

1 Einleitung

Technische Schmierstoffe, wie Hydraulikflüssigkeiten und Kühlschmierstoffe, finden in der Industrie weltweit Anwendung. Basierend auf Mineralölen bilden sie einen unentbehrlichen Bestandteil industrieller Prozesse und technischer Anwendungen. Sie werden beispielsweise im Maschinen- und Kraftfahrzeugbau, im Bergbau, in der industriellen Fertigung und dem Kfz- und Baubereich eingesetzt.

Insbesondere Hydraulikfluide müssen dabei vielfältige Anforderungen erfüllen. Diese sind beispielsweise eine hohe Alterungsbeständigkeit, gute Korrosionsschutzeigenschaften, ein geringer Temperatureinfluss auf die Viskosität und die Verträglichkeit gegenüber Dichtungsmaterialien [1].

Jährlich beträgt der Gesamtmarkt dieser Gruppe von Schmierstoffen in Deutschland etwa 130.000 Tonnen [2]. Allerdings sind mit deren Einsatz zahlreiche Risiken für Mensch und Natur verbunden. Daneben ist die generelle Abhängigkeit von der endlichen Ressource Erdöl als kritisch zu betrachten. Andere auf Pflanzenölen basierende Fluide haben den Nachteil begrenzter Alterungs- und Temperaturbeständigkeit [3]. Des Weiteren müssen vor allem wasserhaltige Hydraulikfluide mit Hilfe von humantoxikologisch problematischen Bioziden gegen mikrobiellen Befall geschützt werden, die beispielsweise durch Haut- und Schleimhautreizungen oder Ekzembildung die menschliche Gesundheit beeinträchtigen können [4]. Durch Leckagen oder Havarien gelangt ein Teil der Fluide in die Umwelt und stellt somit eine Gefährdung für Böden und Gewässer dar [5]. Ein weiterer Nachteil ist die zunehmend aufwendige und kostenintensive Entsorgung der marktüblichen Hydraulikfluide. Aufgrund ihrer stofflichen Zusammensetzung und Herkunft weisen sie erhebliche Nachteile auf und führen zu Problemen bei ihrem Einsatz und ihrer Entsorgung.

Weltweit fällt Glycerin derzeit bei der Biodieselproduktion als Nebenprodukt in Mengen von 1,2 Millionen Tonnen pro Jahr an, mit einer steigenden Tendenz. Bis zu 500.000 Tonnen des Glycerins werden jährlich als Überschussprodukt verbrannt [6]. Die Grundidee besteht darin, das Glycerin vor dessen weiterer Verwertung, wie beispielsweise der Verbrennung, als Bestandteil eines neuartigen Hydraulikfluids zu nutzen, welches eine wirtschaftlich wettbewerbsfähige Alternative zu bereits bestehenden synthetischen Hydraulikflüssigkeiten darstellt.

Neben Glycerin soll ein weiterer nachwachsender Rohstoff, das Chitosan, als Bestandteil des neu entwickelten Hydraulikfluides zur Viskositätseinstellung fungieren. Chitosan wird durch alkalische oder enzymatische Deacetylierung aus dem Biopolymer Chitin hergestellt [7]. Der Rohstoff Chitin ist neben Cellulose das am weitesten verbreitete



natürliche Polysaccharid und wird heute überwiegend aus Schalenresten von Krabben und Shrimps gewonnen [8].

Chitosan ist nicht toxisch [9] und biologisch abbaubar [10]. Des Weiteren werden keine toxischen Abbauprodukte gebildet, wodurch bei dessen Verwertung als Bestandteil eines Hydraulikfluides keine Entsorgungs- oder Umweltprobleme auftreten. Chitosan wird in vielen Prozessen eingesetzt. Anwendungsgebiete sind beispielsweise in der Abwasserreinigung [11, 12], Medizin [13, 14, 15] und Landwirtschaft [16, 17] zu finden. In dem Hydraulikfluid, welches im Rahmen dieser Arbeit entwickelt wurde, wird Carboxymethylchitosan (CMC) eingesetzt. Es ist ein Derivat des Chitosans und weist durch strukturelle Unterschiede eine deutlich bessere Wasserlöslichkeit auf [18], was für das Hydraulikfluid von entscheidender Bedeutung ist.

Der Fokus des auf nachwachsenden Rohstoffen basierenden Hydraulikfluids liegt auf der sehr guten technischen Performance, der Anwendbarkeit in verschiedenen Sektoren, sowie insbesondere der Human- und Umweltverträglichkeit und der Biozid- und Mineralölfreiheit.

2 Zielsetzung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, mithilfe von chemischen, analytischen, tribologischen und technischen Methoden ein biozidfreies, auf Glycerin, Wasser und Chitosan basierendes Hydraulikfluid zu entwickeln, welches zur Kraftübertragung an verschiedenen hydraulischen Funktionseinheiten eingesetzt werden kann.

Zur Ermittlung der Eigenschaften der Fluide und insbesondere der Carboxymethylchitosan(CMC)-Komponente sollen Untersuchungen hinsichtlich Viskosität, pH Einstellung, Korrosionsschutz, Schaumbildungsverhalten und Scherverhalten der CMC-Komponente durchgeführt werden. Diese Untersuchungen sollen darüber hinaus auch einen Hinweis darauf liefern, inwiefern das Basisfluid, bestehend aus Wasser, Glycerin und CMC, die verlangten Anforderungen erfüllt. Dadurch wird es möglich sein, geeignete Additive zu ermitteln, ihre Wirkung zu untersuchen und sie zielführend im entwickelten Fluid einzusetzen.

Einen weiteren wichtigen Beitrag zur Entwicklung eines biozidfreien Hydraulikfluides sollen Untersuchungen zur mikrobiologischen Stabilität des Fluids liefern.

Zur Untersuchung der tribologischen Eigenschaften der Fluide, welche für den Praxiseinsatz der Hydraulikflüssigkeiten von entscheidender Wichtigkeit sind, sollen Versuche an Testanlagen zur Bestimmung des Verschleißverhaltens, wie der Reichert-Reibverschleißwaage und dem Shell-Vierkugelapparat durchgeführt werden. Diese sollen Anhaltspunkte liefern, inwieweit eine Verschleißschutzadditivierung notwendig sein wird.

Des Weiteren soll durch die Entwicklung einer analytischen Methode zum Nachweis von Glycerin und der im Hydraulikfluid enthaltenen Additive die Möglichkeit einer Prozessanalytik geschaffen werden.

Einen weiteren bedeutsamen Bestandteil dieser Arbeit sollen Untersuchungen der entwickelten Hydraulikfluide in einer praxisnahen Testhydraulikanlage darstellen. Dies geschieht mit dem Ziel, sowohl die chemischen Eigenschaften als auch technische Eigenschaften der Fluide zu ermitteln.



3 Theoretische Grundlagen

3.1 Hydraulikflüssigkeiten

3.1.1 Allgemeine Informationen

Hydraulikfluide können allgemein in hydrostatische und hydrodynamische Systeme untergliedert werden. Bei hydrostatischen Anwendungen ist für die Übertragung der Energie der Aufbau von statischem Druck erforderlich, wobei hohe Drücke, aber geringe Flüsse herrschen. Hydrodynamische Systeme nutzen die kinetische Energie der eingesetzten Hydraulikflüssigkeiten, woraus geringe Drücke und hohe Flussraten resultieren [1].

Zu den wichtigsten Bestandteilen einer Hydraulikanlage gehören Pumpen und Motoren, hydraulische Zylinder, Ventile, Dichtungen und weitere Komponenten, wie beispielsweise der Hydrauliktank und Filtriereinheiten. Auch das Hydraulikfluid selbst stellt eine wesentliche Komponente dar und sollte schon bei der Planung von Hydraulikanlagen als eigenständiges Konstruktionselement einbezogen werden [1].

Die gebräuchlichsten Pumpen hydraulischer Anlagen sind die Flügelzellenpumpe, welche bei Drücken bis 160 bar eingesetzt wird, die Zahnradpumpe, die im Druckbereich zwischen 160 und 250 bar Anwendung findet, und die Axial- und Radialkolbenpumpen, in denen Drücke bis 480 bar realisiert werden können [1]. In den Abbildungen 1 und 2 sind die verschiedenen Pumpentypen schematisch dargestellt.

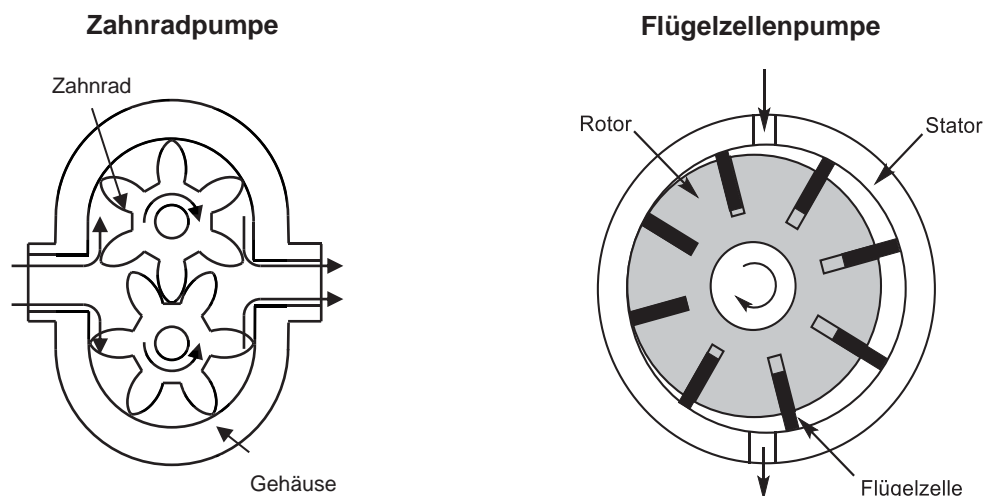


Abbildung 1: Pumpentypen hydraulischer Anlagen ([19] und nach [1])

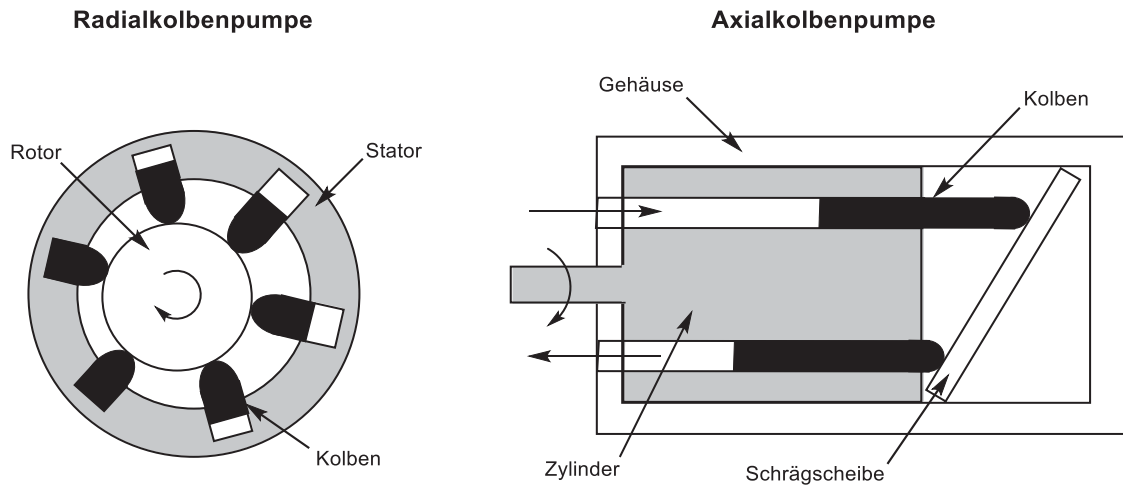


Abbildung 2: Pumpentypen hydraulischer Anlagen (2) (nach [1])

3.1.2 Anforderungen und Eigenschaften von Hydraulikflüiden

Hydraulikflüssigkeiten müssen aufgrund ihrer vielseitigen Anwendungen zahlreiche Anforderungen erfüllen. Die Einteilung von Hydraulikflüssigkeiten und spezifische Angaben zu den erforderlichen Eigenschaften sind in den folgenden Normen zu finden: [20, 21, 22, 23, 24].

Diese Anforderungen lassen sich nach Bock [1] in primäre, sekundäre und tertiäre Funktionen einteilen. Eine primäre Aufgabe stellt natürlich die Übertragung von Druck und Bewegungsenergie, sowie von Kräften und Momenten dar. Des Weiteren sollen sie einen Beitrag zur Minimierung von Verschleiß und Reibung der aufeinander gleitenden Metalloberflächen leisten, sowie die Komponenten vor Korrosion schützen. Eine weitere wichtige Eigenschaft ist neben einer guten Wärmeableitung auch die Einsatzfähigkeit in einem großen Temperaturbereich, welches ein gutes Viskositäts-Temperatur-Verhalten voraussetzt. Hydraulikflüide sind so zu konzipieren, dass sie zur längeren Lebenszeit der entsprechenden Maschinen und Anlagen beitragen.

Zu den sekundären Funktionen eines Hydraulikflüides gehören hohe Alterungsstabilität, gute thermische Stabilität, sowie Verträglichkeit des Fluids gegenüber Dichtungen und Metalllegierungen. Es sollte über ein gutes Luftabscheidungsvermögen und ein geringes Schaumbildungsverhalten verfügen. Gute Filtrierbarkeit und gute Scherstabilität sind weitere positive Eigenschaften von Hydraulikflüssigkeiten [1].

Als tertiäre Aufgaben werden Eigenschaften wie ein geringer Dampfdruck sowie eine geringe Entflammbarkeit genannt. Die verwendeten Hydraulikflüide sollten des Weiteren toxikologisch unbedenklich und umweltsicher einsetzbar sein [1].



3.1.3 Arten von Hydraulikfluiden

Es gibt unterschiedliche Typen von Hydraulikflüssigkeiten, die allgemein in drei übergeordnete Gruppen eingeteilt werden können: leicht entflammbare oder mineralölbasierte, schwer entflammbare, feuerbeständige und biologisch schnell abbaubare Hydraulikflüssigkeiten (siehe Abbildung 3).

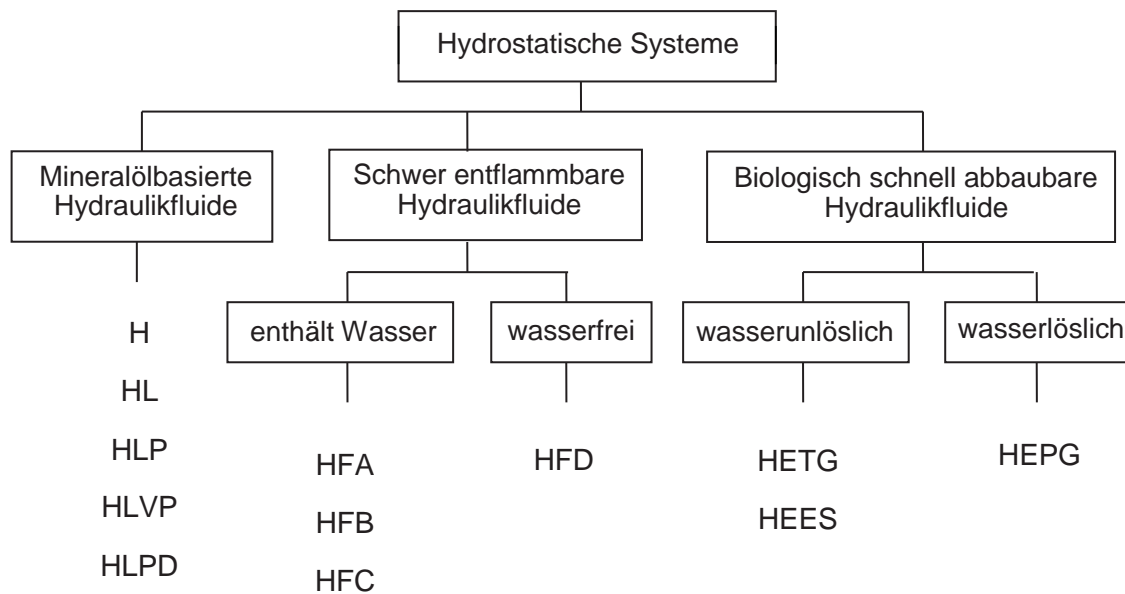


Abbildung 3: Arten von Hydraulikflüssigkeiten (nach [1])

Wie in Abbildung 3 zu sehen ist, kann man die mineralölbasierten Hydraulikflüssigkeiten noch einmal in fünf weitere Klassen unterteilen.

Die Klasse H bezeichnet dabei unadditivierte Mineralöle, die in Hydrauliksystemen eingesetzt werden, welche keine speziellen Anforderungen an das Fluid stellen. Sie bestehen aus Grundölen ohne zusätzliche Additivierung. Sie werden selten eingesetzt.

Mineralöle, denen zusätzlich Alterungs- und Korrosionsinhibitoren zugesetzt werden, werden in der Gruppe HL zusammengefasst. Diese werden bevorzugt in Stahl- und Walzwerken eingesetzt, wo Bedingungen herrschen, unter denen das Fluid auch mit Wasser in Kontakt kommen kann, weshalb diese Hydraulikflüssigkeiten über ein gutes Wasser- sowie Luftabscheidevermögen verfügen müssen [1].

Fluide der Gruppe HLP enthalten, wie auch die der Klasse HL, Alterungs- und Korrosionsinhibitoren, aber darüber hinaus noch Additive zur Verschleißminderung. Sie gehören zur den gängigsten Hydraulikfluiden in Europa und der Welt und können universell eingesetzt werden. So finden sie beispielsweise Anwendung in hydraulischen

Pressen, Druckgussmaschinen und Stahlwerken, in denen zusätzlich verschleißschützende Eigenschaften gefordert werden [1].

Eine weitere Kategorie stellen die Fluide der Klasse HLVP dar. Hierzu zählen Hydrauliköle mit einem hohen Viskositätsindex. Sie finden häufig Anwendung in Systemen mit schwankenden Temperaturen, wie mobilen Hydraulikanlagen, Kanalschleusen oder auch in Hydraulikanlagen von Straßenbahnen [1].

Die letzte Gruppe der leicht entflammaren Hydraulikfluide gehören der Klasse HLPD an. Diese enthalten neben Alterungs-, Korrosions- und Verschleißinhibitoren zusätzlich detergierende und dispergierende Wirkstoffe. Sie besitzen den Vorteil, dass Wasser, Schmutz, Alterungsprodukte, sowie andere Kontaminanten dispergiert, suspendiert und emulgiert werden können. Dadurch kann die Akkumulation von Ablagerungen an den Komponenten des Systems vermieden werden. Die Fluide dieser Klasse werden vor allem in Hydraulikanlagen mit empfindlichen Steuerventilen eingesetzt [1].

Die Fluide der zweiten großen Gruppe der schwerentflammaren Hydraulikflüssigkeiten zeichnen sich durch ihre hohen Zündtemperaturen und ihre Feuerbeständigkeit aus. Laut DIN 4102-2 sind Stoffe feuerbeständig, wenn sie eine Feuerwiderstandsdauer von mindestens 90 bzw. 120 Minuten aufweisen, das heißt in dieser Zeit weder brennbar sind, noch ihre statischen Eigenschaften verlieren [25]. Für einige Anwendungen, wie beispielsweise in Systemen in Kohleminen, ist die Verwendung von Produkten aus dieser Kategorie vorgeschrieben. Auch diese Gruppe kann noch einmal in 4 Klassen unterteilt werden [1].

Die Klasse der HFA bezeichnet Öl-in-Wasser-Emulsionen, wobei der maximale Öl-Anteil bei 20% liegt. Sie zeichnen sich durch ihre Korrosionsschutzwirkung und Verträglichkeit gegenüber Dichtungen aus. Bei Einsatzkonzentrationen von 1% - 5% in Wasser finden diese Fluide in Industrierobotern der Automobilindustrie oder auch in Kolbenpumpensystemen Anwendung, bei denen Korrosionsschutz eine entscheidende Rolle spielt. Angesichts ihrer geringen Verschleißschutzwirkung und geringen Viskosität werden sie nur selten eingesetzt [1].

Bei HFB-Mischungen handelt es sich um Wasser-in-Öl-Emulsionen mit einem maximalen Anteil von 60% Öl. Da diese in Deutschland und auch anderen Ländern durch den beträchtlichen Mineralöl-Anteil die Bedingungen des Luxemburger Berichts [26] nicht gänzlich erfüllen (mangelhafte brandtechnische Eigenschaften), werden sie nur in Großbritannien und den entsprechenden Commonwealth-Staaten eingesetzt [1].

Wichtig ist weiterhin die Klasse der HFC-Flüssigkeiten, welche wässrige Polymerlösungen mit einem Wasseranteil von mindestens 35% bezeichnet. Als Verdicker kom-



men hierbei Polyglykole zum Einsatz. Diese Lösungen sind vorwiegend alkalisch ($\text{pH} > 9$) und enthalten flüssige oder gasphasen-aktive Korrosionsinhibitoren. Aufgrund des hohen Wasseranteils ist der Bereich der Arbeitstemperatur auf -20 bis 60 °C eingeschränkt, da sonst durch Wasserverdampfung ein starker Fluidverlust auftreten kann. HFC-Fluide werden u. a. in Gießereien, Schmiedeanlagen oder hydraulischen Pressen eingesetzt [1].

In die letzte Kategorie HFD werden wasserfreie, synthetische Lösungen eingeordnet. Sie basieren auf Phosphorsäure- und Carbonsäureestern und Polyolestern und finden Anwendung als Kontroll- und Reglerflüssigkeiten in Turbinen und als Hydraulikfluid in der Luftfahrt [1].

Eine am Markt immer wichtiger werdende Gruppe wird durch die biologisch schnell abbaubaren Hydraulikflüssigkeiten repräsentiert. Sie werden in stationären und mobilen Hydrauliksystemen eingesetzt und können in den verschiedensten Anwendungen mineralölbasierte Flüssigkeiten ersetzen. Diese Gruppe untergliedert sich wiederum in vier Klassen.

HEPG-Fluide bezeichnen wasserlösliche Polyalkylenglykole, welche vor allem in der Wasserversorgungsindustrie aber auch in Hydraulikanlagen in Kanal-Schleusen oder Offshore-Anwendungen eingesetzt werden, bei denen Wassereintritt unvermeidlich ist. Allerdings stoßen sie aufgrund ihrer Unverträglichkeit mit Mineralölen auf mäßige Akzeptanz [1].

Nicht wasserlösliche Triglyceride, welche die Fettsäureester des dreiwertigen Alkohols Glycerin sind, bilden die Klasse der HETG. Vorrangig werden Rapsöle, aber auch Sonnenblumenöle verwendet. Aufgrund ihrer geringen thermischen und oxidativen Stabilität finden sie in Anlagen mit moderaten Temperaturen und geringen Drücken Anwendung [1].

In der Klasse der HEES werden nicht wasserlösliche synthetische Ester zusammengefasst. Sie finden Einsatz in Hydrauliksystemen unter hohem Druck, hohen Temperaturen und starker Beanspruchung, in mobilen Hydraulikanlagen und hydrostatischen Antrieben [1].

Die letzte Gruppe der biologisch schnell abbaubaren Hydraulikfluide, die Klasse der HEPR, umfasst die nicht wasserlöslichen Polyalphaolefine. Diese synthetischen Kohlenwasserstoffe finden vergleichbare Anwendung wie Mineralöle, weisen allerdings eine besseren Bioabbaubarkeit auf [1].

3.1.4 Marktsituation von Schmierstoffen und speziell von biogenen Hydraulikflüssigkeiten

Im Jahr 2011 betrug der Gesamtumsatz von Schmierstoffen in Deutschland ca. 1 Mio. Tonnen. Der Markt für Schmierstoffe ist als leicht rückläufig zu bezeichnen. Die Gesamtmenge setzt sich dabei aus ca. 60% Industrieschmierstoffen und 40% Autoschmierstoffen (wie beispielsweise Getriebe- und Motorenöl) zusammen. Hydraulikflüssigkeiten können nach den Motorenölen und Prozessölen als die drittgrößte Gruppe der Schmierstoffe angesehen werden. Im Jahr 2011 betrug ihr Gesamtmarkt in Deutschland etwa 130.000 Tonnen [2].

In Abbildung 4 ist der Markt für Bioschmierstoffe in Deutschland im Jahr 2011 dargestellt, wobei dieser nach drei Definitionen untergliedert wird. Dabei werden zum einen Bioschmierstoffe erfasst, die analog zum EU Umweltzeichen einen Anteil von mindestens 50% nachwachsenden Rohstoffen aufweisen. In einer weiteren Definition wird laut DIN SPEC 51523 ein Mindestanteil von 25% nachwachsenden Rohstoffen im Fluid gefordert. In der letzten Gruppe ist nicht der Anteil an nachwachsenden Rohstoffen von Bedeutung, sondern die biologische Abbaubarkeit nach OECD 301 [2].

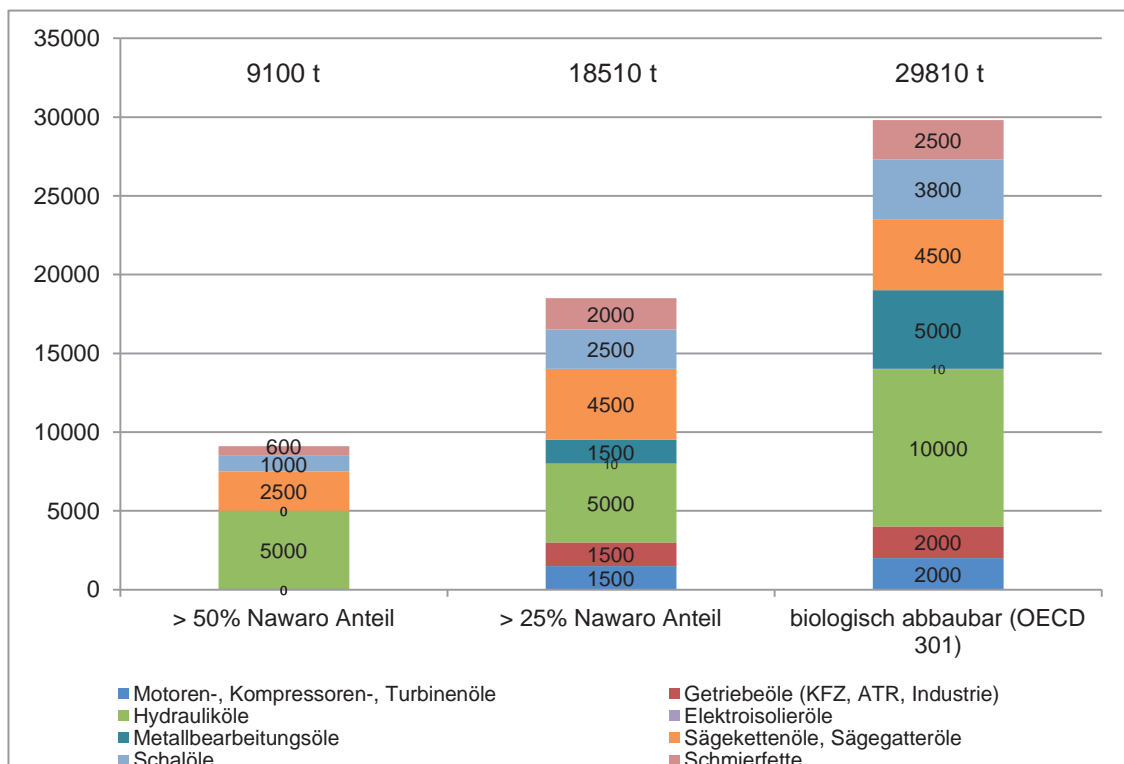


Abbildung 4: Gesamtmarkt Bioschmierstoffe nach 3 Definitionen in Deutschland 2011 in Tonnen (nach [2])



Wie in Abbildung 4 zu erkennen ist, liegt der Gesamtmarkt für Bioschmierstoffe je nach Definition zwischen circa 9.000 t und 30.000 t. Davon entfällt jeweils der größte Anteil auf Hydrauliköle. Betrachtet man die Schmierstoffe mit einem Anteil von mindestens 50% nachwachsenden Rohstoffen, besitzen Hydraulikflüssigkeiten mit 5.000 Tonnen einen Anteil von 55% des Gesamtmarktes. Bei mindestens 25% Anteil an nachwachsenden Rohstoffen entfallen ebenso 5.000 Tonnen auf Hydraulikfluide, wobei der Anteil am Gesamtmarkt nur noch bei 27% liegt. In der Gruppe der nach OECD 301 biologisch abbaubaren Schmierstoffe, zu denen auch Stoffe mit geringeren oder gar keinem Anteil an nachwachsenden Rohstoffen gezählt werden, besitzen die Hydrauliköle mit 10.000 Tonnen einen Marktanteil von 34% [2].

Betrachtet man biologisch abbaubare Schmierstoffe nach OECD 301, hatten diese 2011 mit ca. 30.000 Tonnen jährlich, lediglich einen Anteil von 2,9% am deutschen Gesamtmarkt.

Dies zeigt deutlich, dass vor allem vor dem Hintergrund wachsender Umweltbemühungen auf nationaler und internationaler Ebene, ein erhebliches Steigerungspotential bei dem Einsatz von Bioschmierstoffen besteht. In diesem Kontext gibt es beispielsweise Bestrebungen verschiedener europäischer Staaten und eine explizite Bevorteilung biogener Schmierstoffe bei der Vergabe öffentlicher Aufträge im Zuge der Leitmarktinitiative der Europäischen Union [2].