

# VODORASTVORNA SREDSTVA ZA OBRADU METALA: JUČE, DANAS, SUTRA

Autori: Marica Dugić<sup>1</sup>, Pero Dugić<sup>2</sup>, Tatjana Botić<sup>3</sup>, Branka Kojić<sup>4</sup>, Goran Dugić<sup>5</sup>  
<sup>1,2,4,5</sup> Rafinerija ulja Modriča, [majad@modricaoil.com](mailto:majad@modricaoil.com); <sup>4</sup>Tehnološki fakultet Banja Luka

## IZVOD

U ovom radu prikazana je problematika formulisanja vodorastvornih sredstava za hlađenje i podmazivanje kod raličitih operacija obrade metala, kao rezultat dugogodišnjeg iskustva kod ove zahtjevne grupe maziva, počevši od same formulacije sredstava, laboratorijskog analiziranja i ispitivanja ponašanja u primjenskim uslovima.

Da bi se zadovoljili zakonski propisi koji ograničavaju ili smanjuju upotrebu velikog broja štetnih hemijskih jedinjenja, proizvođači hemikalija koje se koriste u formulacijama i proizvođači ove grupe maziva, suočavaju se sa velikom obavezom koja često dovodi do radikalnih promjena u industriji.

U ovoj oblasti maziva posebno su se na listi štetnih jedinjenja našli: natrijum nitrit, fenol, formaldehid, amin, bor, aromatska jedinjenja i još mnoga druga, što je dovelo do istraživanja novih formulacija koje sadrže alternativna hemijska jedinjenja. Tako su svi aditivi koji ulaze u sastav formulacija sredstava za obradu metala (biocidi, inhibitori, antihabajući i aditivi za podnošenje visokih pritisaka) tokom zadnjih godina prošli mnoge promjene hemijskog sastava.

Nove formulacije moraju zadovoljavati u pogledu efikasnosti, ekonomičnosti i ekološke neškodljivosti. To je dovelo do dugotrajnih laboratorijskih ispitivanja i istovremeno praćenja ponašanja u praktičnim uslovima.

**Ključne riječi:** vodorastvorna sredstva, obrada metala, lista štetnih jedinjenja, zdravlje ljudi  
**WATERMISCIBLE METALWORKING FLUIDS: YESTERDAY, TODAY, TOMORROW**

## ABSTRACT

In this paper we presented the problematic with formulation of water miscible cooling and lubricating fluids for different metalworking operations, as a result of many years of experience with this demanding group of lubricants, starting with fluid formulations, laboratory analyses and application behaviour testing.

In order to satisfy legal regulations that limits or reduces the usage of large number of harmful chemical compounds, manufacturers of chemicals that are used in formulations and manufacturers of this group of lubricants are dealing with large commitment that quite often lead to radical changes in industry.

In this group of lubricants are following harmful compounds: sodium nitrite, phenol, formaldehyde, amine, boron, aromatic compounds and many others, which led to testing of new formulations that contain alternative chemical compounds. Because of that, all additives that go into composition of formulations of metalworking fluids (biocides, inhibitors, antiwear and high pressure additives), during the last few years have undergone many changes in chemical composition.

New formulations need to satisfy in the means of efficiency, economics and ecological friendliness. That led to long laboratory testing and monitoring of behaviour in practical conditions.

**Key words:** water miscible fluids, metalworking, list of harmful compounds, human health

## UVOD

Operacije za obradu metala se u današnje vrijeme sve više razvijaju i postaju sve složenije i zahtjevnije. Upotrebljavaju se materijali različitih sastava za obradu, što neminovno dovodi do velikih promjena u hemijskom sastavu kod sredstava za obradu metala.

Posebno se kod ove oblasti maziva posmatraju karakteristike sredstava za obradu metala koje mogu imati negativne efekte na radnom prostoru. Sve komponente koje ulaze u sastav stavljene su u grupu hemikalija koje mogu radi svoje direktne primjene imati uticaj u životnoj sredini, to jest uticaj na zdravlje ljudi, uticaj na vodu, tlo i vazduh. Osobe koje rade u ovoj oblasti dolaze u doticaj sa njima preko kože, odjeće, ili putem inhalacije. A kada ta sredstva budu iskorištena, opet njihovo zbrinjavanje ovisi o sastavu svakog pojedinog sredstva, te namjeni koje je sredstvo imalo.

U ovom radu prikazana je problematika formulisanja vodorastvornih sredstava za hlađenje i podmazivanje kod raličitih operacija obrade metala, kao rezultat dugogodišnjeg iskustva kod ove zahtjevne grupe maziva, počevši od same formulacije sredstava, laboratorijskog analiziranja i ispitivanja, do ponašanja u primjenskim uslovima. Opisan je izbor upotrebljivanih sirovina koje mogu uticati na zdravlje ljudi i njihovu sigurnost pri radu, te uticaj na biljni i životinjski svijet. Opisane su i poteškoće prilikom zamjene potencijalno štetnih komponenata kod pojedinih vodorastvornih sredstava koja se koriste za zahtjevnije operacije u specifičnim primjenskim uslovima.

Najznačajniji faktori koji danas utiču na promjene u izboru komponenata za formulacije vodorastvornih sredstava za obradu metala mogu se navesti kao:

- povećana briga za okolinu i donošenje raznih zakonskih propisa i preporuka u toj oblasti
- izmjene u sastavu materijala koji se obrađuju
- izmjene u konstrukcijama alata za obradu
- povećanje brzine obrade i sa time povećanje broja obrađenih dijelova
- kompatibilnost sa ostalim mazivima koja se koriste u procesu obrade
- troškovi za sigurno zbrinjavanje iskorištenih emulzija i vodenih rastvora
- smanjenje ukupnih troškova održavanja cjelokupnih sistema

## TEORETSKI DIO

Sam naziv ove grupe maziva, sredstva (fluida) za hlađenje i podmazivanje, često kratko nazvano SHP, određuje njegovu osnovnu primjenu. Ovi fluidi pružaju brojna funkcionalna svojstva koja su bitna za operacije obrade metala.

Primarne funkcije vodorastvornih sredstava za obradu metala su:

- kontrolisanje toplote, odnosno hlađenje dodirnih površina alata i obrađivanih dijelova u zoni obrade
- podmazivanje i podnošenje visokih pritisaka i udarnih opterećenja tokom obrade

Odošenje (spiranje) strugotine iz zone obrade smatra se sekundarnom ulogom, ali je ona veoma važna i mora se odvijati kontinuirano. Zaštita od korozije kako samog alata, tako i mašina i obrađivanih dijelova je jako bitna u procesu obrade. Elektrohemijska otpornost, produžena otpornost na mikrobnu degradaciju te biorazgradivost, postaju takođe veoma bitne. Nemogućnost fluida da izvrši bilo koji od navedenih zahtjeva može dovesti do potencijalnih komplikacija u radu, zastoja procesa i problema sa kvalitetom proizvoda.

Za svaki primijenjeni proces potrebno je odabrati posebno formulisan fluid. Da bi se istakle razlike kod pojedinih fluida i kompleksnost odabira sirovina koje ulaze u sastav formulacije, polazi se od procesa koji se odvijaju kod obrade metala, a to su:

- operacije rezanja, gdje dolazi do uklanjanja određene količine metala i formiranja strugotine
- operacije oblikovanja (presovanje, rolovanje, izvlačenje žice...)
- očvršćavanje površine (kalenje)
- zaštita materijala od korozije (privremena kod međuprocasa, za vrijeme transporta...)

Pošto su operacije rezanja najzastupljenije kod procesa obrade metala, vodorastvorna sredstva se sve više koriste prilikom tih operacija, posebno kod operacija bušenja, brušenja, rendisanja, glodanja.

Prednosti vodorastvornih sredstava u odnosu na čista ulja za obradu odnose se na:

- dobro hlađenje
- niske troškove održavanja
- lakše čišćenje nakon upotrebe
- mogućnost upotrebe kod velikih brzina obrade
- uvođenje u formulacije sintetskih, manje toksičnih biorazgradivih komponenata
- potencijalni problemi kod njihove upotrebe mogu biti:
- pjenjenje koje je češće izraženo kod sintetskih sredstava
- začepljenje filtera uslijed nakupina gljivica i bakterija
- ljepljiv ostatak posebno izražen kod sintetskih sredstava
- miris nakon dužeg stajanja ili kvarenja
- korozija kod niskih koncentracija
- moguća iritacija kože
- kratak vijek alata ili obrađenih dijelova uslijed oskudnijeg podmazivanja
- potreba za otklanjanjem stranog ulja
- troškovi deponovanja veće količine istrošenog sredstva

Osnovnu podjelu vodorastvornih sredstava za obradu metala čine:

- Emulzije na bazi ulja, čiji koncentri sadrže 60-85% mineralnog ulja
- Polu-sintetske emulzije, čiji koncentri sadrže do 50% ulja
- Čisto-sintetski rastvori, čiji koncentri ne sadrže ulje

Uticaj emulzija i sintetskih vodenih rastvora tokom upotrebe na zdravlje ljudi i okolinu može biti veliki. On je regulisan različitim zakonskim normama ili preporukama u pojedinim regijama, državama ili udruženjima. Toksičnost pojedinih komponenata iz njihovog sastava koje može biti nanoseno u obliku tečnosti, gasa, pare ili aerosola, definisana je njihovim maksimalno dozvoljenim koncentracijama u proizvodu, radnom prostoru, atmosferi ili otpadu (kada se iskorišten proizvod ispušta u vodotokove, vazduh). Te komponente i njihove dozvoljene vrijednosti su stavljene u posebne liste štetnosti, koje se u zavisnosti od zemalja u kojima egzistiraju, nazivaju i MAK – liste, kao u zemljama EU. (MAK je skraćenica od Maximale Arbeitsplatzkonzentrationen)

Broj i maksimalne vrijednosti komponenata se stalno mijenjaju, kako se mijenjaju saznanja o njihovom uticaju na okolinu i ljude.

Uticaj maziva na ljude i okolinu uključuje slijedeća ispitivanja: biorazgradivost, bioakumulativnost, iritaciju, toksičnost izazvanu gutanjem, dermalnu toksičnost, toksičnost na ribe, daphnije i alge, mutagenost, teratogenost i uticaj na bakterije.

Glavni način izlaganja ljudi tokom rada tim sredstvima uključuje: inhalacije (preko para, magle, dima), gutanjem ili apsorpcijom preko kože. Dermatitis i respiratorni problemi mogu biti najčešći zdravstveni problemi. Zbog različitog i kompleksnog sastava ovih sredstava, veoma je teško predvidjeti da li će fluid i koliko uticati na osobe koje su konstantno izložene pojedinom sredstvu. Donese je nov evropski propis o registraciji, procjeni, autorizaciji i ograničavanju hemikalija koje se stavljaju na tržište u zemljama članicama Evropske Unije, skraćeno nazvan REACH (Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals). Taj propis osigurava cjelokupni protok informacija o supstancama (pojedinačno, u smjesama i proizvodima) te rizicima vezanim za pojedine supstance od proizvodnje do potrošača.

Donesen je propis da svako mazivo mora imati Sigurnosno-tehnički list, koji sadrži važne zdravstvene i sigurnosne informacije i on mora biti pregledan kao prvi korak u odabiru sredstva za obradu.

### 3. EKSPERIMENTALNI RAD

Proizvođači i ove grupe maziva, vodorastvornih sredstava za obradu metala, moraju kontinuirano pratiti nova saznanja i kretanja o procjeni toksičnog djelovanja pojedinih supstanci.

Da bismo mogli analizirati uticaj različitih formulacija za obradu metala na radnike i okolinu, moramo poći od njihovog sastava.

Fluidi za obradu metala mogu u svom sastavu sadržavati i petnaestak različitih komponenata. One se mogu podijeliti u sljedeće grupe:

- bazna ulja ( mogu biti mineralnog porijekla: solventno-parafinske osnove, naftenska, hidrokrekovana i danas sve više upotrebljavani sintetski ili prirodni estri)
- koroziione inhibitore
- emulgatore
- biocide
- aditive za poboljšanje antihabajućih i EP osobina
- antipjenušavce
- dodatke za bolje povezivanje faza
- vodu

Svaka grupa se sastoji od puno različitih komponenata sa specifičnim sastavom i različitim uticajem na zdravlje ljudi..

Pošto u svijetu milioni radnika rade u metaloprerađivačkim industrijama i svakodnevno su izloženi uticaju sredstava (SHP), rađene su brojne studije koje su otkrile povezanost između rada sa tim sredstvima i pojave raznih vrsta kancera (debelog crijeva, jetre, bubrega, pankreasa, grkljana, kože, i ostalih) i uticaja na centralni nervni sistem. Ispitivana je štetnost svake pojedine komponente a i štetnost u raznim kombinacijama koje ulaze u formulacije.

Mnoge hemikalije iz SHP su nakon dobivenih rezultata uklonjene ili im je određena maksimalno dozvoljena koncentracija. Sredinom 70-tih godina prošloga vijeka dolazi se do saznanja o povezanosti kancera i uticaja SHP, sredinom osamdesetih već naglo dolazi do promjene hemijskih sastava SHP. Dolazi do potpune zabrane korištenja mnogih komponenata: natrijum nitrita, formaldehida, pojedinih amina, nerafinisanih baznih ulja, hlorparafina.

U Tabeli 1. je dat pregled hemijskih jedinjenja koja ulaze u sastav aditiva za formulacije vodorastvornih sredstava za obradu metala, njihova uloga u formulaciji i njihov uticaj na zdravlje ljudi.(2) U kratkom vremenu je trebalo pronaći nove komponente koje bi i u praksi zadovoljile sve zahtjeve SHP.

Jedan do tada najpoznatiji inhibitor korozije, natrijum nitrit, se našao na listi isključenja. U isto vrijeme postaje upitan i trietanolamin, kao komponenta emulgatora, jer se je došlo do saznanja da se reakcijom nitrita sa sekundarnim aminima, pod uslovima povećanih opterećenja i temperatura, mogu dobiti nitrozoamini. Oni su bili predmet izraživanja u mnogim studijama u kojima je dokazana njihova kancerogenost kod živih bića.

Borati, posebno borna kiselina, jedna od bitnih komponentata za inhibiranje, uslijed brojnih preispitivanja je i danas dozvoljena, ali sa dozvoljenom koncentracijom od 2,6 mg/m<sup>3</sup> u radnoj sredini i promjenom u kategorizaciji štetnosti.

Tabela 1. Aditivi i njihov potencijalni negativni efekat na zdravlje

Aditivi	Potencijalni efekat	Funkcija aditiva ili supstance
Alkoholi	Depresija, centralni nervni sistem	Sredstvo za rastvaranje
Aromatski ugljovodonici iz baznog ulja	Iritacija kože sa gnojnim prištićima, kancer kože	Mazivost
Borati	Dermatitis, iritacija očiju, nosa	Korozioni inhibitor
Hlorirani parafini	Razne vrste kancera	Poboljšanje sposobnosti podnošenja visokih opterećenja
Hlorofenoli	Iritacije očiju, nosa, dermatitis, reproduktivna štetnost	Biocidi
Krezoli	Dermatitis, depresija centralnog nervnog sistema, oštećenje jetre i bubrega	Biocidi
Dietanolamini	Iritacije očiju i nosa, dermatitis	Korozioni inhibitor
Esteri	Dermatitis	Mazivost
Formaldehid formalin	Iritacija, dermatitis, astma, kancer	Biocidi
Glikol eter	Depresija, anemija, negativni reproduktivni efekti	Povezivanje faza i različitih supstanci
Glikoli	Iritacija	Povezivanje faza i različitih supstanci
Heksahidrobenzojeva kiselina	Iritacija, dermatitis	Emulgator
Nafetnska bazna ulja	Folikulitis, kancer kože	Mazivost
Naftenati	Depresija centralnog nervnog sistema	Emulgator
Nitriti	Nije specificirano za sam	Korozioni inhibitori
Jedinjenja žive	Iritacija, disfunkcija nervnog sistema, alergijski dermatitis	Biocidi
Parafinska bazna ulja	Folikulitis, kancer kože	Mazivost
Fenoli	Iritacije očiju, nosa, dermatitis, oštećenje jetre i bubrega	Biocidi
Fosfati	Dermatitis, iritacija	Korozioni inhibitori
Fosfor	Iritacija, dermatitis	Poboljšanje sposobnosti podnošenja visokih opterećenja
Polieter glikol	Nije određeno	Mazivost
Natrijumov, aminski sapuni	Nije određeno	Emulgatori
Natrijum sulfonati	Nije određeno	Emulgatori
Jedinjenja triazina	Alergijski dermatitis, sumnja na kancerogenost	Biocidi
Sumpor	Iritacija	Poboljšanje sposobnosti podnošenja visokih opterećenja
Trietanolamin	Iritacija, dermatitis	Korozioni inhibitor, emulgator
Oleinska kiselina	Moguća kancerogenost	Mazivost
Benzotriazol	Moguća kancerogenost	Inhibitor korozije

Biocidi su se posebno našli na negativnim listama. Formaldehid, krezol, i fenol, ranije često korišteni i efikasni biocidi zamjenjuju se sa derivatima triazina.

Hlorparafin, koji se koristi i kod vodorastvornih formulacija SHP za zahtjevnije operacije, najteže je bilo zamijeniti. Zabranjuju se kratkolančani, srednjelančani se još preispituju, a dugolančani hlorparafini su još dozvoljeni u mnogim zemljama. Za poneke teže operacije obrade metala umjesto hloriranog parafina se koriste visokoviskozni kompleksni estri, sami ili zavisno od težine obrade u kombinacijama sa fosfatnim estrima, sulfuriranim estrima ili olefinima.

U formulacijama na bazi ulja sadržaj aromatskih ugljovodonika iz ulja biva limitiran, ispod 10 %. Zato se u mnoge formulacije uvode biljna ulja, sintetski estri, te hidrokrekovana bazna ulja, koja su korištena kod formulacije koja je testirana u primjenskim uslovima čiji rezultati primjene su navedeni u ovom radu.

U Tabeli 2. su navedene zabranjene ili ograničene komponente koje ulaze u sastav SHP sa maksimalno dozvoljenim koncentracijama u radnom prostoru.(3)

Tabela 2. Zabranjene ili ograničenog sastava hemikalije koje se najčešće koriste u SHP

Komponenta	Max. konc.	Komponenta	Max. konc.
Sekundarni amini koji reakcijom prelaze u nitrozoamine	≤ 0,2 %	Benzotriazol	Preispitivanje
Amidi	≤ 0,2 %	Fenol	Preispitivanje
Borna kiselina	0,5 mg/m <sup>3</sup> Bor-a	Butilglikol	98 mg/m <sup>3</sup>
Hlorparafin, kratkolančani	Zabranjen	Hlorparafin, srednjelančani	≤ 0,2 %
Dietanolamin (2,2-iminodietanol)	≤ 0,2 %	Polietilenglikol	1000 mg/m <sup>3</sup>
Nitrit, natrijum nitrit	Zabranjen	Krezol	Preispitivanje

## ZAKLJUČAK

Iako su mnoge komponente koje ulaze u sastav vodorastvornih sredstava za obradu metala zabranjene ili ograničenih koncentracija, moguće je formulisati SHP koje zadovoljava sve karakteristike koje su potrebne za normalno funkcionisanje. Umjesto baznih ulja koja sadrže visok procenat aromatskih ugljovodonika upotrijebljeno je hidrokrekovano bazno ulje koje ima veoma nisku koncentraciju aromata, manju isparljivost i danas je sve dostupnije.

Umjesto zabranjenih biocida koriste se derivati triazina koji uspješno štite emulzije od kvarenja.

Hlorparafin su zamijenili sintetski estri, najčešće TMP-estri i polialkilen glikoli.

Takve formulacije se uspješno primjenjuju u fabrikama koje obrađuju metale različitih sastava (čelik, duraluminijum) i gdje su primijenjene različite operacije (brušenje, struganje, visokoučinsko brušenje). Radi ograničenosti prostora nisu navedeni rezultati ispitivanja svježih sredstava i sredstava iz eksploatacije, ali se može zaključiti da dobivene vrijednosti u potpunosti odgovaraju i ispunjavaju odgovarajuće specifikacije. Iako ti proizvodi sad imaju nešto veću cijenu, postignut je manji negativni uticaj na okolinu i zdravlje ljudi. Ako se dođe do novih saznanja o štetnosti, raditi će se na istraživanjima novih formulacija i prilagođavanju vrstama obrade.

## LITERATURA

- (1) T. Mang, W. Dresel, "Lubricants and Lubrication", 2007. Weinheim
- (2) Sharp, Safety, Healt Assesment, Research for prevencion MWF, Technical Report No 2-2-97
- (3) Deutsche Forschungsgemeinschaft (Herausgeber), MAK- und BAT-Werte-Liste 2011, Verlag 47, Wiley-VCH, Weinheim (2011.)