

GESETZLICHE BEGRENZUNG VON ABWASSEREMMISSIONEN AUS DER HERSTELLUNG VON SCHMIER- UND GIESSEREIMITTELN

(AEV SCHMIER- UND GIESSEREIMITTEL BGBl. II Nr. 216/2000)

1. Allgemeines

Der Begriff Schmiermittel umfasst streng genommen nur Produkte, die für die Schmierung gleitender oder rollender Elemente verwendet werden. Den Schmiermitteln werden jedoch auch Produkte zugeordnet, die diesen in Zusammensetzung, Herstellung und Eigenschaften ähneln, aber anderen Zwecken dienen. Die statistische Erfassung des Verbrauches fasst unter dem Begriff „Schmiermittel“ artverwandte Produkte zusammen, die überwiegend aus Mineralöl bestehen oder voll- oder teilsynthetisch sind und zur Schmierung wie auch als Kraft- und Wärmeübertragungsmedium, Dielektrikum oder als Verfahrenssöle verwendet werden.

Der Konsum an Schmiermitteln beträgt weltweit etwa 1% des Mineralölverbrauches. Die Qualitätsanforderungen an Schmiermittel und verwandte Produkte sind weitestgehend durch Normen (ÖNORMEN, EN-NORMEN) oder durch verbindlich anerkannte Vorschriften internationaler Gremien festgelegt. Auf dem Sektor der Motor- und Fahrzeuggetriebeöle beispielsweise gelten die Mindestanforderungen der API-Klassen (American Petroleum Institute), des MIL-Board oder des SSMS (Committee of Common Market Automobile Constructors).

Die Untersuchung und Prüfung der Qualität von Schmierstoffen basiert ebenfalls auf ÖNORMEN, EN- oder ISO-NORMEN, die oft mit ASTM-Vorschriften ident sind (American Society for Testing Materials).

Eigenschaften und Qualität von Schmiermitteln hängen von Provenienz und Viskositätslage des Grundöles, Herstellungsverfahren und Behandlungsintensität sowie Mischung und Zusatz von Additiven ab. Bei Mineralölen unterscheidet man paraffinbasierte und naphthenbasierte Grundöle. Im Verhalten dazwischen liegende Öle werden als gemischtbasierte Öle bezeichnet. Während bei naphthenbasierten Ölen Cycloparaffine und Aromaten überwiegen, enthalten paraffinbasierte Öle wesentlich mehr Paraffin-Kohlenwasserstoffe und zeigen eine geringere Dichte, ein ungünstigeres Kälteverhalten infolge von Paraffinausscheidungen und meist auch einen geringeren Schwefelgehalt.

Aus Rohölestillatfraktionen (sh. Erdölverarbeitung) lassen sich alterungsbeständige Grundöle für die Schmiermittel-Herstellung gewinnen, die den jeweiligen Anforderungen angepasst werden. Die Raffination wird so optimiert, dass die Anforderungen des Viskositäts-Temperatur (VT)-, Kälte- und Alterungsverhaltens für weite Anwendungs-

bereiche erfüllt werden. Um auf wirtschaftliche Weise unterschiedliche Qualitätsanforderungen erfüllen zu können, werden bei der Raffination meist aus mehreren Rohölen zwei bis drei Grundöllinien mit abgestuftem VT- und Kälteverhalten hergestellt. Die Zahl der Grundölschnitte je Rohölsorte liegt zwischen vier und sieben. Mit diesen Schnitten lässt sich der gesamte Viskositätsbereich vom Spindelöl über Brightstock bis zum Rückstandszylinderöl abdecken, wobei Siedelage und Schnittbreite bestimmend sind für Viskosität und Flammpunkt.

Ein erheblicher Teil der Eigenschaften moderner Schmiermittel wird durch Zugabe von Additiven erzielt, ohne welche die heutigen Anforderungen an z.B. Motoren- oder Getriebeöle sowie zahlreiche Industrieschmierstoffe nicht erfüllt werden können. Diese Additive verbessern u.a. das Oxidations-, Temperatur-, Verschleiß-, Korrosions- und VT-Verhalten oder geben den Schmiermitteln Eigenschaften, die ihnen gänzlich fehlen, wie z.B. Dispergier-, Detergier- oder Emulgierereigenschaften. Die fertigen Handelsprodukte erhält man durch Mischen geeigneter Grundöle und Additive, die zusammen die Eigenschaften wie Viskosität, VT-Verhalten, Alterungsbeständigkeit und besondere Strukturmerkmale (z.B. Elastomerverträglichkeit) bestimmen.

Schmiermittel auf Mineralölbasis sind sehr vielseitig anwendbar. Sie dienen nicht nur zur Schmierung und Kraftübertragung bei hohen und tiefen Temperaturen, sondern auch zur Wärmeübertragung, Isolierung, als Zusatz zu Druckfarben und Textilhilfsmittel, als Weichmacheröle für Gummi und Kunststoffe und in Form von Weißölen für kosmetische und pharmazeutische Präparate.

Für Anforderungen, die Mineralölprodukte nur unvollständig erfüllen, können synthetische Flüssigkeiten mit schmierölartigem Charakter zu technisch besseren Lösungen führen. Synthetische Grundöle werden aus weitgehend einheitlichen Substanzen unter kontrollierten Bedingungen hergestellt und können unterschiedlichen chemischen Verbindungsklassen angehören. Die Rohstoff- und Herstellungskosten betragen allerdings ein Vielfaches derjenigen von Mineralölprodukten.

Die Entwicklung moderner Schmiermittel und deren richtige Anwendung sind von erheblicher wirtschaftlicher Bedeutung. Optimal der Aufgabe angepasste Schmiermittel bringen durch Energieeinsparung, Verschleißminderung, reduzierte Wartungshäufigkeiten sowie verminderte Wartungszeiten Einsparungen, die sich bezogen auf die Volkswirtschaft in Milliardenbeträgen niederschlagen. Durch verminderte Reibung können bis zu 5% des Gesamtenergieverbrauches eingespart werden. Schmierungsgerechte Konstruktion, richtige Schmierstoffauswahl und Schmierstoffpflege sind Aufgabe der Tribologie.

Ein Großteil der Schmiermittel wird heute auf der Basis von Mineralölen im Zuge der Erdölverarbeitung hergestellt. Dabei wird folgendes Verfahrensschema eingehalten:

- Destillation zur Einstellung der Viskosität und des Flammpunktes
- Raffination zur Verbesserung des Alterungs- und VT-Verhaltens
- Entasphaltierung des Vakuumdestillationsrückstandes

- Entparaffinierung zur Verbesserung der Kälteeigenschaften
- Mischung verschiedener Grundöle und Zusatz von Additiven für die geforderten Gebrauchseigenschaften.

Da die Abwasserbehandlung aus der Schmiermittelherstellung im Zuge der Erdölverarbeitung bereits durch die AEV Erdölverarbeitung abgehandelt wurde, ist an dieser Stelle keine weitere Erläuterung notwendig. Im folgenden werden daher jene Verfahren der Schmiermittelherstellung beschrieben, die außerhalb des Tätigkeitsbereiches der Erdölverarbeitung stattfinden.

1.1 Herstellung von synthetischen Schmiermitteln

Moderne Maschinen und Geräte arbeiten oft unter extremen Bedingungen, wobei Schmierungsprobleme entstehen, die mit Kohlenwasserstoffkomponenten alleine nur schwer abzudecken sind. Die Knappheit an Mineralölen oder Motorölen mit tiefen Stockpunkten sowie die verschärften Anforderungen an das Leistungsvermögen von Schmierstoffen (z.B. Flugmotoren) haben die Entwicklung synthetischer Flüssigkeiten für Schmierzwecke gefördert. Die Kombination von Forderungen wie geringe Viskositätsänderung und gute Schmierfähigkeit über einen weiten Temperaturbereich, chemische Stabilität, Alterungs- und Oxidationsbeständigkeit sowie Strahlungsresistenz werden oft nur von synthetischen Produkten erfüllt. Auch Eigenschaften wie Feuerresistenz, thermische Stabilität, Beständigkeit gegen Oxidation, Korrosions- oder Schaumverhalten können bei synthetischen Schmiermitteln oft besser modifiziert werden als bei Mineralölen.

Beginnend seit 1930 sind mehrere Klassen verschiedener organischer Verbindungen entwickelt worden, die heute als Grundlage für synthetische Schmiermittel dienen. Es sind dies vor allem Polyether (Polyalkohole, Polyphenylether), Ester (ein- und mehrbasischer Carbonsäuren, ein- und mehrwertiger Alkohole), Phosphorsäureester, Phosphonsäureester, Silicone, Silikatester, polyhalogenierte Kohlenwasserstoffe sowie synthetische Kohlenwasserstoffe wie Polyolefine und Alkylaromaten. Im allgemeinen handelt es sich dabei um Gemische strukturell gleich oder ähnlicher Verbindungen, obwohl sich auch gezeigt hat, dass Gemische verschiedenartiger Syntheseöle Vorteile bieten können.

1.1.1 Synthetische Kohlenwasserstoffe

Für Schmierzwecke geeignete synthetische Kohlenwasserstofföle werden nach folgenden Verfahren produziert:

- Polymerisation von Olefinen
- Kondensation von Olefinen oder Chlorparaffinen mit Aromaten
- Dechlorierende Kondensation von Chlorparaffinen.

Synthetische KW-Gemische zeigen aufgrund des begrenzten Molekularmassenbereiches enge Siedegrenzen sowie eine geringe Zahl an ungesättigten oder polycyclischen

aromatischen Verbindungen. Verunreinigungen durch Stickstoff-, Schwefel- oder Sauerstoffverbindungen treten nur in geringem Umfang auf.

Bei der Polymerisation liefern α -Olefine Öle mit besonders gutem VT-Verhalten. Bei Verwendung von Ethylen als Ausgangsrohstoff werden durch kationische Polymerisation mit Aluminiumchlorid (AlCl_3) in einem Zweistufenverfahren Öle mit hohem Viskositätsindex gebildet. Die Öle werden in Mischung mit gut raffinierten Naturölen bevorzugt als Flugmotorenöle verwendet. Polymerisiert werden auch Propylen, Butene und höhere Olefine ($\text{C}_6 - \text{C}_{12}$).

Bei der dechlorierenden Kondensation von Chlorparaffinen werden diese einem mehrstufigen Erhitzungsprozess in Gegenwart von aktiviertem Aluminium, AlCl_3 , FeCl_3 , BF_3 oder Aluminiumcarbid ausgesetzt. Ein steigender Chlorierungsgrad des Ausgangsmaterials erhöht die Viskosität der Öle.

Durch Kondensation von chlorierten Paraffinen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen können Schmieröle jeder gewünschten Viskosität hergestellt werden. Bevorzugt kann man dafür Crack-Olefine und Benzol oder seine Derivate benutzen.

1.1.2 Polyetheröle

Dialkylether unterscheiden sich hinsichtlich der Schmieröleigenschaften nicht wesentlich von den n-Paraffinen. Polyalkylenglykole, insbesondere Polyethylen- und Polypropylen-glykole, deren Mischpolymerisate, ihre Mono- und Di - Ether sowie Ester - Ether und Di - Ester haben als Spezienschmieröle, Bremsflüssigkeiten sowie Hydraulik- und Metallbearbeitungsöle in mehrfacher Hinsicht besondere Bedeutung. Sie sind je nach Mischung mit Wasser oder anderen Komponenten schwer entflammbar bis unbrennbar und besitzen aufgrund ihrer Sauerstoffatome verglichen mit Kohlenwasserstoffen veränderte Lösefähigkeiten.

Zur Herstellung setzt man Hydroxylgruppen enthaltende Verbindungen (Wasser, Alkohole, Diole) mit den Alkylenoxiden in Gegenwart von Katalysatoren um. Polyether der 1,3-, 1,4- usw. Glykole werden durch Dehydratisierung erhalten.

Bei den aliphatischen Polyetherölen werden „wasserlösliche“ und „wasserunlösliche“ Typen unterschieden, wobei die Wassermischbarkeit mit steigendem Gehalt an Ethylenoxidbausteinen im Molekül zunimmt. Ein Nachteil der Polyglykole ist ihre schlechte Oxidationsstabilität. Sie muss durch Inhibitoren so verbessert werden, dass die Stabilität von Mineralölprodukten erreicht wird.

Für manche Verwendungszwecke (z.B. Raumfahrt) sind Schmiermittel oder Flüssigkeiten gefordert, die thermische und oxidative Beanspruchungen bei Temperaturen größer als 260°C ohne Zersetzung überstehen und außerdem ein gutes Fließverhalten bei tiefen Temperaturen, Unbrennbarkeit und ausreichende Schmierfähigkeit aufweisen. Perfluorierte Polyether weisen derartige Eigenschaften auf. Man erhält sie durch eine UV-aktivierte Tieftemperaturreaktion von molekularem Sauerstoff mit Hexafluorpropylen. Die im Rohprodukt enthaltenen Peroxidverbindungen und reaktiven Endgruppen werden bei 250°C in Gegenwart von reinem Fluor beseitigt.

Die Perfluorpolyether sind nicht brennbar und in den meisten organischen und anorganischen Lösungsmitteln unlöslich, was eine Anwendung in Gegenwart von Benzin, Petroleum und anderen Lösungsmitteln gestattet. Durch Polymerisation von Tetrahydrofuran können ebenfalls Polyetheröle hergestellt werden. Acyl- oder Alkylhalogenide werden dabei in Gegenwart von Katalysatoren wie AlCl_3 , BF_3 , BF_3 , SnCl_4 oder SnF_4 polymerisiert.

Diphenylether und deren Alkylderivate können als Wärmeträgermedium, Schmiermittel und Hydrauliköle eingesetzt werden. Polyphenylether eignen sich bevorzugt als Hochtemperatur-Schmiermittel, insbesondere für Anwendungsfälle unter Sauerstoff- und Strahlungseinwirkung. Polyphenylether stellt man durch Kondensation von Alkaliphenolaten mit halogenierten Benzolen in Gegenwart von Kupferkatalysatoren her.

1.1.3 Carbonsäureester und Esteröle

Esteröle werden in großem Umfang im Flugverkehr als Turbinenmotoren- und Instrumentenöle sowie als Fette, Waffenöle etc. verwendet. Zahlreiche zivile Fluglinien der Welt mit turbinengetriebenen Flugzeugen arbeiten mit Esterölen. Esteröle haben den höchsten Verbrauch aller Syntheseöle.

Vier Typen von Esterölen bzw. deren Kombinationen haben sich als Schmierölkomponenten besonders geeignet erwiesen:

- Ester verzweigtkettiger primärer Alkohole und geradliniger Dicarbonsäuren
- Ester verzweigtkettiger Monocarbonsäuren und geradkettiger Diöle oder Polyalkylglykole
- Ester geradkettiger primärer Alkohole mit verzweigten Dicarbonsäuren
- Ester von Neopentylpolyolen mit Monocarbonsäuren.

Die für die Herstellung von Esterölen notwendigen Alkohole erhält man durch Oxosynthese oder Aldol-Kondensation. Für die Oxosynthese sind alle Olefine geeignet, bevorzugt werden aber Tri- oder Tetrapropylen, Diisobuten, Mischdimere aus Propylen und n-Buten sowie Butene und Pentene bevorzugt. Die Oxoalkohole werden mit Sebacin-, Adipin- und Azelainsäure in Gegenwart saurer Katalysatoren (z.B. NaHSO_4 , Phosphorsäure und sonstige Mineralsäuren) verestert. Das dabei entstehende Wasser wird destillativ abgetrennt.

Esteröle haben auch in Schmierfetten große Bedeutung erlangt (z.B. in Lithiumseifen). Dabei kann das Esteröl bis 75% Masseanteil ausmachen. Auch Gemische aus Siliconen und Diester werden zur Fettherstellung benutzt. Für besondere Anwendungen werden auch schwefel- oder fluorhaltige Esteröle angeboten.

1.1.4 Phosphorsäureester

Tertiäre Ester der Orthophosphorsäure mit Alkoholen oder Phenolen haben als Weichmacher, feuerresistente Hydraulikflüssigkeiten und Kompressoröle, Öl- und Treibstoffadditive sowie als synthetische Schmiermittel Bedeutung erlangt. Je nach Art der alkoholischen Reste unterscheidet man Triaryl-, Trialkyl- oder Alkylarylphosphate. Die Herstellung erfolgt durch Umsetzung von Alkoholen mit den Anhydriden oder Säurechloriden der Phosphorsäure.

1.1.5 Siliciumhaltige Schmiermittel

Siliconöle sind linear strukturierte Polymere der Alkyl- oder Arylsiloxan-Reihen, deren Eigenschaften durch die Molekularmassen und die Natur der Seitenketten bestimmt werden. Als Alkyl- oder Arylsubstituenten verwendet man vor allem Methyl- oder Phenylgruppen. Die Siliconöle besitzen relativ hohe Siedepunkte, geringe Flüchtigkeit und gute Flammpunkte. Siliconöle werden durch Hydrolyse von Diorganodichlorsilanen (Umsetzung mit Wasser), Polykondensation des Dihydroxypolydimethylsiloxan sowie durch Polymerisation cyclischer Siloxane hergestellt.

Schmierfette auf Siliconbasis werden mit Lithiumseifen-Eindicker hergestellt.

Ester der Orthokieselsäure enthalten zum Unterschied von den Siliconen keine Si-C-Bindungen; die Kohlenwasserstoffreste sind über ein Sauerstoffatom mit dem Si-Atom verbunden. Die hauptsächliche Verwendung der Silicatester-Öle beschränkt sich auf Hydraulik- und Wärmeträgerflüssigkeiten.

Tetraalkylsilane enthalten im Gegensatz zu Siloxanen und Kieselsäureestern keinen Sauerstoff im Molekül. Die Eigenschaften der Tetraalkylsilane ähneln jenen der Kohlenwasserstoffe. Verbindungen wie Dialkylsilacyclohexane oder Didodecyldialkylsilane werden als synthetische Schmieröle hergestellt.

1.2 Herstellung von Schmiermitteln durch Aufbereiten von Altölen

Der Gebrauchswert von mineralischen Schmierölen wird durch Oxidationsprodukte, Verschmutzungen und sonstige Beimengungen, die sich während der Verwendung ansammeln, stark beeinträchtigt. Derartige Produkte müssen nach einer gewissen Gebrauchszeit getauscht werden. Sie werden als Altöle bezeichnet, gesondert gesammelt und im allgemeinen aufbereitet. Ist die Aufbereitung wirtschaftlich nicht sinnvoll oder technisch sehr schwierig, so wird das Altöl verbrannt.

1.2.1 Rekonditionierung

Bei manchen Anwendungen werden Öle nur verunreinigt ohne in ihrer Wirkung erschöpft zu sein (z.B. Metallbearbeitungsöle, Öle für Turbinen oder Transformatoren). Derartige Öle werden häufig durch mechanische oder adsorptive Rekonditionierung gereinigt und wiederverwendet.

Die mechanischen Verunreinigungen können durch Sedimentation, Filtration oder Zentrifugieren abgetrennt werden. Häufig werden Filtrations- oder Zentrifugiersysteme bei Umlauf großer Ölmengen in ein Kreislaufsystem integriert.

Eine wirkungsvolle Methode der Rekonditionierung stellt die adsorptive Reinigung an natürlicher oder aktivierter Bleicherde (seltener an Aktivkohle) dar, da damit auch gelöste Alterungsstoffe entfernt werden. Nach grober Entwässerung des Altöles wird diesem bei 50 bis 80 °C ein Adsorbens (0,5 bis 5,0 Volumsprozent) zugesetzt und 30 bis 60 min gerührt. Durch Platten- oder Anschwemmfilter wird anschließend das Adsorbens abgetrennt. Bei der Adsorption werden Additive teilweise entfernt.

1.2.2 Regeneration

Stark verschmutzte oder oxidativ veränderte Öle werden im allgemeinen einer Zweitraffination unterworfen. Die Regeneration von Altölen umfasst eine physikalische und eine chemische Behandlung. Dabei werden sowohl suspendierte wie auch gelöste Fremdstoffe, Alterungsstoffe und alterungsanfällige Bestandteile nahezu gänzlich entfernt.

Die durchschnittliche Ausbeute an Zweitraffinat aus einem Altöl mit rund 10% festen Fremdstoffen einschließlich Wasser und einer Treibstoffverdünnung von 2 – 4% liegt je nach angewandten Verfahren zwischen 70 – 85%.

Der mehrstufige Regenerationsprozess unterscheidet sich signifikant von der Erstraffination im Zuge der Erdölverarbeitung. Gebrauchttöle enthalten Additive, die aus den Ölen entfernt werden müssen, da sie sich bei den Destillationstemperaturen zersetzen. Aus diesem Grund wird vor der kontinuierlichen Destillation eine physikalisch-chemische Aufbereitung durchgeführt.

Die Regeneration besteht aus einem mehrstufigen Prozess, der folgende Schritte aufweist:

1. Grobentfernung von Wasser und festen Fremdstoffen durch Sedimentation
2. Entfernung von leichtsiedenden Anteilen und Restwasser durch atmosphärische Destillation bis 250 °C
3. Entfernung von Oxidationsprodukten und Additiven durch Schwefelsäureraffination mit anschließender Kalkneutralisation
4. Entfernung des Raffinationsschlammes durch Dekantieren oder Filtration
5. Destillative Aufteilung in ein bis zwei leicht- bzw. mittelviskose Destillate und eine Rückstandsfraktion
6. Aufhellung und Stabilisierung der Fraktionen durch Bleicherdebehandlung.

Die bei der Destillation gewonnenen Schwerbenzine, Gasöle und Schlämme werden zur Anlagenbefuerung mit Dampferzeugung genutzt. Der Säureteer wird mit Kalk neutralisiert, mit Altöl vermischt und in speziellen Anlagen verfeuert.

In der Praxis sind zahlreiche – teils patentrechtlich geschützte – Verfahren der Altölregeneration in Anwendung, die mitunter Variationen der vorgeschilderten Grundoperationen ausführen (z.B. Meinken-Verfahren mit reduziertem Schwefelsäureverbrauch und indirekter Beheizung in der Vakuumdestillation zwecks Vermeidung der Ausbildung von Crackprodukten, JFP-Verfahren mit Flüssigpropan-Extraktion zur Schmutzentfernung vor der Raffination, KTI-Verfahren ohne Säureraffination mit Abtrennung der Fremdkomponenten durch Destillation oder Hydrierung, Recyclonverfahren mit Entfernung der Oxidationsprodukte und Additive durch fein dispergiertes Natrium anstelle von Schwefelsäure etc.). Zur Verminderung des Säureteeranfalles werden auch Verfahren wie Ultrafiltration, Dünnschichtverdampfung oder Zentrifugieren eingesetzt.

1.3 Herstellung von Schmierölen

Für die Herstellung von Schmierölen werden raffinierte Grundölschnitte abgestufter Viskositätslagen und unterschiedlicher Eigenschaften (Struktur, Alterungsbeständigkeit, VT-Verhalten) benötigt. Im allgemeinen werden 3 bis 5 Grundölschnitte und eine Rückstandsfraktion verarbeitet. Durch Mischung benachbarter Viskositätslagen werden die geforderten genormten Qualitätsklassen eingestellt. Schmierölfractionen werden nicht nur zur Einstellung der Viskosität gemischt, sondern durch Verwendung von Ölen unterschiedlicher Grundölreihen auch zur Erzielung bestimmter Kohlenwasserstoffgemische oder Alterungseigenschaften.

Wesentlichen Anteil an den Eigenschaften der Schmierstoffe haben die Additive. Natürliche Kohlenwasserstofföle alleine können die Anforderungen der modernen Schmiertechnik nicht mehr erfüllen, da sich ihre Qualität durch Änderung der Herstellungsverfahren nur begrenzt ändern lässt. Daher sind bereits seit Beginn des 20. Jahrhunderts Nebenprodukte der Erdölverarbeitung und billige Grundstoffe als Schmierölzusätze verwendet worden. Folgende Gruppen von Additiven können unterschieden werden:

Oxidationsinhibitoren

In einem Schmieröl bei erhöhter Temperatur durch Luftsauerstoff bewirkte Oxidationsreaktionen verursachen eine Alterung des Öles. Natürliche im Schmieröl enthaltene Stoffe wie Schwefel- oder Stickstoffverbindungen gewährleisten häufig keinen ausreichenden Schutz. Daher werden zusätzlich organische Schwefelverbindungen, Aryl- und Alkylphosphite, Phosphorsäure-Phenolderivate, Schwefel-Phosphorverbindungen (z.B. Zinkdialkyldithiophosphate), Phenol-Derivate (Polyalkylphenole), Amine (insbesondere Phenylamine), Metall-Desaktivatoren (z.B. N-Salicyliden-ethylamin) zur Verhinderung einer katalytischen Oxidationsbeschleunigung durch Metallionen (insbesondere Kupfer und Eisen) sowie Selenverbindungen oder organische Arsenverbindungen zugesetzt.

Viskositäts-Index-Verbesserer (VI – Verbesserer)

Derartige Additive verbessern das Viskositäts-Temperatur-Verhalten (VT-Verhalten) von Ölen. Man erhält dadurch flache VT-Kurven (z.B. bei Mehrbereichsölen). Heute übliche VI-

Verbesserer bestehen aus linearen Polymerelementen wie Polyisobutenen, Polymethacrylsäureestern, Dien-Polymeren, Polyolefinen, Polyalkylstyrolen etc.

Stockpunkterniedriger

Schmieröle scheiden bei Abkühlung n-Paraffin-Kohlenwasserstoffe ab. Diese Kohlenwasserstoffe sind zur Einhaltung eines guten VT-Verhaltens notwendig, kristallisieren aber bei Unterschreitung ihrer Löslichkeitsgrenze zu Nadeln oder Platten aus, die ein Fließen des Öles verhindern. Als Gegenmaßnahmen kann man eine Entparaffinierung vornehmen oder Additive zusetzen. Als Substanzen kommen Polymethacrylate, Alkylphenole und Phtalsäuredialkylarylester sowie Copolymere von Vinylacetat und Ethylen in Frage.

Detergentien und Dispergents (HD-Additive)

Detergentien und Dispergents haben die Aufgabe, unlösliche Verbrennungsrückstände sowie harz- und asphalthaltige Oxidationsprodukte in Suspension zu halten und dadurch Ablagerungen auf Metalloberflächen, Ölverdickungen und Schlammabscheidungen zu unterbinden. Weiters sollen sie durch Neutralisation saurer Verbrennungsprodukte korrosiven Verschleiß verhindern. Eingesetzte Produktgruppen sind Naphtenate und Stearate, Sulfonate (primär langkettige Alkylarylsulfonate), Phenolate, Phenolatsulfide und Salicylate, Phosphate, Thiophosphate und Phosphonate sowie Carbamate, Bernsteinsäure-Derivate und Methacrylat-Copolymere und Fumarate.

Hochdruckzusätze (EP-Additive)

Hochdruckadditive verbessern die Fähigkeit zur Lastaufnahme von Getriebe-, Motor- und Hydraulikölen sowie Metallbearbeitungsölen. Eingesetzt werden Schwefelverbindungen (Elementarschwefel, Organosulfide), halogenierte Paraffine (z.B. Trichloracetan), Organophosphorverbindungen, Organostickstoffverbindungen, organische Chlor – Schwefelverbindungen etc.

Reibwertverminderer

Diese auch als „friction modifier“ bezeichneten Additive wirken durch Ausbildung dünner Schichten auf den Reibflächen dem Auftreten von Reibschwingungen entgegen. Sie bestehen aus polaren öllöslichen Stoffen wie Fettalkoholen, Fettsäuren, Fettsäureestern und –amiden. Verwendet werden auch Sarkosine, geschwefelte natürliche Fette und Fettsäuren oder Kombinationen von Fettsäurederivaten und Phosphonsäuren.

Schaumverhütungsmittel

Schaumbildung beeinträchtigt die Schmiereigenschaften von Ölen, fördert die Oxidation, kann zu Ölverlusten führen und in Ölkreisläufen den Öltransport behindern. Als Schaumverhütungsmittel werden flüssige Silicone sowie Polyethylenglykole oder –sulfide eingesetzt.

Korrosionsinhibitoren

Korrosion tritt auf, wenn Sauerstoff oder andere aggressive Substanzen und Feuchtigkeit gleichzeitig auf eine Metalloberfläche einwirken. Jede Korrosionsverhütung hat daher zum Ziel, den Zutritt dieser Stoffe zur Metalloberflächen zu verhindern. Zu unterscheiden ist bei Motoren und Maschinen zwischen Schutzmaßnahmen gegen äußere Einflüsse und dem Schutz gegen innere Oxidantien (z.B. saure Oxidations- und Verbrennungsprodukte). Als allgemein wirksame Inhibitoren haben sich Stickstoffverbindungen wie tertiäre Amine, Ester von Fett-, Naphten- oder Dicarbonsäuren mit Triethanolaminen, Erdalkali – Phthalalkylamide sowie andere Diamide erwiesen. Weiters kommen Fettsäureamide, Organophosphorsäurederivate, Sulfonsäuren, Carbonsäurederivate u.a. zur Anwendung.

Sonstige Additive

An sonstigen Zusatzmitteln kommen Farbstoffe, Fluoreszenz-Zusätze, Konservierungsmittel, Haftmittel und Geruchsstoffe zum Einsatz.

Grundöle und Additive werden je nach dem Verwendungszweck des Endproduktes in zumeist diskontinuierlich arbeitenden Anlagen gemischt. Je nach Verwendungszweck unterscheidet man allgemeine Maschinenschmieröle, Bettbahnöle, Mehrzwecköle, Schmieröle für Feinwerktechnik, Zylinderöle, Turbinenöle, Motorenöle, Getriebeöle, Kompressoröle und Umlauföle.

1.4 Herstellung von Hydraulik-, Isolier-, Wärmeträger-, Prozess- oder Metallbearbeitungsölen

Flüssigkeiten für die hydrokinetische Kraftübertragung werden Kraftübertragungsöle, solche für die hydrostatische Übertragung Hydrauliköle genannt. Der überwiegende Teil der Hydrauliköle wird aus Mineralöl hergestellt. Bevorzugt eingesetzt werden paraffinbasierte Solventextrakte mit Antischaum-, Anti – Stick - Slip-, Korrosions- und Oxidations- sowie Verschleißschutzadditiven eingesetzt.

Als Isolationsmedium und/oder Dielektrikum werden niedrigviskose organische Flüssigkeiten, vor allem Mineralölprodukte verwendet. Transformatorenöle repräsentieren den Hauptanteil der Isolieröle. Die Ölfüllungen reichen von wenigen Litern bis zu 40 m³. Ihre Aufgabe besteht neben der elektrischen Isolation vor allem in der Wärmeabfuhr. Verwendet werden niedrigviskose Mineralöle mit guten Kälteeigenschaften. Hohe Anforderungen werden auch bezüglich der Alterungsbeständigkeit gestellt. Zur Herstellung werden bevorzugt naphtenbasierte Mineralöle eingesetzt, da diese ohne Entparaffinierungserscheinungen ein gutes Kälteverhalten aufweisen. Syntheseöle werden als Isolieröle nur in Ausnahmefällen eingesetzt. In allen Fällen, wo unbrennbare oder feuerresistente Dielectrica in Transformatoren benötigt werden, werden halogenierte Verbindungen eingesetzt (z.B. Chlophen, Askarele). Zum Schutz von Kontakten in Hochspannungsschaltern gegen Abbrand infolge Lichtbogenerscheinungen werden Schalteröle eingesetzt. Erdkabel zur Übertragung von Mittel- und Hochspannungen enthalten Öle als Isolationsmedium. Die Formulierung richtet sich danach, ob es sich um Massekabel oder Hohlkabel handelt. Auch in vielen Kondensatoren werden Öle als Dielektrikum verwendet.

Wärmeträgeröle dienen der indirekten gut steuerbaren Übertragung von Wärme für die schonende Beheizung von Anlagen. Als Öle werden hauptsächlich Mineralöle verwendet. Sicherheitstechnisch sind sie weniger problematisch als Wasserdampf oder Alkalimetalle.

Unter dem Begriff Prozessöle (Verfahrensöle) fasst man unlegierte Mineralölprodukte zusammen, die in den verschiedenen industriellen Prozessen als Hilfsmittel eingesetzt werden (z.B. als indifferente Lösungs-, Quell- oder Trennmittel, als Mittel zur Gasabsorption oder Staubbindung). Sie sind oft identisch mit den Grundölen für Schmierstoffe und werden wie diese hergestellt, doch hat ihre chemische Zusammensetzung größere Bedeutung als bei Schmierölen. Die Klassifizierung erfolgt nach Herstellung und Farbe (Weißegrad). Verwendet werden diese Prozessöle z.B. in der Gummiherstellung und Kunststoffindustrie, bei der Druckfarbenherstellung, in der pharmazeutischen und Lebensmittelindustrie, in der Textilveredelung, Bauindustrie etc.

1.5 Herstellung von Kühlschmierstoffen

Bei der Metallbearbeitung unterscheidet man zwischen spangebender und spanloser Formgebung. Spangebende Formgebung umfasst Tätigkeiten wie Drehen, Bohren, Fräsen, Hobeln, Schleifen etc. Spanlose Formgebung bezeichnet Vorgänge wie Walzen, Pressen, Ziehen, Tiefziehen etc.

Flüssigkeiten, die bei der Metallbearbeitung kühlend wirken, den Metallabtrag entfernen, die Reibung vermindern und dadurch Verschleiß und Wärmeentstehung verringern, bezeichnet man als Kühlschmierstoffe. Entsprechend den Besonderheiten der Metallbearbeitung gibt es verschiedenste wassermischbare und nichtwassermischbare Kühlschmierstoffe. Vom Bearbeitungsverfahren und von dem zu bearbeitenden Material hängt es ab, welche Eigenschaften der Kühlschmierstoff aufweisen muss. Während für die Reibungsminderung die Schmierwirkung von Ölen maßgeblich ist, wird die Kühlwirkung durch Kombination mit Wasser als Emulsion oder Lösung bedeutend gesteigert.

Als Grundöle für Kühlschmierstoffe dienen vorwiegend Mineralöle sowie Esteröle und Fettöl-Derivate. Wassermischbaren Kühlschmierstoffen werden anionische und nicht ionische Emulgatoren zugesetzt, die auch eine korrosionsinhibierende Wirkung aufweisen sollen. Bei wassermischbaren Kühlschmierstoffen gewährleisten Alkohole eine gute Lagerstabilität der Emulsionskonzentrate. Als Antischaummittel werden Metallseifen, höhere Alkohole und Silicone zugesetzt. Biozide schützen in wassermischbaren Kühlschmierstoffen die Emulsionen gegen Bakterien-, Pilz- und Hefebefall und tragen zur Standzeitverlängerung bei. Haftzusätze aus höhermolekularen Polymeren erhöhen das Haftvermögen an der umzuformenden Metalloberfläche.

Zur Erhöhung der Schmierwirkung werden den Kühlschmierstoffen Additive zugesetzt, die Adsorptions- oder Reaktionsschichten ausbilden. Fettölderivate erzeugen Adsorptionsschichten; Fettsäuren, Chlor-, Schwefel- und Phosphorverbindungen bilden Reaktionsschichten aus. Als Hochdruckadditive kommen auch Chlorparaffine zum Einsatz; Borverbindungen (Borsäure oder Borsäure – Alkanolamin – Kondensationsprodukte) werden gleichfalls als Hochleistungsadditive verwendet.

Eine wichtige Rolle bei den Kühlschmierstoffen spielen Emulgatoren und Emulgierhilfen. Bei den Emulgatoren unterscheidet man zwischen anionischen, nichtionischen und kationischen. Die Aktivität der Emulgatoren hängt von pH-Wert, Härte, Temperatur etc. des Wassers ab. Anionische Emulgatoren sind die Alkalisalze langkettiger Carbonsäuren (Öl-, Tallölfettsäure-Gemische, Naphtensäuren, Alkansulfamidoessigsäuren etc.); sie werden oft in Kombination mit Alkanolaminen eingesetzt. Als kationische Emulgatoren stehen langkettig alkylierte quaternäre Ammoniumverbindungen im Einsatz. Nichtionische Emulgatoren enthalten Polyethylenoxid - Reste (Alkyl-, Alkylaryl-, Acyl-, Alkylamino-, Arylaminopolyglykole etc.).

1.6 Herstellung von Schmierfetten

Schmierfette werden definiert als feste oder halbflüssige (pastöse) Produkte einer Dispersion aus einem eindickenden Stoff in einem flüssigen Schmiermittel. Sie haben folgende Aufgaben zu erfüllen:

- durch langsame Separation des Öles soll eine hinreichende Menge flüssigen Schmierstoffes abgegeben werden, um die Reibung und den Verschleiß in Lagern über weite Temperaturbereiche und Zeiträume herabzusetzen
- mechanische Stabilität in Lagern sowie abdichtende Wirkung gegen Wasser und abrasive Stoffe soll gewährleistet werden
- Schutzwirkung gegen Korrosion
- Hohes Haftvermögen
- Aufnahmevermögen für Schmutz ohne wesentliche Beeinträchtigungen der Funktionsfähigkeit.

Schmierfette werden im Temperaturbereich zwischen $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ zur Schmierung von Maschinenelementen wie Wälz- und Gleitlagern sowie von Getrieben, Gleitbahnen, Gelenken etc. eingesetzt. Aufgrund ihrer vielseitigen Eigenschaften werden sie in angepasster Form in allen Bereichen der Industrie überall dort eingesetzt, wo eine technische Lösung mit Schmierölen nicht möglich ist.

Nach der Zusammensetzung unterscheidet man die Gruppe der Nichtseifenschmierfette und die Gruppe der Seifenschmierfette. Seifenschmierfette werden aufgliedert in normale und Komplexseifenschmierfette.

1.6.1 Metallseifen

Metallseifen stellen die Hauptbestandteile der industriell gefertigten Schmierfette dar. Die Metallseifen werden aus Carbonsäuren bzw. deren Glyceriden (Fetten und Ölen) sowie aus Alkali- oder Erdalkalihydroxiden oder -alkoholaten hergestellt. Sie liegen in den Schmierfetten in einer charakteristischen unterschiedlichen Molekül- oder Faserstruktur vor.

Seifenkation und Seifenanion bestimmen die wesentlichen Stoffeigenschaften der Seifenschmierstoffe. Durch das Kation werden Eindickungsvermögen, Verhalten gegen Wasser, Schmelz- und Tropfpunkt fixiert. Mit steigender Kettenlänge der Fettsäuren nimmt die Konsistenz zu. Die Kettenlänge der Fettsäuren beeinflusst auch die Löslichkeit der Seifen in Öl. Seifen ungesättigter Fettsäuren sind besser löslich in Mineralöl und führen zu geringerer Eindickung, haben aber eine geringere Oxidationsstabilität. Die größte wirtschaftliche Bedeutung haben heute Schmierfette auf der Basis von Calcium- und Lithiumseifen, während die Bedeutung von Al-, Ba- und Na-Seifen zurückgeht.

Bei Aluminiumseifen besteht der Fettsäureanteil aus Säuren von hydriertem Fischöl, Ethylhexansäure oder mehrfach ungesättigten Fettsäuren. Al-Seifen sind in Wasser schwer löslich. Sie werden durch Umsetzung von wasserlöslichen Seifen mit Aluminiumsalzen hergestellt; auch eine Umsetzung von Aluminiumalkoholaten mit Fettsäuren ist möglich.

Bariumseifen werden durch Umsetzung von Bariumhydroxid mit Fettsäuren oder Fetten unterschiedlicher Art in Mineralölen hergestellt.

Calciumseifen werden durch Umsetzung von Calciumhydroxid mit Fettsäuren oder Fetten in Mineralölen hergestellt. Eine stabile Schmierfettstruktur (stabile Dispersion der Seife in Öl) erreicht man nur durch einen Wassergehalt von etwa 10%. Fehlt das Hydratwasser, so bricht die Schmierfettstruktur zusammen.

Steigende wirtschaftliche Bedeutung gewinnen die Lithiummetallseifen. Man erhält sie durch Umsetzung von Lithiumhydroxid mit Fettsäuren oder Fetten in Mineralöl sowie von solchen synthetischen Ölen, die mit Alkalihydroxid auch bei hohen Temperaturen nicht reagieren. Lithiumseifen können eine sehr hohe Walkstabilität erreichen, wenn bei ihnen bestimmte Fettsäuren eingesetzt werden (z.B. 12-Hydroxystearinsäure). Diese hohe Walkstabilität ist der Grund für die weite Verbreitung der Lithiumseifen in Schmierfetten.

Natriumseifen werden im Vergleich zu Calcium- oder Lithiumseifen nur in geringem Umfang verwendet. Zur Herstellung setzt man Fettsäuren oder Fette mit einem Überschuß an Natriumhydroxid in Ölen bei maximalen Temperaturen von 150 bis 260 °C um. Naphtenbasierte Öle werden für die Herstellung bevorzugt. Nachteilige Eigenschaft der Natriumseifen ist die unzureichende Wasserbeständigkeit infolge Wasserlöslichkeit.

Gemischtbasische Seifen bestehen aus Mischungen einfacher Schmierseifen mit den Kationenkombinationen Natrium/Calcium, Lithium/Calcium, Natrium/Lithium/Calcium etc. Bei der Herstellung wird eine Base mit den Fettsäuren in situ umgesetzt und danach die andere Base zugegeben. Die gewonnenen Seifen werden in Öl durch Erwärmen zum Quellen gebracht.

Eine Komplexseife entsteht durch Co-Kristallisation von zwei oder mehreren Verbindungen miteinander. Mit den Metallseifen der höheren Fettsäuren (z.B. Metallstearat) können Metallsalze kurzkettiger organischer Säuren (z.B. Essig- oder Milchsäure) oder anorganische Salze (z.B. Carbonate) die sogenannten „komplexen Seifen“ bilden. Dies bewirkt eine Änderung der typischen Schmierdaten, normalerweise durch signifikante Erhöhung des Tropfpunkts.

Zur Herstellung komplexer Al-Seifen werden Carbonsäuren in Mineralöl mit Aluminiumisopropylat oder seinen Trimeren (Tri-oxy-aluminium-triisopropoxid) umgesetzt.

Natriumkomplexseifen werden aus lang- und kurzkettigen Fettsäuren hergestellt, wobei die kurzkettigen Fettsäuren mit 2 – 6 Kohlenstoffatomen auch während der Herstellung bei hohen Temperaturen aus langkettigen Fettsäuren gebildet werden können.

Calciumkomplexseifen haben weitverbreitete technologische Bedeutung erlangt, weil sie sich durch hervorragende Schmiereigenschaften auszeichnen. Bei ihrer Herstellung setzt man höhere Fettsäuren (z.B. Stearinsäure) und eine niedrigmolekulare Fettsäure (z.B. Essigsäure) mit einem Überschuss an Calciumhydroxid in Mineralöl um. Das Reaktionswasser wird durch Verdampfung entfernt. Die maximale Herstellungstemperatur liegt bei 160 bis 250 °C. Durch Variation des Molekülverhältnisses Essigsäure/höhere Fettsäure kann die Strukturstabilität des Schmierfettes maßgeblich beeinflusst werden.

Schmierfette mit Lithiumkomplexseifen-Eindickern haben in neuerer Zeit erhöhte Bedeutung erhalten. Die Herstellung erfolgt auf der Basis von Hydroxyfettsäuren und aliphatischen Fettsäuren. Zumeist wird 12-Hydroxystearinsäure durch Erwärmen in Öl mit einer konzentrierten wässrigen Lithiumhydroxidlösung umgesetzt und nach vollständiger Dehydratisierung auf 150 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf 110 °C wird Azelainsäure zugesetzt, die mit einem zweiten Anteil heißer gesättigter Lithiumhydroxidlösung umgesetzt wird. Das Produkt wird dehydratisiert und auf 200 °C gehalten. Dann erfolgen Abkühlung und Zusatz des Restöles und der Wirkstoffe.

1.6.2 Grundöle und Additive

Als Basis für Schmierfette eignen sich Mineral- und Syntheseöle. Ihr Anteil kann 65 – 95% der Masse eines Schmierfettes ausmachen. Zahlreiche Eigenschaften der Schmierfette werden durch die Wahl des Grundöles (Art, Viskosität) weitgehend festgelegt. Der Einfluss eines Schmierfettes auf Dichtungsmaterialien hängt ebenfalls weitgehend vom Grundöl ab. Syntheseöle werden wegen ihres höheren Preises nur dort benutzt, wo besondere Schmierungseigenschaften erreicht werden müssen. Wie bei den Schmierölen verbessern Additive eine Reihe von Schmierfetteigenschaften (Struktur-, rheologische, grenzschmier- und chemische Eigenschaften). Als Oxidationsinhibitoren werden Phenylamine, Methylphenole, Dithiocarbamate u.ä. Substanzen eingesetzt. Als sonstige Additive werden Dibenzolsulfide (Hochdruckadditive), Organophosphite (Erhöhung der Filmfestigkeit), Arylsulfonate (Rostschutzadditive) Mercaptobenzthiazole (Desaktivatoren für Kupfer), Siliconöle, Polymere, Thiophosphate (Antiverschleißwirkstoffe) etc. verwendet.

1.6.3 Herstellungsverfahren

Die Eigenschaften des Schmierfettes hängen nicht nur von den Fettstoffen und Carbonsäuren, den Metallkationen und dem Grundöl, der Seifenkonzentration und dem pH-Wert ab, sondern auch vom Herstellungsverfahren. Grundsätzlich kann zunächst die Seife hergestellt und bei höherer Temperatur im Öl gelöst werden; beim Abkühlen unter definierten Bedingungen kristallisiert die Seife aus und bildet ein gelartiges Seifengerüst. Zumeist werden jedoch die Fettstoffe (Fettsäuren, Triglyceride) in einem Teil des

Grundöles mit wässrigen Alkalien umgesetzt. Nach der Verseifung wird bis zum Erreichen eines homogenen Zustandes erhitzt. Die Metallhydroxide werden in Wasser gelöst oder suspendiert zugesetzt. Folgende Verfahrensschritte werden durchlaufen

- Dispergierung der zu verseifenden oder zu neutralisierenden Rohstoffe in Öl
- Zusatz der Hydroxide in wässriger Phase
- Erhitzung zur Beschleunigung der Reaktionen
- Dehydratisierung der Dispersion durch weitere Temperaturerhöhung bei weiterem Ölzusatz
- Kristallisation der Seife durch Abkühlung
- Einarbeitung von Additiven
- Einstellung der spezifischen Walkpenetration (Konsistenz)
- Filtration und Entlüftung
- Lagerung und Überprüfung der Leistungsdaten.

Die Herstellung erfolgt in der Regel diskontinuierlich, im Einzelfall werden auch kontinuierlich arbeitende Verfahren eingesetzt.

1.7 Öl- oder fetthaltige Gießereimittel

Gießereimittel sind eine heterogen zusammengesetzte Gruppe von Stoffen, die als Hilfsmittel zum Gießen von Metallen, Kunststoffen, keramischen Materialien etc. verwendet werden. Es gehören dazu die Erstarrungsöle, Kernöle, Gießereisande (Form- und Kernsande), Binder (Zementsand-, Wasserglas-, Quell-, Kern- und Modellsandbinder), Gießpulver und Trennmittel. Entsprechend dem Geltungsbereich der AEV Schmier- und Gießereimittel wird nur die Herstellung öl- und fetthaltiger Gießereimittel beschrieben.

Öle werden in der Gießereitechnik in der Formenherstellung verwendet. Am häufigsten benutzt man trocknende Öle (z.B. Oiticicaöl, Holzöl oder Bolekoöl, mit Leinöl verkocht) mit Zusätzen von Beschleunigern (z.B. Natriumperborat, Natriumpercarbonat) und Sikkativen. Man unterscheidet kalthärtende Erstarrungsöle und ofentrocknende Kernöle. Mit den ersteren werden bereits bei Zimmertemperatur Kerne erzeugt, die im Kernkasten erhärten. Bei den Kernölen müssen die Kerne bei 180 – 220 °C gebrannt werden, um ihre gewünschte Festigkeit zu erhalten.

Als Trennmittel bezeichnet man feste oder flüssige Stoffe, die die Adhäsionskräfte zwischen zwei aneinander liegenden Oberflächen verringern, indem sie zwischen den beiden Oberflächen einen leicht trennbaren Film bilden (Adhäsionsmittel). Geforderte Eigenschaften von Trennmitteln sind chemische Indifferenz, gutes Spreitungsvermögen, geringe Flüchtigkeit und geringes Lösungsvermögen für die zu trennenden Substanzen.

Die wichtigsten Gruppen der Trennmittel sind die Silicone in Form von Ölen, Ölemulsionen, Fetten oder Harzen, die Wachse (natürliche oder synthetische Paraffine), Metallseifen (Metallsalze der Fettsäuren) und die Fette.

1.8 Abwasseranfall

Abwasser kann bei der Herstellung von Schmier- und Gießereimitteln

- bei der Entwässerung von Lagerbehältern
- als Reinigungswasser aus der Anlagenreinigung
- als Prozesskondensat
- als Reinigungswasser aus der nassen Abluftreinigung
- als Reaktionswasser aus Synthesen oder sonstigen chemischen Reaktionen
- als Pumpensperrwasser
- als verunreinigtes Niederschlagswasser von Produktions- oder Lagerflächen

anfallen. Die Abwasserbeschaffenheit ist charakterisiert durch hohe Gehalte an organischen Stoffen, Fetten und Ölen sowie Kohlenwasserstoffen.

2 Geltungsbereich

Gemäß den in Kapitel 1 geschilderten Tätigkeiten ist der Geltungsbereich der AEV Schmier- und Gießereimittel abzugrenzen wie folgt:

1. Herstellen von Grundölen für Schmier- und Gießereimittel durch Einsatz von chemischen oder biochemischen Synthesen
2. Herstellen von Grundölen für Schmier- und Gießereimittel durch Aufbereiten von Altölen
3. Herstellen (Konfektionieren) von Schmierölen
4. Herstellen (Konfektionieren) von Hydraulik-, Isolier-, Wärmeträger-, Prozess- oder Metallbearbeitungsölen oder von Kühlschmierstoffen (einschließlich deren wässriger Emulsionen) unter Einsatz von gemäß Z 1 oder 2 hergestellten oder sonstigen Grundölen
5. Herstellen von Schmierfetten

6. Herstellen von öl- oder fetthaltigen Gießereimitteln (Erstarrungs- und Kernöle, öl- oder -fetthaltige Trennmittel).

Anlagen zur Reinigung von Abluft sind in der Regel integrierte Bestandteile von Betrieben zur Herstellung von Schmier- und Gießereimitteln. Aufgrund der engen baulichen und betrieblichen Verbindungen ist eine gesonderte Erfassung und Behandlung des Abluftwaschwassers nur mit unvertretbarem Aufwand möglich. Daher wird die Behandlung der Abluft mit wässrigen Medien sowie von Kondensaten in den Geltungsbereich der AEV Schmier- und Gießereimittel eingeschlossen. § 4 Abs. 7 AAEV betreffend den Abwasser- teilstrom aus der Abluftbehandlung gilt nicht.

Bei der Herstellung von Schmier- und Gießereimitteln wird eine große Anzahl von Vorprodukten eingesetzt. Die Herstellung dieser Vorprodukte fällt in den Geltungsbereich anderer Abwasseremissionsverordnungen. Es betrifft dies die Herstellung von

- Grundölen aus Erdöl
- Pflanzlichen oder tierischen Ölen und Fetten
- Kunstharzen
- Kohlenwasserstoffen und organischen Grundchemikalien
- Kunststoffen
- Industriemineralen.

Werden derartige Vorprodukte an einem Standort gemeinsam mit Schmier- und Gießereimitteln hergestellt, so sind die daraus resultierenden Abwässer als Teilströme im Sinne des § 4 Abs. 7 AAEV zu behandeln.

Abwasser aus der Herstellung von Schmier- und Gießereimitteln im Zuge der Erdölverarbeitung fällt nicht in den Geltungsbereich der AEV Schmier- und Gießereimittel. Ebenso fällt Abwasser aus der Herstellung von gasförmigen oder anorganischen Schmier- und Gießereimitteln nicht in den Geltungsbereich der Verordnung.

Neben dem eigentlichen Prozessabwasser fallen bei der Herstellung von Schmier- und Gießereimitteln noch folgende Abwässer an:

- a) Abwasser aus Kühlsystemen und Dampferzeugern
- b) Abwasser aus der Wasseraufbereitung
- c) Häusliches Abwasser.

Auf eine Mischung von unter lit. a bis c genannten Abwässern mit Abwasser aus der Herstellung von Schmier- und Gießereimitteln sind die Mischungsregeln und die Teilstrombehandlungsregel gemäß § 4 Abs. 5 bis 7 AAEV anzuwenden.

Die Ableitung von Niederschlagswasser aus der Lagerung von Rohstoffen oder Produkten, welche nicht im Zusammenhang mit der Herstellung von Schmier- und Gießereimitteln stattfindet, fällt nicht in den Geltungsbereich der AEV.

3. Gegenwärtige Situation der Abwasserentsorgung

In Österreich werden gegenwärtig an 10 Standorten Schmier- und Gießereimittel hergestellt. Die Produktionspalette reicht von automotiven Schmiermitteln (für Fahrzeuge) über Industrie – Schmiermittel bis zu Schmiermittelspezialitäten (Transformatoröle). Die meisten Betriebe leiten ihre Prozessabwässer in öffentliche Kanalisationen ein (Indirekteinleiter).

Die Anforderungen nach dem Stand der Technik betreffend innerbetriebliche Maßnahmen und externe Abwasserreinigung sind erst teilweise umgesetzt. Die Emissionsgrenzwerte der AEV Schmier- und Gießereimittel lösen Anpassungsmaßnahmen aus, die die Einwirkung der Abwassereinleitungen auf die Gewässer und öffentlichen Kanalisationen signifikant reduzieren werden.

4. Stand der Technik

Folgende Maßnahmen nach dem Stand der Technik können im Rahmen der Herstellung von Schmier- und Gießereimittel angewandt werden, um die Grenzwerte der AEV Schmier- und Gießereimittel einhalten zu können:

1. Verminderung des Frischwasserverbrauches und des Abwasseranfalles durch
 - a) weitestgehenden Ersatz nasser Kühlverfahren durch Trockenkühlverfahren
 - b) Anwendung des Kreislaufkühlverfahrens bei unerlässlichem Einsatz nasser Kühlverfahren
 - c) Einsatz gereinigter Prozesswässer in den Kreislaufkühlsystemen
 - d) Einsatz wassersparender Reinigungsverfahren (z.B. Gegenstromwäsche); Kreislaufführung oder Mehrfachverwendung schwachbelasteter wässriger Kondensate oder Wasch- und Spülwässer, erforderlichenfalls unter Einsatz von Zwischenreinigungsmaßnahmen
 - e) Einsatz wasserfreier Verfahren zur Vakuumerzeugung sowie zur Reinigung von Abluft; weitestgehender Verzicht auf den Einsatz von Mischkondensatoren;

2. Erfassung und Ableitung von Niederschlagswasser, Kühlwasser und Abwasser in getrennten Kanalsystemen; vom Abwassersystem weitestgehend gesonderte Erfassung und Entsorgung der Niederschlagswässer jener Oberflächen einer Anlage, auf denen keine oder nur geringe Rohstoff- oder Produktverunreinigungen anfallen;
3. bevorzugter Einsatz solcher Roh-, Arbeits- und Hilfsstoffe sowie Herstellungsverfahren, die eine stoffliche Verwertung der im Abwasser enthaltenen Roh-, Arbeits- und Hilfsstoffe oder der Herstellungsrückstände erlauben (z.B. Katalysatoren, Extraktionsmittel, Säuren und Laugen, Waschflüssigkeiten);
4. Einsatz von Herstellungsverfahren und Katalysatoren mit optimierter Prozessausbeute, welche das Entstehen von Isomerengemischen verhindern, die nachfolgende abwasserintensive Trennoperationen erfordern;
5. gesonderte Erfassung und bevorzugt thermische Verwertung hochkonzentrierter Abwässer oder wässriger Rückstände, die nicht gemäß Z 3 stofflich verwertet werden können;
6. Beachtung der ökotoxikologischen Angaben in den Sicherheitsdatenblättern der eingesetzten Roh-, Arbeits- und Hilfsstoffe; Auswahl und bevorzugter Einsatz solcher Stoffe, die selbst keine gefährlichen Eigenschaften gemäß § 33a WRG 1959 aufweisen, bei denen möglichst keine gefährlichen Reaktionsprodukte aus den Herstellungsprozessen zu erwarten sind und welche durch bevorzugt biologische Abwasserreinigungsverfahren eliminiert werden können;
7. Einsatz von rechnergestützten Maßnahmen zur reaktionstechnischen Überwachung der ablaufenden Herstellungsprozesse zwecks Optimierung der Stoffausbeuten und Minimierung des Anfalles an unerwünschten Nebenprodukten oder Reststoffen;
8. Abpuffern von hydraulischen Belastungsstößen und Schmutzfrachtspitzen durch Mengenausgleich;
9. Einsatz physikalischer, chemischer oder physikalisch-chemischer Abwasserreinigungsverfahren oder deren Kombinationen (z.B. Sedimentation, Neutralisation, Flotation, Fällung/Flockung, Strippung, Adsorption/Absorption, Extraktion, Oxidation/Reduktion, Membrantechnik) für Abwasserteilströme oder für das Gesamtabwasser bei Direkt- und Indirekteinleitern; bei Direkteinleitern Einsatz biologischer Abwasserreinigungsverfahren zur Entfernung der Kohlenstoffverbindungen und Nitrifikation sowie zur Entfernung der Stickstoff- und Phosphorverbindungen;
10. vom Abwasser gesonderte Erfassung und Verwertung von Rückständen aus der Produktion oder Verarbeitung sowie von Rückständen aus der Abwasserreinigung oder deren Entsorgung als Abfall (AWG, BGBl. Nr. 325/1990).

5. Parameterauswahl und Emissionsbegrenzungen

5.1 Parameterauswahl

Die Beschaffenheit von Abwasser aus der Herstellung von Schmier- und Gießereimitteln ist geprägt von den eingesetzten Roh-, Arbeits- und Hilfsstoffen sowie von hergestellten Zielprodukten.

Das Abwasser ist gekennzeichnet durch hohe Temperaturbelastung infolge der erhöhten Prozesstemperaturen, einen vom Neutralbereich abweichenden pH-Wert, eine nicht unwesentliche Feststoffbelastung und eine signifikante Toxizität gegenüber Wasserorganismen.

Die Schwermetallbelastung des Abwassers (Blei, Cadmium, Chrom, Kupfer, Molybdän, Nickel, Zink, Zinn) stammt einerseits von den bei den Synthesen eingesetzten Katalysatoren, andererseits von Zusatzstoffen (Additiven) für Schmieröle und -fette.

Ammonium-, Fluorid- und Phosphorverbindungen sind nennenswerte Additivbestandteile von Schmiermitteln. Schwefelsäure stammt aus dem Einsatz bei Synthesen (z.B. als Katalysator), aber auch aus dem Einsatz als Reinigungsmittel in der Zweitraffination. Sulfide sind wichtige Additivbestandteile für Schmiermittel.

Die organischen Verbindungen des Abwassers werden summarisch durch die Parameter TOC, CSB und BSB₅ erfasst. Halogenierte organische Verbindungen (als AOX) können bei Reaktionen zwischen Chloriden und der organischen Matrix entstehen, aber auch durch Roh-, Arbeits- und Hilfsstoffe ins Abwasser eingetragen werden. Schwerflüchtige lipophile Stoffe und Kohlenwasserstoffe treten in hohen Konzentrationen im Abwasser auf; sie stammen aus den für die Produktion verwendeten Roh-, Arbeits- und Hilfsstoffen und aus den Zielprodukten. Phenole und Aromaten werden gleichfalls in großem Umfang in der Produktion verwendet.

5.2 Emissionsbegrenzungen

Die AEV Schmier- und Gießereimittel legt für die genannten Parameter Grenzwerte für Einleitungen von Abwasser in ein Fließgewässer und eine öffentliche Kanalisation fest. Die Grenzwerte beziehen sich auf die Beschaffenheit des Gesamtabwassers an der Einleitungsstelle. Teilstromanforderungen werden nicht gestellt. Die Grenzwerte sind durch Einsatz physikalisch-chemischer oder biologischer Abwasserreinigungsmaßnahmen einzuhalten.

Abwasser aus der Schmier- und Gießereimittelherstellung weist mitunter eine sehr hohe organische Belastung auf. Wie in ähnlich gelagerten Fällen wurde daher auch bei diesem Abwasser die Möglichkeit eingeräumt, bei sehr hoch konzentriertem Zulauf zur Abwasserreinigungsanlage (z.B. infolge einer konsequenten Einengung von Wasserkreisläufen in der Produktion) anstelle eines starren Konzentrationsgrenzwertes für TOC und CSB ein Wirkungsgradkriterium in Anspruch zu nehmen. Danach muss eine Mindesteliminationsleistung von 80% für TOC oder CSB nachgewiesen werden, sofern die

Konzentration im Zulauf zur biologischen Stufe der Abwasserreinigungsanlage 125 mg/l bei TOC oder 375 mg/l bei CSB übersteigt.

6. Umsetzung wasserbezogener EU-Richtlinien

Gemäß Richtlinie 76/464/EWG legt die EU Programme zur Vermeidung oder Verminderung der Gewässerbelastung durch Stoffe der Liste I (Schwarze Liste) fest. Für Stoffe der Liste II (Graue Liste) legen die Mitgliedstaaten Programme zur Vermeidung der Gewässerbelastung fest; weiters legen sie für jene Stoffe der Liste I, die seitens der EU noch nicht geregelt sind, interimistisch autonome Regelungen fest.

Für den Herkunftsbereich Herstellung von Schmier- und Gießereimitteln hat die EU bisher noch keine Einzelregelungen für Stoffe der Liste I erlassen.

Für nachstehend genannte Stoffe der Listen I und II, die für Abwasser aus der Herstellung von Schmier- und Gießereimitteln maßgeblich sind, haben die Mitgliedstaaten eigenständige Regelungen gemäß Art. 7 der Richtlinie zu treffen:

Blei, Cadmium, Chrom-Gesamt, Molybdän, Nickel, Zink, Zinn, Ammonium, Sulfid, halogenierte Kohlenwasserstoffe (als AOX), Summe der Kohlenwasserstoffe, Phenolindex und Aromaten (BTXE).

Die Emissionsbegrenzungen der AEV Schmier- und Gießereimittel stellen die Umsetzung der von der EU geforderten Aktionsprogramme zur Vermeidung und Verminderung von Emissionen der genannten Stoffe dar.

7. Fristen

Die AEV Schmier- und Gießereimittel wurde am 18. Juli 2000 im Bundesgesetzblatt kundgemacht. Sie tritt ein Jahr nach der Kundmachung in Kraft. Am Tag des Inkrafttretens rechtmäßig bestehende Abwassereinleitungen haben innerhalb von 5 Jahren den Anforderungen der AEV zu entsprechen.