird durch die folgenden Arbeitsschritte verdeutlicht:

1. Kennenlernen der Eigenschaften der Basisflüssigkeit Glycerin
2. Prüfen der tribologischen Eigenschaften
3. Verbesserung der tribologischen Eigenschaften
4. Prüfung der technischen Eignung der Entwicklungsprodukte

5.3.1 Kennenlernen der Eigenschaften der Basisflüssigkeit Glycerin und Entwicklung einer geeigneten Basismischung

Basierend auf den praktischen Schleifuntersuchungen des IWF werden erste Rückschlüsse auf das geeignete Basisfluid Glycerin hinsichtlich chemisch-technischer Reinheit und Verwendbarkeit zum Schleifen gewonnen.

Erste Schleifteste mit ausgewählten Glycerin-Qualitäten zeigten, dass pures Glycerin als Schleifmedium keine technisch positiv verwertbaren Ergebnisse liefert (vgl. Arbeiten IWF).

Erst die sukzessive Verdünnung mit Wasser ergab ab einem Mischungsverhältnis von Glycerin:Wasser < 70:30 erste positive Schleifresultate.

Aus den Mischungen wurden erste physikalische Daten ermittelt:

<u>Herstellen von verschiedenen Glycerin – Wasser - Gemischen</u>				
Glycerin	100%	70%	50%	30%
dem. Wasser	0%	30%	50%	70%
Viskosität bei 20°C	1206,2mm ² /s	18,1mm ² /s	5,5mm ² /s	3,2mm ² /s

Die Erfahrungen mit viskosen Basisfluiden legen nahe, mit einer Viskosität < 5 mm²/s (bei 20°C) zu arbeiten. Aus diesem Grunde wurde gemeinsam festgelegt, alle weiteren Untersuchungen mit einer Basismischung von 40% Glycerin und 60% Wasser durchzuführen (s. auch weiter unten).

Aufgrund der Zusammensetzung der Basismischung von 60% Wasser muss sichergestellt werden, dass beim technischen Einsatz ausreichender Schutz vor Korrosion gewährleistet wird.

Gemäß DIN 51360 Teil 2 (Grauguss-Späne-Filter Test) wird der Korrosionsschutz bestimmt:

Glycerin weist bis zu einer Verdünnung mit ca. 40% Wasser einen substanzspezifischen Korrosionsschutz auf, der bei noch größerer Verdünnung verloren geht.

Zur Einstellung des technisch notwendigen Korrosionsschutzes sind folgende Wege prinzipiell gangbar:

- a) Einstellung eines alkalischen pH-Wertes
- b) Zusatz von Korrosionsinhibitoren

Es ist bekannt, dass ein möglichst hoher pH-Wert bereits korrosions- inhibierende Wirkung besitzt, so dass die Bestimmung der pH-Werte erste Rückschlüsse zulässt:

<u>Herstellen von verschiedenen Glycerin – Wasser - Gemischen</u>				
Glycerin	100%	70%	50%	30%
dem. Wasser	0%	30%	50%	70%
pH-Wert (direkte Messung)	entfällt	8,1	8,4	8,9
Kontrolle nach 24 h	entfällt	7,6	7,4	7,1

Die pH-Wert-Änderungen nach 24 h deuten daraufhin, dass sich die wässrigen Systeme in Richtung Neutralpunkt pH = 7 bewegen und somit kein positiver Beitrag zum Korrosionsschutz geleistet wird.

Bestimmung der korrosions-inhibierenden Wirkung durch Änderung des pH-Wertes:

Herstellen von verschiedenen Glycerin – Wasser - Gemischen

Glycerin	100%	70%	50%	30%
dem. Wasser	0%	30%	50%	70%
Korrosionsschutz nach DIN 51360 T 2: Note	0	0	2	2-3
Zugabe von 40%-iger KOH				
pH-Wert (direkt)			9,48	9,29
pH-Wert (24 h)			9,2	9,04
Korrosionsschutz nach DIN 51360 T 2: Note			3	3
Zugabe von primärem Alkanolamin				
pH-Wert (direkt)			9,3	9,3
pH-Wert (24 h)			9,27	9,30
Korrosionsschutz nach DIN 51360 T 2: Note			2-3	2-3

Es kann als Ergebnis festgehalten werden, dass die pH-Wert-Anhebung nicht zu einer signifikanten Verbesserung des Korrosionsschutzes führt.

Interessanter Weise bleibt der pH-Wert bei Verwendung von Alkanolamin stabil, wohin gehend er bei Verwendung von Alkali mit der Zeit deutlich abfällt.

Somit ist die Verwendung von speziellen Korrosionsschutzadditiven notwendig.

Als besonders geeignet für wässrige Lösungen erweisen sich Alkanolamin-neutralisierte Fettsäuren (Korrosionsschutz 1):

Herstellen von verschiedenen Glycerin – Wasser - Gemischen

Glycerin	50%	30%
dem. Wasser	50%	70%
Korrosionsschutz nach DIN 51360 T 2: Note	2	2-3
Zugabe von 1%- Korrosionsschutz 1		
pH-Wert (direkt)	8,26	8,27
pH-Wert (24 h)	8,29	8,26
Korrosionsschutz nach DIN 51360 T 2: Note	0	0

Es wird in allen betrachteten Fällen die gewünschte Korrosionsschutzwirkung („Note Null“) erzielt.

Zur stabileren Pufferung des pH-Wertes wurde zusätzlich das erwähnte primäre Alkanolamin in einer Konzentration von 0,1 % eingesetzt und es ergaben sich die Kerndaten der Basismischung:

Herstellen von verschiedenen Glycerin – Wasser - Gemischen		
Glycerin	50%	30%
dem. Wasser	50%	70%
Korrosionsschutz nach DIN 51360 T 2: Note	2	2-3
Zugabe von 1%- Korrosionsschutz 1 und 0,1% Alkanolamin		
pH-Wert (direkt)	9,00	9,10
pH-Wert (24 h)	8,89	9,00
Korrosionsschutz nach DIN 51360 T 2: Note	0	0

Im Weiteren wird somit unter der Basismischung verstanden:

Glycerin:Wasser:Korrosionsschutz 1:Alkanolamin = 40:60:1:0,1

Entscheidend für die Umsetzung im Sinne des Projektes sind hierbei die tribologischen Eigenschaften der Basisflüssigkeit Glycerin.

5.3.2 Prüfen der tribologischen Eigenschaften

Erst durch den direkten Vergleich der Bezugsfluide: Wasser – Glycerin können erste aussagekräftige Ergebnisse erhalten werden.

Zur Bewertung wurden Reichert-Reib-Verschleiss-, Brugger-, Vier-Kugel-Apparat (VKA)- und Schwingungsreibverschleiß (SRV)-Messungen herangezogen.

a) Tribologische Daten von Wasser:

Schmierungseigenschaften von Wasser			
Reichert-Reib-Verschleiss	Verschleiss-messung nach Brugger	Schwingungs-reibverschleiss (SRV)	Vier-Kugel-Apparat (VKA)
Wasser-Einfahrwert 15 N Last	400 N Last	300 N Ring / Platte 50 Hz Weg: 1 mm 15 min.	1.000 N
35 - 36 mm ² Verschleißellipse Spez. Flächenpressung: 690 N/cm ²	77,6 mm ² Verschleißellipse Belastbarkeit nach Brugger: 20,7 N/mm ²	Abbruch: Spez. Flächenpressung: 2.093 N/mm ² $\mu = 0,45$	Abbruch: Verschweissen

b) Tribologische Daten von Glycerin:

Mittels Reichert-Reibwert-Bestimmung wurde im ersten Schritt die Schmierfähigkeit von reinem Glycerin geprüft:

Glycerin	Wasser	Viskosität	Reichert-Reibverschleiß-Kennwerte		
		20°C	Geräuschmeter	Verschleißellipse	Spez.
		[mm ² /s]	(GM)		Flächenpressung
100%	0%	118,3	68 GM	26,4 mm ²	1136 N/cm ²

Das Ergebnis zeigt, dass reines Glycerin ein besseres Schmierungsverhalten als Wasser zeigt.

Im Weiteren wurden ausschließlich Reichert-Reibverschleiß-Messungen durchgeführt, da die Ergebnisse bereits ausreichende Rückschlüsse auf die tribologische Eignung erlauben.

Im nächsten Schritt wurden die tribologischen Daten der oben entwickelten Basismischung mittels Reichert-Messungen bestimmt:

Reibverschleiß nach Reichert					
Versuchsnummer	Fläche	Mittelwert Fläche	GM	Mittelwert GM	Spez. Flächenpressung [N/cm ²]
Glycerin-Basis-Mischung	26,78	25,02	74	61	1198,88
	23,32		54		
	24,97		54		

Die auf pH-Wert 9,00 eingestellte Basismischung mit Korrosionsinhibitor weist ein geringfügig besseres Lasttragevermögen auf (1199 zu 1136 N/cm²), da die Korrosionsschutzseife ebenfalls schmierungsunterstützende Wirkung aufweist.

Folgende Aussagen können anhand der Ergebnisse zusammengefasst werden:

- a) Ausreichende Differenzierungsmöglichkeiten bietet die Reichert-Reibverschleiß-Messung.
- b) Glycerin weist bessere tribologische Eigenschaften als Wasser auf.
- c) Die Basismischung weist gering bessere tribologische Eigenschaften als pures Glycerin auf.
- d) Aus der Kenntnis der Reichert-Werte wird bereits deutlich, dass leistungsverbessernde Additive nötig sind, um die Schmierfähigkeit zu erhöhen.

5.3.3 Verbesserung der tribologischen Eigenschaften

Im Vergleich zu additivierten nichtwassermischbaren Schleifölen oder auch additivierten wassermischbaren Kühlschmierstoffen weisen die glycerinhaltigen neuen Basisflüssigkeiten trotz verbesserter Schmierungseigenschaften noch einige wesentliche Defizite auf:

- Erhöhung der Schmierungseigenschaften
- Aufbau eines Extreme-Pressure (EP)-Additivpaketes
- Verbesserung des Schaumverhaltens
- Einstellung der Aerosol-Bildung beim Schleifen

Aus diesen Anforderungen wurde ein tribologisches System entwickelt, das für die anstehenden Praxisversuche maximalen Kombinationsspielraum erlaubt:

Additive für die Glycerin-Basis-Mischung					
Typ der Additivierung	Nr. 1	Nr. 2,3,4	Nr. 5, 10	Nr. 6,7	Nr.8,9,11,12
Keine (Basis-Mischung)					
Glykole					
Phosphor					
Schwefel					
Ester					

Hierbei wurden auch wasserlösliche Schwefeladditive in die Betrachtungen einbezogen, da dieses System in tribologischen Untersuchungen außerordentlich hohes Lasttragevermögen zeigte.

Der Aufbau des Additiv-Systems stellt sich somit dar als:

Name		Aufbau Leistungspackage		
	Glykole	Phosphorträger	Schwefelträger	Ester
Nr. 1	keine	keine	keine	keine
Basis-Mischung				
Nr. 2	keine	keine	keine	1 %
Nr. 3	keine	keine	keine	1 %
Nr. 4	keine	keine	keine	1 %
Nr. 5	keine	1 %	keine	keine
Nr. 6	keine	1 %	keine	keine
Nr. 7	keine	1 %	keine	keine
Nr. 8	1%	keine	keine	1 %
Nr. 9	1 %	keine	keine	keine
Nr. 10	keine	3 %	keine	keine
Nr. 11	3 %	keine	keine	keine
Nr. 12	3 %	keine	keine	keine

In Fortsetzung der tribologischen Bewertung wurden alle Additivsysteme im Vergleich zur Basis-Mischung nach Reichert untersucht. Folgende Daten wurden ermittelt:

Lfn.	Mischung	Reichert-Reibverschleiß-Messungen					
		GM	Fläche			Ø	Flächendruck
			1	2	3		
			mm ²	mm ²	mm ²	mm ²	N/cm ²
1	Glyc.+Wasser Basislösung	61	26,78	23,32	24,97	25,0	1.200
2	1+1% Ester 1	10	14,2	14,46	14,54	14,4	2.083
3	1+1% Ester 2	21	18,26	17,26	20,11	18,5	1.618
4	1+1% Ester 3	46	23,01	25,5	21	23,2	1.295
5	1+1% Phosphorsäure-Ester (ethoxiliert)	27	17,98	20,31	18,43	18,9	1.587
6	1+1% Schwefeladditiv	8	13,13	13,45	13,05	13,2	2.271
7	1+1% geschwefelte Säure	7	13,13	12,33	12,79	12,8	2.353
8	1+1%-Glykol 1	Ausfällungen!					
9	1+1% Glykol 2	6	10,88	13,96	12,78	12,5	2.392
10	1+3% Phosphorsäure-Ester (ethoxiliert)	15	14,08	15,67	16,13	15,3	1.962
11	1+3% Glykol 1	Ausfällungen!					
12	1+3% Glykol 2	3	10,04	9,27	9,51	9,61	3.123

Die Mischungen Nr. 8 und 11 sind nicht stabil und fallen deshalb für weitere Untersuchungen aus.

Die erhaltenen tribologischen Werte ergeben folgende Reihenfolge der Eignung bezogen auf das Lasttragevermögen:

$$\text{Nr. 12} > \text{Nr. 6, 7} > \text{Nr. 10} = \text{Nr. 2}$$

Zur Absicherung des Trends wurden weiterführende Messungen auf dem Brugger-Verschleiß-Prüfstand vorgenommen.

Es wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Lfn.	Mischung	Brugger-Daten	
		Fläche mm ²	Flächendruck N/mm ²
1	Glyc.+Wasser Basislösung	15,42	33,06
2	1+1% Ester 1	14,08	36,19
6	1+1% Schwefeladditiv	9,13	56,43
7	1+1% geschwefelte Säure	12,74	40,01
9	1+1% Glykol 2	10,3	48,73
12	1+3% Glykol 2	7,76	64,97

Die Messwerte dieses tribologischen Prüfverfahrens (Prüfung von Hydraulik- und Getriebeölen) belegen eindeutig, dass die Reihenfolge der Eignung bezogen auf das Lasttragevermögen:

Nr. 12 > Nr. 6 >> Nr. 2

ähnlich zu der „Reichert-Reihenfolge“ ausfällt.

Für die Durchführung der Praxisversuche wurden in Schleifversuchen

die jeweiligen Additivsysteme getrennt bewertet, hieraus die besten Eignungen ermittelt und letztendlich in Kombinationen iterativ im nächsten schritt bewertet, um im allerletzten Schritt ein Additivpaket für die Basis-Mischung zu erhalten, welche im Schleifversuch die optimalen Wirkungen aufweist.

Dem Projektpartner IWF wurden ausreichende Mengen folgender Additive zur Verfügung gestellt:

Lfn. Nr.	Additive
2	Wasserlöslicher Ester 1
5	Wasserlöslicher Phosphorester, ethoxiliert
6	Schwefeladditiv
9 = 12	1+1% Glykol 2

Die Auswahl der geeigneten Schwefeladditivierung Nr. 6 wurde anhand von Schleifversuchen des Projektpartners IWF weiter verfeinert, da es zwischenzeitlich gelang, weitere Hochleistungsadditive (EP)-Additive auf Schwefelbasis zu beschaffen:

Additivgruppe 6: 6A ,B ,C

Lfn. Nr.	Additive	Problem ?
6 A	Geschwefelter Kohlenwasserstoff	Schaumproblem
6 B	Aminneutralisierte Thiolverbindung	Geruchsproblem
6 C	Alkalisalz einer Schwefelverbindung	Eventuell zu geringe Leistung

Der Projektpartner IWF konnte aufgrund der Schleifergebnisse feststellen, dass die Eignung folgende Reihenfolge aufweist:

6 B > 6C > 6 A.

Das tribologisch beste geeignete Additiv 6 B weist eine ebenfalls geringe Nebelbildung, aber einen deutlichen Geruch nach Schwefel auf.

Aufgrund des ökologischen Ansatzes wurde gemeinsam beschlossen, das Additiv 6 B zu präferieren.

5.4 Prüfung der technischen Eignung durch Schleifversuche am IWF (Ergebnisse s. dort)

Bei der Durchführung der Schleifversuche zeigt es sich, dass weitere einsatzspezifische Faktoren zusätzlich ebenfalls zu berücksichtigen sind:

a) Schaumverhalten der Glycerin-Basis-Mischung

Anhand von Laborversuchen wurden die geeigneten Entschäumer-Typen ausgewählt. Unter Anwendung des sehr realitätsnahen sog. „Opel-Schaumtestes“ wurden definiert Luft durch die Flüssigkeiten geleitet, die Schaumhöhe und die Zeit bis zum Schaumzerfall bestimmt.

Bestimmung des Schaumverhaltens der Glycerin-Basis-Mischung

Lfn.	Mischung	Schaumverhalten			
		Opel-Schaumtest 9 l/min Prüfungen ohne Entschäumer	Prüfungen mit Entschäumer		
			Entschäumer 1	Entschäumer 2	Entschäumer 3
1	Glycerin-Basis-Mischung	300 sec. Übergelaufen 26,3 sec. Zerfallen	0,05 % i.O., trübt das System etwas ein	0,1 % wirkt verschlechtern d	0,1 % i.O., trübt das System etwas ein
2	1+1% Ester 1	10 sec. Übergelaufen 141 sec. Zerfallen	0,01 % 5 min = 590 ml 14 sec. = 0ml	entfällt	Zu hohe Konzentration
5	1+1% ethoxilierter Phosphorsäureester	22 sec. Übergelaufen 15 sec. Zerfallen	0,01 % 5 min = 550 ml 10 sec. = 0ml	entfällt	Zu hohe Konzentration
6	1+1% Schwefeladditiv	15 sec. Übergelaufen 33 sec. Zerfallen	0,01 % 5min = 900 ml 23sec. = 0ml	entfällt	Zu hohe Konzentration
9	1+3% Glykol2	17 sec. Übergelaufen 92 sec. Zerfallen	0,01% 5 min = 510 ml 15sec. = 0ml	entfällt	Zu hohe Konzentration

Die Ergebnisse legen die Verwendung des Entschäumers 1 in ca. 0,01% Konzentration nahe.

b) Nebelbildung von Glycerin-Wasser-Gemischen:

Zur Unterdrückung von Nebelbildung in wässrigen Systemen existieren sehr wenige Additive.

Für das Projekt wurde ein Spezialadditiv aus USA beschafft und getestet.

Zu den Ergebnissen s. Bericht vom IWF.

5.5 Prüfung der Verträglichkeit von Elastomeren mit dem fertig entwickelten Glycerin-basiertem Kühlschmierstoff

Erst nach Abschluss aller Schleifversuche liegt die komplette Formulierung vor, die es erlaubt, die bereits beschafften Elastomeren, die auf der eingesetzten Studer-Schleifmaschine verwendet werden, auf Kompatibilität mit dem neuartigen Kühlschmierstoff zu prüfen.

Diese Arbeiten sind bereits vorbereitet und werden nach Ablauf des Projektes zu Ende geführt.

Ergebnisse liegen naturgemäß noch nicht vor.

5.6 Vorschlag für ein Additivpaket anhand der Schleifergebnisse vom IWF

Basierend auf den Ergebnissen, die durch die Variation der Additivsysteme schleiftechnisch erhalten worden sind, lässt sich formulieren:

Die Kombination der Additive 2, 6B (6 C) und 9 bewirken das beste Schleifergebnis:

Lfn. Nr.	Additive	Vorgeschlagene Konzentration
2	Wasserlöslicher Ester 1	2,5 %
6 B	Schwefeladditiv	0,75 %
9	Glykol 2	2,0 %

Zur Sicherstellung der Ergebnisse sollte diese Kombination sowohl im Technikum, als auch in der Produktionspraxis geprüft werden.