

Biyolojik Olarak Parçalanabilen Yağlar.

Tanımı, Özellikleri ve Yararları

Hakan TUNA

Castrol Deniz Satışları Ülke Telsilcisi

e-posta:hakan.tuna@bp.com

Giriş

Çevreye önemli miktarda yağlama yağı ve gres atılır. Bunlar zamanla birikerek hem toprakta hem de suda kirliliğe yol açar.

Denizcilik sektörü, tarihinde hiçbir zaman, faaliyetlerinin çevre (denizler ve okyanuslar) üzerindeki olumsuz etkilerini kontrol altına alması yönünde bu kadar büyük bir sosyal, ahlaki ve yasal baskıyla karşılaşmamıştı. MARPOL 73/78 (Gemilerden Kaynaklanan Kirliliğin Önlenmesine İlişkin Uluslararası Konvansiyon), tüm dünyada uygulanan deniz çevre mevzuatına belli bir standart getirmiştir. Şimdi giderek daha çok sayıda bölge, ülke ve limanda yeni yönetmelik ve düzenlemeler yürürlüğe sokulmaktadır – örneğin “çevre dostu gemilerden” daha düşük liman ücreti alınması gibi.

Normal gemicilik faaliyetleri sırasında, denize bir şekilde önemli miktarda yağlama yağı bırakılması kaçınılmazdır. Bu yağların büyük bir kısmı makine dairelerinden kaynaklanıyorsa da, önemli bir kısmı da pervane şaftındaki sızıntılardan ve güvertedeki makinelerden gelir. NOAA'ya (Ulusal Okyanus ve Atmosfer İdaresi) göre, okyanusa her yıl 706 milyon galon petrol bırakılmaktadır. Bu rakamın yarısından fazlası (363 milyon galon), başarısız bakım çalışmalarından ve rutin sızıntı ve dökülmelerden ileri gelmektedir.

Artık birçok ülke, özellikle de çevre açısından duyarlı alanlarda madeni yağ kullanımına sınırlama getirmektedir.

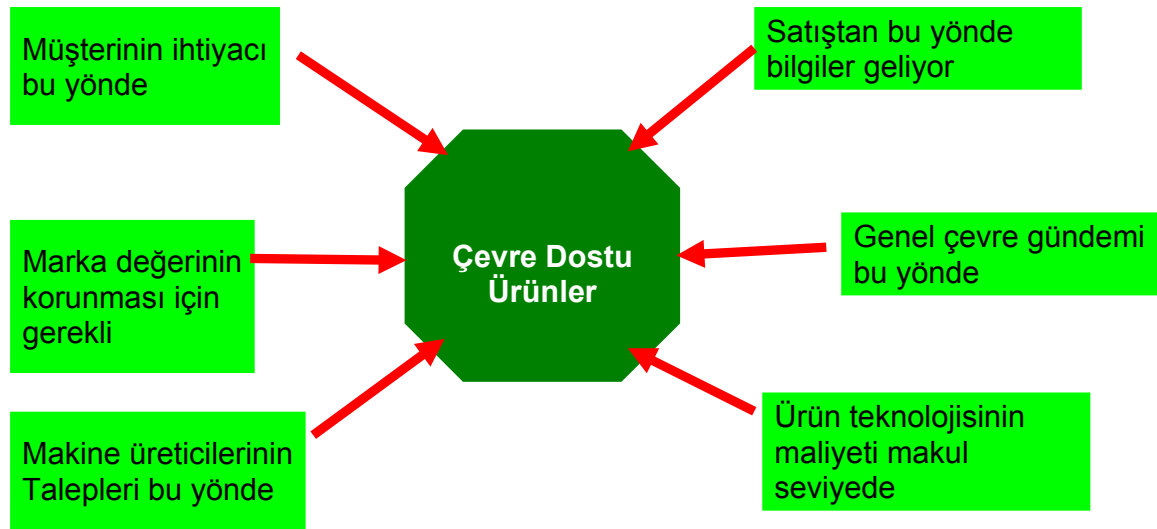
Yağ kirliliği çevreyi ve ticari faaliyetleri nasıl etkiler?

Yağ, deniz yüzeyinde ince bir tabaka oluşturan bir üründür. Bu yağ tabakası, sudaki oksijen miktarını belirgin bir şekilde azaltarak sudaki balık ve canlıların beslenmesini ve nefes almasını güçleştirir. Çevreye bırakılan bir litre yağ, futbol sahası büyüklüğünde bir alanı kaplayabilir ve bir milyon litre suyu kirletebilir. Yağ, temas ettiği mikroorganizma, bitki ve hayvanlara bulaşarak onların gövdelerini kaplama özelliği olan bir maddedir. Yağ sızıntılarının ticari etkileri de son derece ciddidir. Yetkili makamlar, artık bu tür çevreyi kirletme girişimlerine ağır cezalarla karşılık vermektedir. Gerek bu tür cezalar, gerek çevre kirliliğinin temizlenmesi için yapılan harcamalar, gerekse faaliyetlerin askıya alınması ve

sonunda yaşanan itibar kaybı, müşterilerle ilişkilerin kötüye gitmesine ve binlerce dolar harcama yapılmasına sebep olarak şirketlere pahalıya mal olabilir.

Sorumlu gemi operatörleri, liman idareleri ve düzenleme kurumları, sızıntıların çevre üzerindeki etkilerini azaltmak için, çevre dostu yağlara giderek daha fazla önem veriyorlar. Bu alternatif ürünler, kazara dökülmeleri durumunda çevreyi çok daha az kirletiyor. Bu ürünler, “biyolojik yağlar”, “çevre dostu yağlar”, “yeşil yağlar” gibi çok çeşitli isimlerle anılıyor.

Denizcilik sektöründe, pazardaki rekabet güçlerini korumak ve artırmak için, artık nakliyecilerinden mevzuatta öngörülenden daha yüksek bir çevre duyarlılığı göstermelerini talep eden bazı müşteri grupları var. Örneğin petrol şirketleri, araç imalatçıları ve tur operatörleri bunlar arasında sayılabilir. Şirketlerin müşterilerinin gözünde daha çevre dostu olabilmesi için, çevre dostu yağ kullanımı önemli bir koz olabilir.

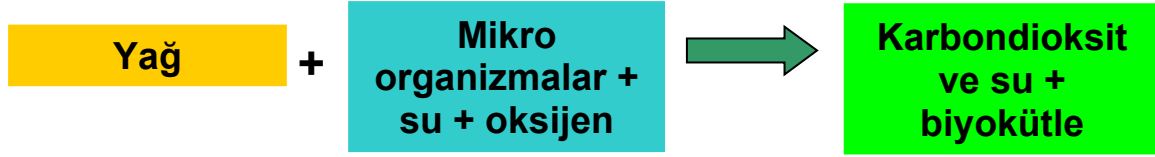


Şekil 1: Çevre dostu ürünler üretmek neden gerekli? Çünkü bu ticari bir beklenti

Çevre dostu yağlar, geleneksel madeni yağlara alternatif olarak geliştirilmiş, onlardan daha çevre dostu, biyolojik olarak parçalanabilen ve zehirli olmayan yağlardır. Madeni yağlarla aynı işlevi görürler, fakat herhangi bir dökülme veya sızıntıda çevreye daha az zarar verirler.

Çevre Terimleri

Biyolojik olarak parçalanma, organizmalar veya bunların enzimlerinin etkisiyle bir maddenin geçirdiği kimyasal bozuşma veya dönüşüm sürecini ifade eder. Şekil 2, bu olayı göstermektedir:



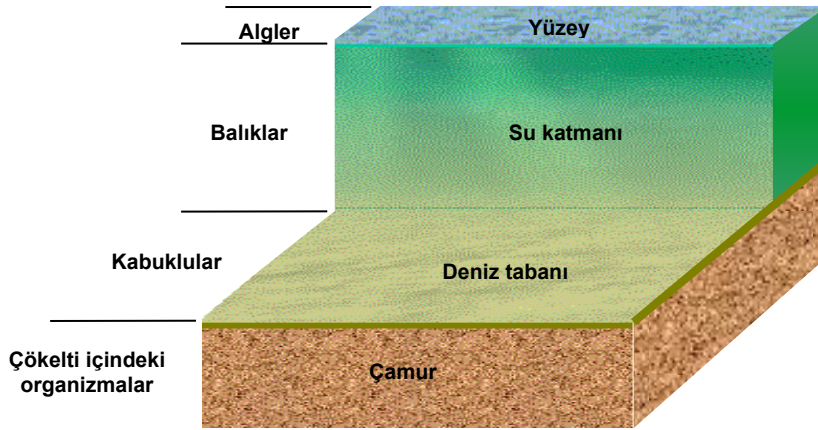
Şekil 2: Aerobik Biyolojik Parçalanma Süreci

Biyolojik olarak parçalanma özelliği

- Mikroorganizmaların etkisiyle deniz ortamında hızla çözünen, bozuşan bir madde
- Yağ, belirli bir süre içinde biyolojik olarak parçalanmalıdır
- Standart biyolojik parçalanabilirlik testi
- Deniz suyu OECD 306 – Eğer bir yağ, biyolojik etkiler sonucunda 28 gün içinde %60'tan fazla bozuşuyorsa, bu madde, deniz suyunda biyolojik olarak parçalanmış bir madde olarak nitelendirilir.
- İçme suyu OECD 301B

Toksisite, bir maddenin, dip organizmaları da dahil olmak üzere denizdeki besin zincirine zarar verme özelliği:

- Algler – Su yüzeyinde veya su yüzeyine yakın kesimlerde yaşayan, sudaki besin zincirinin başlangıcını oluşturan mikroskobik organizmalar, Standart test – OECD 201
- Su pireleri- Suda yaşayan bir canlı türü, Standart test – OECD 202
- Balıklar – Hem dipten beslenir hem de serbest yüzer, Standart test – OECD 203



Şekil 3: Denizdeki toksisiteden etkilenen organizmalar

Biyolojik birikim, biyolojik bir organizma, çevre veya ortamdaki kimyasal madde konsantrasyonlarına oranla, zaman içinde belli bir kimyasal madde konsantrasyonunda meydana gelen artışı ifade eder. Kimyasal bileşikler, belli bir canlı organizmada, bünyeden dışarı atılma veya parçalanma hızından daha büyük bir hızla organizmanın bünyesinde depolandığı veya tutulduğu zaman, söz konusu organizmanın bünyesinde birikir. Standart test – OECD 117 –, yağda biriken organik kimyasal madde miktarını ölçer.

Çevre Açısından Kabul Edilebilir Yağlar

Geçtiğimiz birkaç yıldır biyolojik olarak parçalanabilen yağlar hakkında çok şey yazıldı, çok şey söylendi. Bunların uygulama alanlarını ve standartlarını kavramak için, biyolojik olarak parçalanabilen çeşitli yağları gözden geçirmek, bunların fayda ve sakıncalarını ortaya koymak şarttır.

Çevre açısından kabul edilebilir yağların içinde, bir ana madde (%97-98) ve antioksidanlar (%1-1.5), aşınmayı önleyici sıvılar (%0.4-0.5), köpüklenmeyi önleyici sıvılar (%0.2-0.5) gibi katkı maddeleri bulunur. Yağın performansı esas olarak ana maddeye ve ana maddenin kalitesine bağlıdır. Ana madde şunlardan biri olabilir:

- **Bitkisel yağlar:** Mısır, soya fasulyesi, kolza tohumu, ayçiçeği, yer fıstığı, zeytin yağı ve benzeri yağlar. Doğal şekiller içinde bu yağlar esas olarak trigliserid moleküler yapılardan oluşur ve bu yapılarıyla, başta yetersiz termal, hidrolik ve oksidasyon stabilitesi olmak üzere, belirli performans sınırlamalarına tabidir. Örneğin, doğal bitkisel yağların çoğu, 80°C'den yüksek kap sıcaklıklarına dayanamaz. İlave olarak, su, birkaç yüz ppm gibi küçük miktarlarda dahi, bitkisel yağların doğal düşmanıdır ve ciddi köpüklenme ve bozulma problemlerine yol açabilir. Genel olarak, bu yağların soğuk akış kabiliyetleri de zayıftır. Fakat, öte yandan, polar yapıları nedeniyle bu doğal yağların çoğunun yağlama kalitesi oldukça iyidir. Bu, onlara yüksek derecede metal nemlendirme özelliği kazandırır ve onları kir ve birikintilerin metal yüzeylerden uzaklaştırılmasına yardımcı olan iyi bir solvente dönüştürür.
- **Sentetik Esterler:** Doğal ve yenilenebilir kaynaklardan veya petrokimya ürünlerinden elde edilen **tümüyle sentetik esterlere** dayanır. Bu ürünlerin antioksidasyon özellikleri ve conta şişirme özellikleri oldukça iyidir.
- **Sentetik Polialfaolefinler (PAO)** düşük sıcaklıklarda özellikleri mükemmeldir, fakat lastik conta malzemelerinde büzüşmeye yol açma eğilimi gösterirler.
- **Sentetik Poliglikoller (PAG)**, hem suda çözünen (etilenoksit) hem de suda çözünmeyen (propilen oksit) türleri vardır. Suda çözünen PAG'ler, ateşe dayanıklı yağlama için ideal bir maddedir. PAG'lerin bir sakıncası, vites kutuları gibi belirli donanımlardaki suyu emülsiyonlama eğilimi göstermesidir ki bu da köpüklenme, çamur ve paslanma gibi sorunlara yol açar. Gerek PAO'lar gerekse PAG'lerin diğer önemli bir ortak sakıncası da, bunların katkı maddesi çözme özelliğinin zayıf olmasıdır.

İmalatçıların büyük bir kısmı, uygulama ve çevre performansına bağlı olarak, yukarıdaki ana maddelerden oluşan karışımlar kullanmaktadır, çünkü bu ana maddelerin kimyasal yapıları bunların özelliklerini olduğu kadar, sistem sıvısının işlevini de belirler. Bir yağın yağlama kabiliyetinin veya özelliklerinin belirlenmesinde, geleneksel olarak çeşitli "mekanik" test yöntemleri kullanılır.

Çevre açısından kabul edilebilir yağ formüllerinde kullanılan ana maddeler arasında esterlerin bariz bir üstünlüğü vardır ve bunlar genel olarak üç kategoride toplanır:

- Doğal yağlar
- Bitki ve hayvanlardan elde edilmiş yağlar
- Oleo-kimyasallardan türetilmiş esterler
- Yağlı doymamış esterler (örneğin, oleatlar, dimeratlar)
- Yağlı doymuş esterler (örneğin, stearatlar, isostearatlar)
- Petrokimya ürünü esterler
- Adipatlar gibi di-esterler

Bu sınıfların çeşitli avantaj ve dezavantajları Tablo 1’de belirtilmiştir:

	Avantajları	Dezavantajları
Doğal Esterler	Maliyet Yüksek biyolojik parçalanma özelliği Yüksek yağlama yük taşıma kapasitesi	Kalite yıldan yıla değişiklik gösterebilir Kolza tohumunun oksidasyon stabilitesi çok düşüktür Asfaltenlerde düşük sıcaklık performansı orta – çok zayıftır
Oleo-kimyasal Esterler	Geniş viskozite aralığı Biyolojik parçalanabilirlik iyi – çok iyi Çevre ve sudaki organizmalar açısından tehlikeli veya zararlı maddeler sınıfına girmez Basınç altında stabilitesi mükemmel Oksidasyon stabilitesi mükemmel Düşük sıcaklık performansı orta – çok iyi	Doymamış esterlerde oksidasyon stabilitesi vasattır Dikarboksilik asit esterlerde biyolojik parçalanma derecesi vasattır. Dikarboksilik asit esterlerde yağlama özelliği vasattır
Petrokimyasal Esterler	Geniş viskozite aralığı Biyolojik parçalanabilirlik iyi – çok iyi Basınç altında stabilitesi mükemmel Oksidasyon stabilitesi iyi – mükemmel Düşük sıcaklık performansı çok iyi	Sadece yardımcı ana madde olarak kullanılabilir

Kaynak: Castrol Marine

Denizcilik Uygulamaları

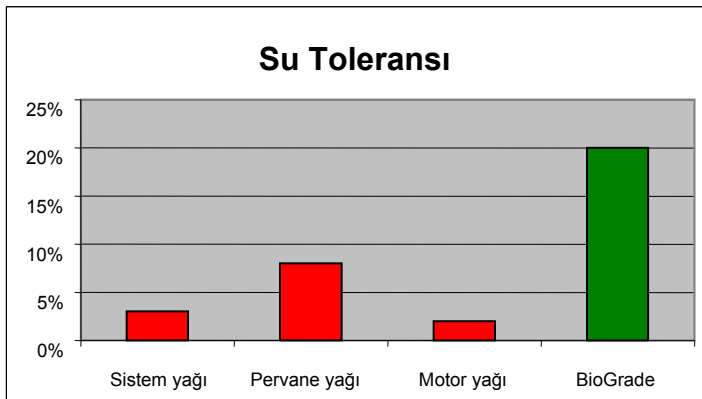
Denizcilik sektöründe biyolojik yağlara, esas olarak biyolojik bazlı sentetik esterlerin sentetik esterlere oranla oldukça düşük maliyetlerde mükemmel performans gösterdiği pervane şaftı ve güverte makine uygulamalarında ihtiyaç duyulur. İki yağ sınıfı arasındaki bu performans farkının nedeni, bitkisel yağ biyoteknolojisinde son zamanlarda kaydedilen gelişmeler ve doğal esterlerin yüksek performanslı yağlara dönüştürülmesini mümkün kılan başarılı kimyasal değişikliklerdir.

Söz konusu yağların bu avantajları, özellikle ve esas olarak bunların, polar olmayan petrol türevi hidrokarbonlara kıyasla polar bir ester yapısına ve daha yüksek molekül ağırlığına sahip olmalarından ileri gelmektedir. Asimetrik moleküller, tekrarlanabilir bir kristal yapı/örgü bulunmaması nedeniyle, kristalleşmeye eğilimi sergiler. Bu prensip esas alındığında, birçok maddenin akış özellikleri başarıyla geliştirilebilmektedir. Örneğin kolza ve ayçiçek yağı gibi yenilenebilir kaynaklardan elde edilen sentetik ester türleri bu sayede ideal, hatta ek performans avantajları sağlayan ürünler haline gelir. Yukarıda açıklanan noktalardan hareketle, biyolojik olarak parçalanabilen bir sıvı seçilirken dikkate alınması gereken birçok faktör bulunduğunu söyleyebiliriz. Dikkate alınması ve değerlendirilmesi gereken temel parametreler şöyle sıralanabilir: *Sıcaklık, basınç, sızdırmazlık elemanları ve elastomerler, sistemdeki su durumu, sıvı ömrü, dökülme ihtimali.*

Biyolojik olarak kolay parçalanma özelliği, düşük toksisite ve düşük biyolojik birikim gibi parametrelerden oluşan çevre performansı, denizcilik sektöründe kullanılması gereken tüm biyolojik olarak parçalanabilen yağlarda aranması gereken ortak özelliklerdir. Fakat uygulama alanına bağlı olarak ek özellikler de aranmalıdır:

Biyolojik olarak parçalanabilen bir **pervane shaftı** yağı:

- Ağır yüklere maruz kalan yataklara/rulmanlara üst düzey koruma sağlayabilen, çok yönlü, kapasiteli bir yağ olmalıdır,
- madeni yağlardan daha yüksek bir koruma sağlayan, yüksek su toleransına sahip bir yağ olmalıdır (Şekil 4),
- düşük sürtünme katsayısı sayesinde enerji verimliliğine sahip olmalıdır,
- diğer yağlarla karıştırılabilir ve gerek bu yağlarla gerekse sistemde kullanılan keçe/ conta, boya ve filtrelerle uyumlu olmalıdır.

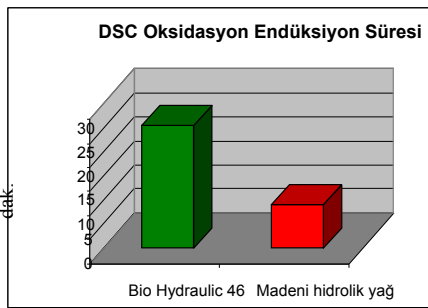


Şekil 4: Su Toleransı

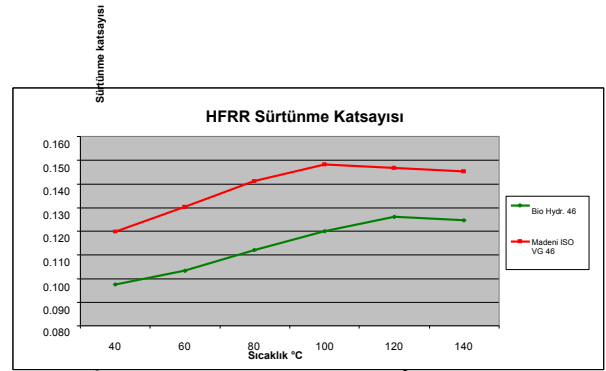
Kaynak: Castrol Marine

Biyolojik olarak parçalanabilen bir **hidrolik** yağı:

- Diğer yağlarla karıştırılabilmeli ve gerek bu yağlarla gerekse sistemde kullanılan keçe/ conta, boya ve filtrelerle uyumlu olmalıdır,
- madeni yağlardan daha üstün somut yararları olmalıdır,
- daha düşük bir sürtünme katsayısına ve daha yüksek yoğunluk-basınç özelliklerine sahip olmalıdır –daha yüksek enerji verimi ve hidrolik sıvı olarak daha etkin performans (Şekil 7),
- makinelere uzun vadeli koruma sağlayan mükemmel bir aşınma performansına sahip olmalı, paslanmaya karşı mükemmel koruma sağlamalı, mükemmel bir oksidasyon stabilitesi bulunmalı, yağ ömrü uzun olmalıdır (Şekil 7),
- viskozite endeksi yüksek olmalı, eşdeğer madeni yağlara kıyasla makinenin daha düşük sıcaklıklarda çalıştırılmasına olanak veren daha düşük bir akma/erime noktasına sahip olmalı ve yüksek sıcaklıklarda yağlama yüzeylerinde daha kalın bir yağ tabakası oluşturarak aşınmaya karşı ek koruma sağlamalıdır.



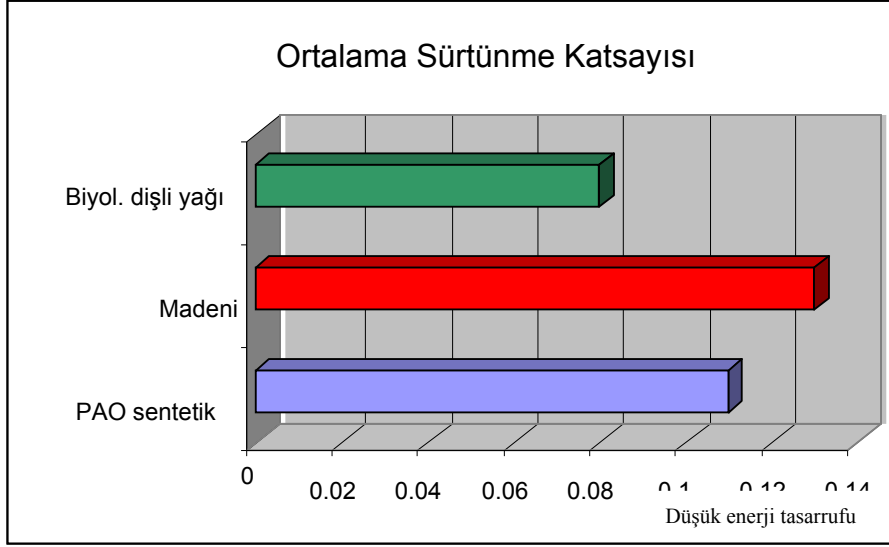
Şekil 6: Oksidasyon Stabilitesi



Kaynak: Castrol Marine

Biyolojik olarak parçalanabilen bir **dişli** yağı:

- madeni yağlardan daha üstün somut avantajlara sahip olmalıdır,
- mükemmel bir dişli yağı performansına sahip olmalı ve güvenilirlik derecesini artıran, bakım maliyetlerini azaltan yüksek dişli koruması sağlamalıdır (Şekil 8),
- bazı güverte makinelerinde ortak bir özellik olarak, kavrama uyumluluğu konusunda başlıca makine üreticilerinden onay almış olmalıdır,
- daha düşük sürtünme katsayısına ve daha iyi yoğunluk-basınç özelliklerine sahip olmalıdır –daha yüksek enerji verimi ve daha iyi hidrolik performans (Şekil 7),
- makinelere uzun süreli koruma sağlayan mükemmel bir aşınma performansı bulunmalı, paslanmaya karşı mükemmel bir koruma sağlamalı, mükemmel bir oksidasyon stabilitesine sahip olmalı, yağ ömrü uzun olmalıdır (Şekil 7),
- yüksek bir viskozite indeksine sahip olmalı, makinenin daha düşük sıcaklıklarda çalıştırılmasına olanak veren daha düşük bir akma/erime noktasına sahip olmalı ve yüksek sıcaklıklarda yağlama yüzeylerinde daha kalın bir yağ tabakası oluşturarak aşınmaya karşı ek koruma sağlamalıdır,
- diğer yağlarla karıştırılabilmeli ve gerek bu yağlarla gerekse sistemde kullanılan keçe/ conta, boya ve filtrelerle uyumlu olmalıdır.

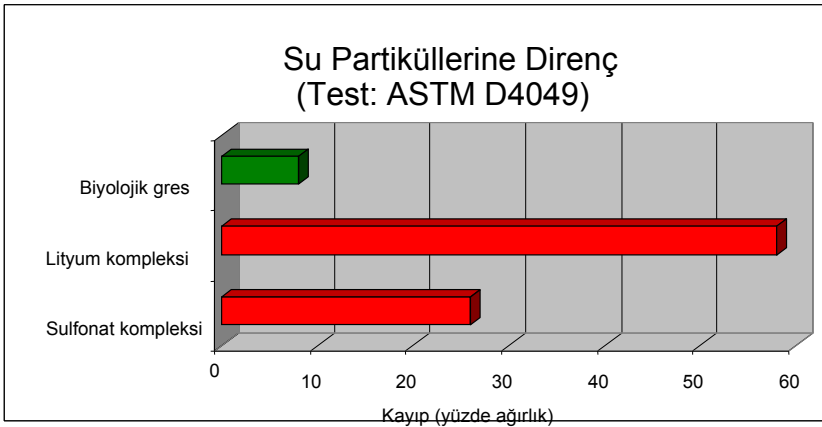


Şekil 8: Ortalama Sürtünme Katsayısı

Kaynak: Castrol Marine

Biyolojik olarak parçalanabilen bir **gres yağı**:

- madeni yağ bazlı greslerden daha üstün somut avantajları olmalıdır,
- su partiküllerine karşı, sık uygulama ihtiyacını azaltan iyi bir direnci olmalıdır (Şekil 9),
- düşük sıcaklıklarda kolayca basılabilmeli, çok farklı iklim şartlarında mükemmel yağlama sağlamalıdır,
- iyi yük taşıma kapasitesi olmalı, paslanmaya karşı ekipmanları koruyan ve maliyeti azaltan anti-pas özellikleri sunmalıdır,
- gerek normal sızdırmazlık materyalleriyle, gerekse madeni yağ bazlı greslerle her açıdan uyumlu olmalıdır.



Şekil 9: Su partiküllerine direnç

Kaynak: Castrol Marine

Sonuç

Özet olarak, biyolojik olarak parçalanabilen yağlar, biyolojik olarak çözünme kabiliyetleri, düşük toksisite dereceleri ve düşük biyolojik birikim özellikleri nedeniyle, çevre kirliliğini asgariye indirmek açısından en iyi çözümü sunar.

Denizcilik sektöründe, ekipmanlarda, doğal veya yenilenebilir kaynaklardan elde edilen esterlerden üretilen yüksek performanslı yağların kullanılması, bu ekipmanlara olağanüstü teknik özellikler kazandırır.

Ester-bazlı ürünler ekonomik açıdan da belirli avantajlar sunar. Madeni yağlara ve konvansiyonel sentetik yağlara oranla, sürtünme katsayılarının düşük olması nedeniyle daha yüksek enerji tasarrufu sağlar.

Referanslar

1. Bartz W.J, “Lubricants and the Environment”, Tribology International, Cilt 31, Sayı 1-3, sayfa. 35-47, 1998
2. Lea C, “Energy savings through the use of advanced biodegradable lubricants”, Industrial Lubrication and Tribology, 59/3 , 132-136, 2007
3. Mortier R.M. & Orszulik S.T., “Chemistry & Technology of Lubricants”, 2. basım, 1997
4. Feldmann D.G., & Kessler M., “Fluid qualification tests – evaluation of the lubricating properties of biodegradable fluids”, Industrial Lubrication and Tribology, Cilt 54 – Sayı 3, sayfa 117-129, 2002
5. Kodali D., “High performance ester lubricants from natural oils”, Industrial Lubrication and Tribology, Cilt 54, Sayı 4, sayfa 165-70, 2002