KARADENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ORMAN ENDÜSTRİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS PROGRAMI

EMPRENYE MADDELERİ, İLGİLİ STANDART TEST METOTLARI VE TÜRKİYE'DE EMPRENYE MADDELERİ ÜRETİMİ

Mehmet TÜMSEK

Yönetici : Doç. Dr. Harzemşah HAFIZOĞLU

TRABZON
OCAK 1987

ÖNSÖZ

1915'lerde Denizli'de bir emprenye fabrikasının kurulmasıyla temelleri atılan ağaç malzeme emprenye endüstrisi günümüze kadar çok az ilerlemeler kaydetmiş ve çeşitli problemlerle birlikte yeterli ilginin gösterilememesi sonucu bugün Avrupa ve Amerika ülkelerine kıyasla çok gerilerde kalmıştır. Endüstrinin problemleri arasında araştırma faaliyetleri eksikliği de olmuştur.

Bunlara ilaveten yeterli standartların çıkarılamaması da endüstrinin gelişmesini engellemiştir. Bu endüstrinin problemlerinin yakından incelenerek çözüme kavuşturulması gerekmektedir. Bu problemleri yakından görerek "Emprenye Maddeleri, İlgili Standart Test Metodları ve Türkiye'de Emprenye Maddeleri Üretimi" konusunda bir çalışma yapılmasını öneren, yapılan bu çalışmada ilgisini esirgemeyen çok sayıda gerekli literatürün sağlanmasında ve diğer ilgili konularda kıymetli yardımlarda bulunan Sayın hocam Prof.Dr.Rifat İLHAN'a minnetimi belirtir, en derin şükranlarımı sunarım.

Tezimin ana hatlarının belirlenmesi, gerekli araştırmaların yapılmasında, literatürün incelenmesi ve bazı tercümelerin yapılmasında benimle yakından ilgilenerek büyük yardımlarını esirgemeyen ve tezin bu safhaya gelmesini sağlayan Sayın hocam Doç.Dr.Harzemşah HAFIZOĞLU'na en derin minnet ve şükranlarımı arzetmeyi bir borç bilirim.

Ayrıca bir literatür araştırmasına dayanan bu tezimde gerekli tercümeleri yapan Sayın meslektaşlarıma ve hocalarıma, literatürün sağlanmasında yakın ilgi gösteren Sayın Emine ERDOĞMUŞ'a, İsdemir ve Karabük D.Ç.İşletmesi Kok Fabrikası mühendislerine, Ramtaş A.Ş. Genel Müdürü Sayın Orhan AKIN'a, özellikle çizimlerin büyük bir titizlikle yapılmasını sağlayan K.Ü.Orman Fakültesi çizim bürosu elemanlarına ve bu çalışmayı intizamla daktilo eden eşim Ayşen TÜMSEK'e teşekkürlerimi sunmayı bir görev addederim.

Ocak, 1987 Mehmet TÜMSEK

ÖZET

Ağaç malzemenin korunmasıyla ilgili olan emprenye ve emprenye maddeleri endüstrisi günden güne gelişmeler göstermektedir. Günümüz de çeşitli emprenye maddeleri emprenye endüstrisinin hizmetine sunulmakta ve emprenye maddesinin ağaç malzemenin korunmasındaki etkinlik sınırı ve özellikleri belirlenmektedir. Emprenye maddeleri genelde üç grupta toplanmakta ise de bazı emprenye maddeleri ile karıştırılarak yada çözücü olarak kullanılabilen petrol fraksiyonları da emprenye maddeleri sınıfına girmektedir. Karbolineum, karbolineum avenarius ve odun kreozotu gibi birçok emprenye maddesi geçmiş yıllarda kullanılmış olup artık günümüzde kullanılmamaktadır. Ayrıca günümüzde suda çözünen emprenye maddelerinden bazıları önemini yitirmiştir. Son yıllarda özellikle CCA ve CCB tipi emprenye maddelerinin kullanımı diğerlerine göre oldukça fazladır. Borlu formülasyonlar biçilmiş taze kerestenin korunması amacıyla fazlaca kullanılmaktadır.

Yapılan çalışmalarda bakır, krom ve arsenikli formülasyonların özellikle kromlu formülasyonların ağaç malzemede sabitleşme eğilimi gösterdikleri görülmüştür. Organik çözücülerde çözünen emprenye maddelerinden özellikle Cu-8-kinolinolatın ambalaj tahtalarının emprenyesi için uygun oldukları görülmüştür. Ayrıca bu grup maddelerden bazıları bazen korumada yetersiz kalan kreozota katılarak kreozotun etkinlik derecesi artırılmaya çalışılmıştır. Bugün piyasada bulunan birçok organik çözücü esaslı emprenye maddelerinde aktif bileşenin TBTO olduğu görülmektedir.

Ülkemizde suda çözünen emprenye maddesini yeterli düzeyde üreten iki firma bulunmaktadır. Bu firmalar ham madde ihtiyaçlarının yarıdan fazlasını yurt dışından karşılamaktadırlar. Emprenye maddeleri yabancı patent altında üretilmekte olup üretim tekniği çok basittir (Kırma, eleme, tartma ve ambalajlama). Yağlı emprenye maddelerinden sadece kreozot ülkemizde üretilmekte olup bir yan ürün olarak değerlendirilmektedir. Kreozot üreten biri özel (Emtaş) diğeri

kamu kuruluşu (Karabük D.Ç. İşletmesi) olan iki üretim tesisi bulu maktadır. Ayrıca ülkemizde 19 adet emprenye tesisi olup bunların da 3'ü kamu sektörüne ve 16'sı özel sektöre aittir. Bunlar genelde te direği ve ahşap travers emprenye etmekte olup dördü kreozot kullana rak boş hücre yöntemini, 14'ü de suda çözünen emprenye maddesi ve özel bir kuruluşa ait olan bir adedi de organik çözücü esaslı emprenye maddesi kullanarak son yıllarda Avrupa'da fazlaca ilgi gören Vac-Vac yöntemi kullanarak emprenye işlemleri yapmaktadırlar.

Emprenye maddelerini oluşturan bileşenlerle bunların zararlılara karşı etkilerinin bilinmesi kullanım ve üretim açısından önemli olmaktadır. Bu nedenlerle Avrupa ve Amerika'da çeşitli spesifikasyonlar, analiz ve test metotlarını içeren standartlar geliştirilmiş ve halen uygulamada bulunmaktadır. Bu amaçla AWPA, BWPA, NWPC ve International Research Group on Wood Preservation gibi faaliyet gösteren çeşitli kuruluşlar ve enstitüler bulunmaktadır. Ülkemizde sadece ağaç malzeme konusunda faaliyet gösteren bir kuruluş halen bulunmamaktadır. Ayrıca ülkemizde bu konuda yayınlanmış bulunan standartlar az ve yetersiz olup daha etkin çalışmaların ve düzenlemelerin yapılması yararlı olacaktır.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

Sayfa No

Sayfa No

Sayfa No

Sayfa No

GİRİŞ

Çok eski zamanlardan beri insanoğlu yaşama alanını genişletmeye başlamasıyla yeni yaşam alanlarını da inşa etmeye başlamış ve bununla birlikte de yeni malzemeler kullanmaya başlamıştır. İnsanlar ilk zamanlar mağaralarda yaşarken zamanla mağaralardan dışarı çıkmış ve ilk konutlarını su üzerinde inşa etmişlerdir. Bu konutlarında kendilerine uygun gördükleri ağaç malzemeyi kullanmışlardır. Bu zamandan sonra da karada konut inşa etmişler ve onda da taştan başka yine ahşap malzeme kullanmıştır.

Daha sonraki zamanlarda demiri ve günümüzde de çeliği kullanmış ve halen de kullanmaktadır. Endüstrinin ilerlemesi ve konut yapımında çok sayıda yeni malzemenin kullanılmaya başlanmasına rağmen ahşap malzeme yine de kullanılmakta ve tercih edilen bir malzeme olmaktadır.

İnsan neslinin çoğalmasıyla konut sorunu da büyümektedir. Buna paralel olarak, konutlar tamamen betonarme ve çelikten yapılsa dahi iç dekorasyonda ahşap malzemenin kullanımı da artmıştır. Ahşap malzemenin kullanımının artması da ormanlardan daha fazla istihsali gerektirmektedir. Bilindiği gibi bir ağaç en az ortalama 15-20 yılda kullanılabilecek çağa gelmektedir. Günden güne ağaç malzeme kullanımının artması nedeniyle de ormanların üretimi yeterli olmamaktadır. Eğer ağaç malzemenin kullanımına karşılık ormanlarımızın üretim dengesi kurulamazsa zamanla çöl bir Türkiye ile karşı karşıya gelmek zor olmayacaktır. Ormanlardan sonsuza dek yararlanmak için ahşabın kullanım süresini uzatmazsak bu dengenin sağlanması zor olacaktır.

Bilindiği gibi ağaç, diğer metal ve yapay malzemelerden estetik ve sıcak görünümü, hafifliğine nisbeten direncinin yüksek oluşu, kolay işlenmesi, çivilenme ve birleştirilme kabiliyeti, kırılmadan önce haber verme ve yangın esnasında direncini yavaş kaybetme özellikleriyle daha üstündür. Bu nedenlerle, yangın esnasında direncini hemen kaybeden, korozyona uğrayan çeliğe nazaran daha çok kullanılır Ağacın bu üstünlüklerine rağmen yeterli koruma önlemi alınmadığı

takdirde ağaç malzeme de bitkisel zararlılara (çürüklük yapan mantarlar) ve hayvansal zararlılara (Böcekler, karıncalar, termitler, deniz suyunda yaşayan zararlı organizmalar) karşı dayanıklı değildir.

İşte ağaç malzemenin, zarar yapan bu faktörlere karşı korunarak ömrünün artırılması gerekmektedir. Ağaç malzemeden mümkün olan en yüksek faydalanma şekli ise ancak onun modern metodlarla korunmasıyla mümkün olabilmektedir. Ancak, bu modern koruma metodlarının uygulanmasıyla ağaç malzemenin korunmasının yeterli olup olmadığının da araştırılarak ona göre gerekli önlemlerin alınması da ayrı bir problemdir.

Ağaç malzeme konusunun ehemniyeti nedeniyle gelişmiş ülkelerde konu ile ilgili olarak çok sayıda araştırma yapılmış, patentler alınmış ve standartlar geliştirilmiştir. Türkiye'de ağaç malzeme emprenye konusuna gereken önemin verilmediği ve emprenyeli ağaç malzeme kullanımının yaygınlık kazanmadığı görülmektedir. Bununla birlikte, son yıllarda emprenye maddeleri ve emprenyeli ağaç malzemeye ilişkin bazı standartlar yayınlanmış bulunuyor.

I- AĞAÇ MALZEME EMPRENYE MADDELERİ VE TEKNOLOJİSİ

Mantar tahribatına tamamen dayanıklı olan ahşap hemen hemen yoktur. Birkaç cins ahşap pratik amaçlar için yeterli sayılabilecek dayanıklıktadır.

Ağaç malzemenin korunmasında emprenye yöntemlerinin bilinmesi kadar emprenye maddelerinin etki şekilleri ve test yöntemlerinin de bilinmesi önem kazanmaktadır. Bir emprenye maddesinin etki şeklinin bilinmesi için onu oluşturan çeşitli bileşiklerin ve maddelerin de bilinmesi gerekir. Bu ise ancak standart test metodlarının uygulanmasının bilinmesi ile mümkün olur (İlhan, 1985). Eğer bu konuda yeterli standart yoksa yeni uygun standartların uygulamaya konulması da önemli bir problemdir.

Günümüzde çeşitli emprenye maddeleri kullanım amacıyla önerilmişdir. Bu maddelerin etki şekilleri ve uygulama yöntemleri çeşitli denemelerle ortaya konmuş, bazıları da deneme aşamasındadır. Bu maddelerin tamamen uygulama aşamasına geçmesi için çok çeşitli deneme safhalarını başarı ile tamamlaması gerekmektedir.

1. EMPRENYE MADDELERİ

1.1. Tanım

Emprenye maddeleri, ağaç malzemenin biyotik, fiziksel ve kimyasal zararlılara karşı korunması için çeşitli emprenye yöntemleriyle (sürme, püskürtme, basınç yöntemleri) ağaç malzemeye verilen ve genellikle zehirli etkileri nedeniyle kullanılan kimyasal maddelerdir.

Koruma endüstrisinde kullanılacak emprenye maddelerinde istenilen özellikler çeşitlidir. Bu emprenye maddelerinde istenilen bu özelliklerin en azından bir kaçını birarada bulundurması gerekmektedir. Bazı grup emprenye maddeleri ise genellikle tek başlarına kullanılmaktadır.

Emprenye maddelerinde olması gerekli özellikler dört ana grupta toplanabilir. Bunlar; kullanımda emniyetli, korumada etkili, kalıcı ve ekonomik olmalıdır (Wilkinson, 1979).

1.1.1. Emniyet

Bir emprenye maddesinin kullanımında emniyetli olması için sıcak kanlı canlılar için zehirleme tehlikesi ile tutuşma ve yanma özellikleri minimum olmalıdır. Bununla beraber bir emprenye maddesinin insanlara sadece nasıl toksik olduğunun değil, aynı zamanda ne şekilde kullanılması gerektiğinin ve zehirlilik sınırının bilinmesi gerekir. Buna ilaveten emprenye çözeltileri, çevreyi kirletmemeli ve metal aksamda korozyon yapmamalıdır (Wilkinson, 1979). Emprenyeden sonra, ideal olarak, ağaç malzeme kullanımda emniyetli olmalı ve yandığında toksik buhar vermemelidir. Yangın bakımından emprenyeli malzeme emprenyesiz malzemeye kıyasla daha fazla tehlikeli olmamalıdır.

1.1.2. Etkinlik

Bir emprenye maddesinin odunu etkileyen faktörlere karşı koruyuculuğunun uzun süre etkili olması gerekir. Etkinlik-güven sınırının ölçümü, tipik alan ve servis testi uzun zaman aldığı için laboratuvarda yapılabilmelidir. Bir emprenye maddesi odun zararlılarına karşı yüksek derecede toksik olabilirse de etkili olabilmesi için keresteye nüfuzu (penatrasyonu) derin ve yeknesak (üniform) olmalıdır. Emprenye çözeltilerinin ve emprenyeli ürünlerin dikkatli kalite kontrolleri yapılmalıdır. Bir ağaç malzemenin herhangi bir kullanım alanı için oldukça etkili olan bir emprenye maddesi diğer bir uygulama alanı için uygun olmayabilir. Örneğin; eğer bir emprenyeli malzeme boyanacaksa yüzeyde boyayı etkileyen yağ tabakası ve tuz kristalleri olmamalıdır. Halbuki, traverslerde kreozotun yüzeye çıkması kullanım alanında sakınca oluşturmaz. Traversler gibi belirli ürünlerde düşük elektrik iletkenliği bir avantajdır. Bunlardan

anlaşılacağı üzere bütün alanlarda etkili olabilecek hiç bir emprenye maddesi bulunamayacağı açıktır (Wilkinson, 1979).

1.1.3. Kalıcılık

Bir emprenye maddesi uzun yıllar odunda kalmak zorundadır. Kalıcılık bir çok faktöre bağlıdır fakat bunlardan ikisi önemlidir. Bunlar;

1) Emprenye maddesinin fiziksel ve kimyasal özelliği,

2) Odun içindeki sabitleşme şeklidir.

Eğer emprenye maddesi normal sıcaklıkta kimyasal olarak bozunursa veya buharlaşarak uzaklaşırsa koruma fonksiyonu kısa süreli olacaktır. Ayrıca, emprenyeli ağaç malzeme rutubetli yerlerde kullanıldığında, emprenye maddesi yıkanmamalı (suda çözünmemeli (Kreozot gibi ya da odun içinde kimyasal olarak çözünmez bir hale gelmeli) ve sabitleşmelidir (Fixastion) (Bakır/Krom/Arsenat bileşikleri gibi) (Wilkinson,1979).

1.1.4. Ekonomiklik

Unutulmaması gereken bir faktör de fiyattır. Bu, emprenyeli ağaç malzemeyi kullananlar , emprenye fabrikası işletmecileri ve emprenye maddesi üreticileri için önemlidir. Daha açık olarak, daha ucuz hammadde, üretilen bir emprenye maddesinin piyasadaki rekabet gücünü artırdığı gibi hemen hemen her akla gelen, her türlü kimyasal bileşik araştırılmış ve emprenye maddesi olarak önerilmiştir. Fakat fikirlerin çeşitliliği yaklaşık olarak içinden çıkılmaz bir labirent şeklini almıştır. İlk patenti alınan emprenye maddesi, 1838'de John Betthell tarafından alınan kreozot olmuştur. Temel inorganik zehirleyici maddeler olan bakır, çinko, arsenik ve civa ilk defa 18. yüzyılda ortaya atıldı ve 1840'larda patenti alınarak daha sonraki yıllarda geliştirilmiştir (Nicholas, 1973).

Avrupa'da endüstrileşmenin başlaması ve yeni ürünlerin piyasaya arzedilmesine paralel olarak yan ürünlerin kullanım sorunları sonucu bu maddelerden bazılarının emprenye endüstrisinde kullanıl-

ması önerilmiş ve bu alanda önemli ilerlemeler kaydedilmiştir. 1850'li yıllarda konunun uzmanları tarafından önerilen kimyasal maddelerin birçoğu etkisiz bulunduğundan emprenye maddesi olarak kullanılması tavsiye edilmemiştir. Taş kömürünün bir ürünü olan kreozot geniş bir kullanıma ulaşıyordu ve belirli bazı bakır, çinko, arsenik ve civa bileşiklerinin oluşturduğu emprenye maddelerinin etkinliği ise kendini iyice kabul ettiriyordu. Daha sonra çok sayıda emprenye maddesinin odun koruma endüstrisinde kullanılmaya başlandığı görülmekteydi. Emprenye maddesi sayısının çok olması aynı kimyasal bileşime sahip olan maddelerin farklı isimler altında piyasaya sürülmesinden kaynaklanmaktadır. Örneğin; Boliden K33, Celcure A, Greensalt ve TanalithC gibi farklı isimlerle satışa arzedilen bu maddeler bakır, krom ve arsenattan farklı oranlarda hazırlanmış bileşimlerdir Bu ürünler suda çözünen CCA tuzları olup birçok özellikleri de ortaktır (Wilkinson, 1979).

1917 tarihli bir İngiliz patentinde; zift ihtiva eden bir bany kreozotlar, fenollar, fenolsüz yağlar, Bordo terebentini, potasyum tuzları, sodyum karbonat ve Sucher'in pektik çözeltisinden bahsedilmektedir (Nicholas, 1973). 1970'li yıllarda her yıl 20 kadar yeni emprenye maddesinin patenti alınmaktaydı. Odun koruma endüstrisi bir kaç temel kimyasal madde ve formülasyon üzerine dayanmaktadır.

Bugün emprenye maddeleri çeşitli standartlarda ve kaynaklarda genel olarak üç ana grup altında toplanmaktadır (Wilkinson, 1979). Bu gruplar;

1- Katran yağları,

2- Organik çözücülerde çözünen emprenye maddeleri,

3- Suda çözünen emprenye maddeleridir.

1.2 Emprenye Maddeleri Tipleri

1.2.1 Katran Yağları

Bunlar odun, taşkömürü, linyit kömürü veya şeyl (shale,kiltaşı) dan üretilmektedir; fakat en önemli katran yağı taşkömürü katranı kreozotudur. "Kreozot" kelimesi ilk defa odundan üretilen katran yağını tanımlamak için kullanılmıştır. Turba ve odun gibi kaynaklardan üretilen katran yağları, taşkömürü üretiminin sınırlı olduğu yerlerde kullanılmakta ise de önemli bir kullanma alanı bulamamaktadır. Ayrıca bugüne kadar çeşitli şekillerde üretilmiş ve emprenye endüstrisinde kullanılmış, fakat günümüzde bazıları artık kullanılmayan katran yağları da bulunmaktadır (Richardson, 1978). A.B.D.'de son yıllarda kullanılan katran yağı ve takviyeli kreozot miktarları tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. A.B.D.'de son yıllarda kullanılan katran yağı ve takviyeli kreozot miktarları (Bin galon) (AWPA İstatistikleri)

	Yıllar		
	1970	1975	1981
Takviyeli kreozot	67.705	43.506	45.858
Kreozot-Taşkömürü katranı	60.576	62.922	62.513
Kreozot-Petrol	32.948	30.149	38.544
Petrol	75.624	65.420	73.224

1.2.1.1 Kreozot

Taşkömürü kreozotu* hemen hemen 150 yıldır kullanılan en eski endüstriyel emprenye maddesidir (Wilkinson, 1979). Kreozot taşkömüründen kokkömürü ve havagazı elde etmek için 900-1175 °C sıcaklıklarda uygulanan karbonizasyonu esnasında oluşan taşkömürü katranının destilasyonunda 200-400 °C sıcaklıklar arasında kaynayan fraksiyonlarından oluşmaktadır (Nicholas, 1973; Wilkinson, 1979; Richardson, 1978). Kömür katranının destilasyonundan ayrıca önemli endüstriyel

* Sadece kreozot diye anılacaktır.

maddeler olan benzen, toluen, naftalen, ksilen ve antrasen gibi maddeler elde edilmekte olup asıl amaç havagazı ve kok üretimidir. 1000 kg kömürden yaklaşık 38-40 kg katran elde edilmektedir (İlhan). Kok üretiminde kullanılan maden kömürünün tipik analizi aşağıda verilmektedir (Nicholas, 1973);

Sabit karbon	63.4
Uçucu bileşikler	31.4
Kül	5.2
Su (Rutubet)	4.0
Kükürt	0.76
Fosfor	0.008

Taşkömürü katranı kreozotu, yüzlerce bileşiğin bir karışımı ve bir ölçüde değişen kimyasal bileşime sahip olan bir üründür. Bileşenlerin çoğunu kondense halka sistemine sahip aromatik hidrokarbonlar meydana getirir. Kreozot % 1-3 dolayında bu aromatik hidrokarbonların fenolik türevleri olan katran asitlerini ve ayrıca % 1-3 kadar da yapısında azot bulunan heterosiklik yapıdaki katran bazları ile nötral oksijenli bileşikleri içermektedir. Kimyasal analiz yöntemlerinin gelişmesine paralel olarak kromatografik analizlerin yardımıyla kreozot bileşimi daha da ayrıntılı olarak ortaya konulmuştur (Tablo 2).

Tablo 2. Yüksek sıcaklık kreozotunun başlıca bileşenleri (Nicholas, 1973)

Bileşikler	% Ağırlıklar
Naftalen	7-28
Phenantren	9-14
Acenaften	2-5
Fluoranten	2-5
Fluoren	2-4
Metilnaftalenler	1-4
Pyren	2-3
Karbozol	1.8-2.7
Antrasen	1.2-1.8
Difenilen oksit	0.5-1.0
9,10-Dihidroantrasen	0.1-0.3

A.B.D. de geçerli olan, AWPA ve ASTM standartlarındaki kreozotun özellikleri tablo 3 de verilmiştir (Nicholas, 1972).

Burada işaret edilmesi gerekli bir husus da destilasyon verileriyle destilasyon fraksiyonlarının son derece önemli olduğudur.

Tüm kreozot yağları yüzlerce bileşik ihtiva etmektedir. Özellikle hidrokarbonlar asıl bileşenleri oluştururken az miktarda da katran asitleri ve katran bazları kreozot bileşimine girmektedir. Bu nedenle kreozot için kimyasal bileşimini gözönüne alarak bir tanımlama yapmak mümkün değildir. Bunun yerine spesifikasyonlar, uzun yılların tecrübesine göre önemli olarak kabul edilen bazı fiziksel özelliklere dayandırılmaktadır.

Örneğin; Standart İngiliz Kreozotu, tanıma göre petrol yağlarıyla diğer yağların karışmadığı bir kömür katranı destilatıdır. Bu şartın gerçekleşmesi için herşeyden önce yağın özgül ağırlığı için sınırlar belirlenmektedir. Emprenye esnasında kreozotun kerestesye nüfuz etmesi ve sonradan da uzun süreli koruma sağlaması gerekir. Bu istekler 205 °C, 230 °C, 315 °C ve 355 °C'ye kadar destillenebilen miktarların belirtilmesiyle karşılanmaktadır. Hafif ve daha uçucu fraksiyonlar nüfuz kabiliyetini, ağır yağlar ise kalıcı özelliklerini sağlamaktadır (Wilkinson, 1979).

Kreozotun Özellikleri :

Kreozot son derece etkili bir koruyucu maddedir. Suda çözünmeyen bir madde olduğundan odunda yıkanmaya karşı direnç gösterir. Normal olarak metallere karşı korozif değildir. Ağaç malzemeyi çatlamaya, açık hava etkilerine karşı korur. Yüksek bir elektrik direnci olup farklı uygulamaları karşılayacak şekilde çeşitli özelliklerde kolaylıkla elde edilebilmektedir. Örneğin, traversler için ağaç malzemeye uzun kullanım süresi sağlayan, yüksek miktarda artık içeren veya ağır yağ denilen bir yağ kullanılmaktadır. Daha az ekstrem koşullar içinse etkisi uzun süreli olmayan hafif yağ kullanılabilinmektedir (Wilkinson, 1979).

Tablo 3. Kreozotun belirleyici özellikleri (ASTM ve AWPA'ya göre)

Standard No	P1-65	P13-65	D390-67	TT-C-645b		
				Sınıf 1	Sınıf 2	Sınıf 3
Su (hacim % si)	max 1.5	max 1.5	max 1.5	max 3.0	max 3.0	max 3.0
Benzende çözünmeyen mad. (% ağ.)	max 0.5	max 0.5	max 0.5	max 1.5	max 1.5	max 1.5
Özgül ağırlık 38°C da 15.5°C daki suya kıyasla.						
Orjinal kreozot	min 1.050	min 1.080	min 1.050	min 1.050	min 1.050	min 1.080
235-315°C fraksiyon	min 1.027	min 1.030	min 1.027	min 1.027	min 1.027	min 1.030
315-355°C fraksiyon	min 1.095	min 1.105	min 1.095	min 1.095	min 1.095	min 1.110
355°C'nin üzeri artık	-	min 1.160	-	-	-	min 1.160
Destilasyon						
210°C'ye kadar	max 2.0	max 2.0	max 2.0	max 2.0	max 2.0	max 2.0
235°C'ye kadar	max 12.0	max 12.0	max 12.0	max 12.0	max 12.0	max 12.0
270°C'ye kadar	20.0 -40.0	20.0-40.0	20-40	20-40	20-40	20-40
315°C'ye kadar	40-65	40-65	45-65	45-65	40-65	45-65
355°C'ye kadar	65-82	65-75	65-82	75-82	65-82	65-75
Kullanıldığı yer	Karada, tatlı suda	Denizde	Karada, tatlı suda	Direkler	Genel, Karada ve tatlı suda	Denizde

Kreozot genellikle boş hücre yöntemiyle uygulanmakta, zaman zaman da sıcak-soğuk açık tank yöntemiyle tatbik edilmektedir. Sıcak-soğuk açık tank yöntemi malzemenin 30 yıllık dayanım süresi gözönüne alınarak uygulanmaktadır. Kreozot, kapalı yerlerde ve gıda maddeleri ambalajlarında, nahoş kokular çıkardığından kullanılmaz. Aynı zamanda, kreozot sıcaklık nedeniyle ağaç malzemenin yüzeyine çıkarak kanama (bleeding) denilen bir durum ortaya koymakta, bu da işçilerin çalışmasını güçleştirmektedir. Aynı nedenle ağaç malzemeye boya ve yüzey işlemleri yapılamaz. Yapılan araştırmalarda kreozotla emprenye edilmiş ahşap malzeme daha güç tutuşmakta fakat tutuştuktan sonra da hızlı yanmaktadır (Wilkinson, 1979). Kreozotla yeni emprenye edilmiş odun emprenye edilmemiş oduna kıyasla daha kolay yanıcı olduğu halde uçucu fraksiyonların buharlaşmasından sonra emprenye edilmemiş oduna kıyasla daha güç tutuşmaktadır.

Kreozotun bu özelliklerinin çoğu katran yağı fraksiyonlarının formülasyonları ve daha iyi bir karışım ile iyileştirilmiştir. Bununla beraber, bazen kreozotun belirli odun zararlılarına karşı olan yetersizliği ortaya çıkmış ve bunun sonucu olarak diğer bazı kimyasal maddelerin kreozotun etkisini kuvvetlendirmek için ilave edilmesi zorunluluğu hasıl olmuştur. Örneğin, Lentinus lepideus mantarı toprak zonunda bulunan kreozotlu direklerin çürümesine sebep olabilmektedir, fakat bu problem % 2 pentaklorofenol (PCP) ilavesiyle ortadan kaldırılmıştır. Denizdeki Limnoria tripunctata, deniz kurtları kreozot ve taş kömürü katranı karışımı ile emprenye edilmiş keresteye arız olabilmektedir. Bunun için kreozotla emprenyeden önce, deniz inşaatlarında kullanılan ağaç malzeme bazen suda çözünen bakırlı bir emprenye maddesi ile muamele edilmektedir. Son olarak, Güney Pasifik alanlarında Coptotermes cinsi termitlerden korumak için az miktarda arsenik trioksitle kreozotun takviye edilmesi gerekli olmuştur (Nicholas, 1973). Ayrıca yeknesak bir emprenye işleminin yapılamaması sonucunda iç çürüklükler oluşmaktadır (internal decay) (İlhan, 1985).

İşte bu özürlerden dolayı kreozotu kuvvetlendirerek onun etkisini artırmak ya da daha geniş alanlarda kullanım yoluna gidilmiştir.

1.2.1.1.1 Pentaklorofenollü Kreozot

Kreozot, aromatik özelliği nedeniyle pentaklorofenol(PCP) içi mükemmel bir çözücü olmaktadır (Nicholas, 1973).

Yapılan mikolojik testler % 2 oranında PCP katılmış olan kreozotun çok iyi toksik etki gösterdiğini ortaya koymuştur. Ancak bazı korozyon problemleri ortaya çıkmıştır. 1968 yılından beri AWPA nın P11-70 "Creosote-Pentachlorophenol Wood Preservation Solution" standardına göre en azından % 2 PCP içeren karışımlar halinde ya hazır olarak satılıp kullanılmakta ya da emprenye tesislerinde ısıtılıp karıştırılmak sureti ile hazırlanmaktadır.

1.2.1.1.2 Bakır Takviyeli Kreozot

Yapılan çeşitli çalışmalarda, kreozot ve hatta kreozot-taşkömürü katranı karışımlarının bile, ılık denizlerde yaşayan Limnoria tripunctata diğer bazı organizmaların etkilerine karşı koyamadığı görülmüştür (Nicholas, 1973).

Yapılan çalışmalarda kreozotla emprenyeden önce bakırlı bir bileşikle emprenye muamelesiyle veya yine bakır naftenat, bakır pentaklorofenat veya diğer bazı bakır bileşiklerinin doğrudan doğruya kreozota ilave edilmesiyle yeterli koruma sağlanabilmiştir. Fakat emprenye esnasında emprenye kazanında özellikle suyun bulunması sonucu bakır tabakası oluşumu problemi ortaya çıkmıştır. Bu nedenle denizde kullanılacak malzeme çift emprenye yöntemiyle, önce bakırlı bir preparatla sonra da kreozotla, emprenye edilerek bu sakınca giderilmeye çalışılmaktadır (İlhan, 1985) (Nicholas, 1973).

1.2.1.1.3 Arsenikli Kreozot

Termit zararlarının (özellikle Coptotermes cinsine ait türler büyük olduğu Güney Pasifik sahillerinde ve Avustralya'da bu zararlılara karşı toksik bir emprenye maddesinin ilave edilmesi ihtiyacı ortaya çıkmıştır. Kreozota genellikle % 0.3-0.4, Avustralya'da ise % 0.46 oranında (Richardson, 1979) As_2O_3 ilave edilmesi iyi sonuçlar vermiştir. As_2O_3 hemen sıcak kreozot ile reaksiyona girerek bir bütünlük oluşturmaktadır. Reaksiyon özellikle birbirine komşu hidroksil grupları hidroksiller taşıyan katran asitleri ile meydana gelmekte ve bis (O-phenylene dioxy arsenic) eter oluşmaktadır (Nicholas, 1979).

1.2.1.1.4 Diğer Takviyeli Kreozotlar

Özellikle deniz kurtlarına karşı kreozotun direncini artırmak amacıyla kreozota ilave edilen diğer materyaller arasında klorlu kreozotlar, klorlu pestisitler, malachite yeşili, tributilkalay oksit ve fenil civa oleatı sayabiliriz.

1.2.1.2 Vertikal-Retort Kreozotu

İngiliz ve Avrupa kreozotlarının büyük bir kısmı, gaz işlerinde kullanılan düşük ısı dereceli vertical-retort yöntemiyle üretilmektedir. Bu madde bir çok ülkede bir emprenye maddesi olarak başarılı bir şekilde kullanılmış ise de yüksek ısılı karbonizasyon ameliyesiyle elde edilen daha ağır ve daha fazla aromatik bir özelliğe sahip olan kreozot daha üstün bulunmaktadır. Kreozotun özellikleri karbonizasyon yöntemine ve beslemeye bağlı olduğu için birbiriyle uyuşmayan çok çeşitli kreozotlar üretilmektedir. Vertikal-Retort kreozotu ile diğer çeşitli kreozotların özellikleri tablo 4'de verilmiştir.

Tablo 4. Çeşitli kreozotlar ve özellikleri

	Vertical Retort Kreozotları		Katran Yağı Kreozotları		Linyit Katranı Kreozotları			Petrol Kreozotu	Arjantin Kreozotu	Uruguay Kreozotu	AWPA P1-65
Su (hacimce %)	0.90	1.60	-	-	-	-	-	-	-	-	max 1.5
Benzende çözünmeyen (ağırlıkça %)	0.14	0.51	0.57	0.04	0.00	0.00	0.05	-	eseri	0.00	max 0.5
Kok artığı (ağ. %)	1.40	0.96	0.77	0.14	0.21	0.02	0.07	0.15	4.05	6.20	-
Sülfonasyon artığı (ağırlıkça %)	-	11.80	-	-	-	-	-	-	0.50	11.80	-
Katran asitleri (ağırlıkça %)	17.00	14.50	-	-	38.00	24.5	42.2	-	12.00	13.60	-
Yoğunluk											
Tüm yağ	1.032	1.008	1.152	1.025	0.948	0.932	0.980	1.009	1.048	1.037	1.050
235-315°C fraksiyonu	1.008	0.976	-	-	-	-	-	0.981	-	-	1.027
315-355°C fraksiyonu	1.066	1.021	-	-	-	-	-	1.042	-	-	1.095
Destilasyon											
210°C ye kadar	2.5	4.8	0.0	0.0	6.3	3.2	2.9	0.0	9	13	max 2
235°C ye kadar	13.1	12.9	2.8	2.8	20.7	9.3	18.9	6.4	31	31	max 12
270°C ye kadar	37.3	31.6	20.0	20.0	40.3	28.0	48.3	39.5	53	61	20-40
315°C ye kadar	62.8	54.5	45.1	45.1	62.2	53.6	75.5	62.8	-	-	45-65
355°C ye kadar	83.1	79.3	71.1	71.1	80.6	75.9	90.3	80.7	93	94	65-82

1.2.1.3 Su Gazı Katran Yağı

Bu yağ, su gazı üretiminde yan ürün olarak elde edilen katran yağlarından hazırlanmaktadır. Bu madde düşük sıcaklık kreozotuna benzemekte olup % 1-2 PCP ilavesiyle emprenye maddesi olarak kullanılmıştır. Birleşik devletlerde su gazı yerine doğal gaz kullanılması nedeniyle su gazı katran yağı ve katranlarına çok az ilgi duyulmakta ve hemen hemen hiç üretilmemektedir (Nicholas, 1973).

1.2.1.4 Linyit Kreozotu

Taşkömürünün temin edilemediği yerlerde kok,linyit ve benzeri ürünlerin karbonizasyonu ve linyit kömüründen su gazı elde edilmesi esnasında bir yan ürün olarak elde edilen linyit kömürü katranının damıtılmasından elde edilen kreozot benzeri bir yağdır. Elde edilen katranın özgül ağırlığı düşük olup katran asitleri bakımından oldukça yüksektir (Nicholas, 1973; Richardson, 1978). Bu madde kreozot kadar etkili bir madde olmadığı için kreozota karıştırılarak kullanılmaktadır.

1.2.1.5 Karbolineum (Antracen Yağı)

Karbolineum dendiğinde taşkömürü katranının damıtılmasıyla elde edilen kaynama derecesi yüksek olan ağır katran yağları anlaşılmaktadır. Bunlara Antrasen yağları da denmektedir. Nüfuz kabiliyeti düşük fakat yıkanmaya ve buharlaşmaya karşı direnç gösterir (Nicholas, 1973; Richardson, 1978).

1.2.1.6 Solignum

Karbolineum'a bazı pigmentlerin ilavesiyle hazırlanan bir üründür (Richardson, 1978).

1.2.1.7 Odun Katranı ve Kreozotu

Odundan odun kömürü üretimi esnasında odun katranı da üretilmektedir. Bu katranın destilasyonundan odun kreozotu elde edilebilmektedir. Fakat fazla üretilmediği için emprenye ekonomisi açısında önemli değildir. Ayrıca kalitesi de odundan oduna ve odunun diğer özelliklerine göre değişmekte olup standart olmamaktadır. İğne yapraklı ağaçlardan elde edilen kreozota Stockholm katranı, yapraklı ağaçlardan elde edilene de No-D-K adı verilmektedir (Richardson, 1978).

Ayrıca günümüzde bazı kullanılmayan aşağıdaki katran yağları bulunmaktadır; kreosotnatran, creosite, creofixol, cornelisol, transote, fibrosithe.

1.2.2 Petrol Ürünleri

Petrol ürünleri zehirlilik etkilerinin zayıf olmaları nedeniyle tek başlarına kullanılmamakta olup, bunlar organik çözücülerde çözünen emprenye maddeleri için bir çözücü olup kreozota ilave edilerek de kullanılabilirler. İyi bir çözücülük ve derine nüfuz özellikleri nedeniyle emprenye endüstrisinde geniş bir kullanım alanı bulunmaktadır.

Emprenye endüstrisinde kullanılabilecek petrol ürünleri oldukça çeşitli olup bu konuda standardize edilmiş ürünler bulunmaktadır Bunlar şu gruplarda toplanabilir (Nicholas, 1973);

1- Kreozotla karıştırılan petrol yağları,

2- PCP çözücüsü olarak kullanılan ağır petrol yağları

3- Hafif çözücüler

4- Sıvılaştırılmış petrol gazı (LPG)

5- Yardımcı çözücüler

Bunlarla ilgili olarak AWPA spesifikasyonlarının bir özeti tablo 5'de verilmiştir.

Tablo 5. Emprenye endüstrisinde kullanılan petrol yağları (AWPA)

	P 4	P 9 Tip A (Ağır yağ)	P 9 Tip B (LPG)	P 9 Tip C (Hafif yağlar)
Kullanım	Kreozota karıştırılır	Organik çözücüler olarak		
Özgül ağırlık	min 0.96, 60/60 (15.9 APl max)	-	-	max 0.82, 60/60 (40.9 APl min)
Su (%)	max 1.0	max 0.5	-	-
Renk (ASTM D 1500)	-	-	-	max 1
Tutuşma noktası, °C (ASTM D 93) min	79.5	65.5	-	26.7
Viskozite, kinematik CSt (ASTM 445)	4.2-10.2 98.9°C	min 3.0 37.8°C	-	max 5.8 37.8°C
Destilasyon (ASTM D86 ve D1837)	-	% 50-min 260°C % 90-min 307°C	% 95-2.2°C	max 182.2°C IBP max 212.8°C EP
Penta çözücülüğü	-	90 gr/23.9°C yağda 40gr 40 gr/260°C des.6.5 gr	Gerektiği gibi	Gerektiği gibi
Yardımcı çözücü (Eğer penta ile kullanılırsa)	-	Suda tamamen çözünmez	Toplam çözücünün % 5'nin üzerinde olamaz	Toplam çözücünün % 10'nun üzerinde olamaz

1.2.2.1 Kreozotla Karıştırılan Petrol Yağları

Özellikleri tablo 5'de verilen P4 yağı kreozotla karıştırılma üzere standardize edilmiştir. Bu yağ, çürümenin yoğun olmadığı ve mekanik özellikleri yükseltici etkisinin istendiği yerlerde kullanılan ağır bir yağdır. Kreozotla % 30-50 oranında sık sık karıştırılarak kullanılır (Nicholas, 1973).

1.2.2.2 PCP ve Cu-Naftenat'larda Çözücü Olarak Kullanılan P9 Ağır Petrol Yağları

Özellikle tel direk, çit kazıkları ve ağır kerestelerin emprenyesinde kullanılan bu yağlar P4 yağlarından daha hafiftirler ve özellikle terleme ve yüzey kirliliği istenmeyen işlerde kullanılırlar. Genellikle Penta için kullanılan çözücülerde aranan özellikler aşağıda olduğu gibidir. Bu yağların özelliklerini şöyle sıralayabiliriz (Nicholas, 1973).

- Gerekli çözeltileri yapmada uygun bir çözücü olması,
- Ağaç malzemede yeterli nüfuz derinliği,
- Kalıcılık (kontrol edilen uçuculuk ve kanama direnci),
- Korozif olmaması,
- Depolama ve emprenye esnasında tortulaşmaya karşı dirençli olması,
- Kolaylıkla emülsiyon oluşturmaması,
- Emprenyeden sonra yüzey işlemlerinin yapılabilmesi,
- Endüstriyel kirlilik yapmaması,
- Ekonomik ve bol olmasıdır.

1.2.2.3 P9 Hafif Çözücüleri

Bu yağlar genellikle direklerin emprenyesinde kullanılmakla beraber emprenye işleminden sonra yüzey işlemi yapılacak ağaç malzemenin emprenyesinde kullanmak amacıyla geliştirilmiştir. P9 yağları yapı olarak fazlasıyla alifatik karakterde olduğu için arzulanan

penta çözücülüğünün sağlanması için ekseriyetle keton yapısında olan bir yardımcı çözücünün ilave edilmesi gerekir.

1.2.2.4 Sıvılaştırılmış Petrol Gazı (LPG)

Çoğunlukla bileşimi bütandan oluşmakta ve bunun da penta için iyi bir çözücü olmaması nedeniyle Cellon yönteminde (Genellikle Cellon yönteminde kullanılır) yardımcı bir çözücü gerekir.

1.2.2.5 Yardımcı Çözücüler

Yardımcı çözücüler, arzulanan penta çözücülük etkisini ve uygun fiziksel özellikleri sağlamak için daha çok hafif yağ ve LPG ile birlikte kullanılmaktadır. Yardımcı çözücülerin çoğu ketonlar; metil etil keton, metil iso-butil keton ve diaseton alkol'dür. Diğer yardımcı çözücüler ise ticari olup yapısı bilinmemektedir.

1.2.3 Organik Çözücülerde Çözünen Emprenye Maddeleri

Bu emprenye maddeleri, petrol destilatları gibi organik çözücüde çözünen bir insektisit veya fungisit özellikteki aktif kimyasal maddelerden ibarettir. Bunlar, yüzlerce bileşikten oluşan ve bir çözücüye gerek duymayan kreozottan oldukça farklıdır. Bu maddeler yeni sayılabilir. Ticari olarak ilk defa 1920'lerin başında Almanya'da ve 1938'den beri de Amerika'da inşaat kerestelerinin emprenyesinde kullanılmıştır. Aktif kimyasal madde olan organik bileşiklerden 7 milyon adeti bilinmesine rağmen emprenye maddeleri endüstrisinde ancak 10 kadar organik bileşik aktif madde olarak kullanılmaktadır. Bu maddelerin doğal olarak suda çözünmemeleri nedeniyle uzun bir dayanım, koruma sağlarlar. Bu maddelerle emprenye işleminde çözücü madde emprenyeden sonra buharlaşarak uzaklaşır ve asıl aktif madde ağaç malzemede kalarak koruyuculuk görevi yapar. Bu tip emprenye maddelerinden en önemlisi pentaklorofenol(PCP) veya penta'dır. Bu tip emprenye maddeleri arasında; bakır naftenat, bakır-8-kinolinolat

ve bis (tri-n-butilkalay) oksit gibi emprenye maddelerine ilaveten standart petrol çözücülerinde çözünen emprenye maddeleri olan organik kalay ve organik civa bileşikleri, çinko naftenat ve klorlu hidrokarbonları sayabiliriz (Nicholas, 1973).

1.2.3.1 Özellikleri

Emprenye esnasında uygun bir çözücünün seçilmesiyle ağaç malzemeye zarar vermeyen bir emprenye işlemi yapılmış olur. Bunlarla emprenye olan ağaç malzemeler lekelenmez, şişmez ve çarpılmaz; ayrıca emprenyeden sonra tutkallanabilir ve boyalanabilirler. Bu nedenle bu emprenye maddeleri pencere, kapı ve çerçevelerin emprenyesi için son derece uygundur. Bu emprenye maddelerinin ayrıca uygulama kolaylığı da vardır. Fırça, püskürtme, daldırma ve alçak basınç yöntemleriyle uygulandığı gibi son yıllarda önemi gittikçe artan çift vakum yöntemiyle de uygulanabilirler. Hatta yapı ve çatı kerestelerine de kolaylıkla fırça ve püskürtmeyle uygulanabilirler.

Bunların mahzurlu yönleri ise çok azdır. En önemli mahzurlu özelliği emprenye işleminden hemen sonra çözücüden dolayı tutuşma tehlikesinin olmasıdır(Nicholas,1973;Richardson,1978;Wilkinson,1979)

1.2.3.2 Pentaklorofenol (PCP) veya Penta

PCP, klorlu bileşiklerden olup ilk önceleri kreozotun koruyucu aktivitesini artırmak amacıyla yapılan çalışmalar esnasında tetraklorofenolden sonra bulunmuştur. Araştırma sonunda; yüksek düzeyde klorlamanın genellikle furgisit aktivitesini ve aynı zamanda da erime noktasını artırdığını da göstermiştir. Böylece yüksek düzeyde klorlama etkili bir emprenye maddesi elde edilmesine neden olmuştur.

Penta ilk defa 1936'da pencere doğramalarında kullanılması önerildi ve bundan birkaç yıl sonra % 5 lik PCP çözeltisi standart bir organik solvent emprenye maddesi olarak yaygın kullanışları ulaştı (Richardson, 1978). Koruyucu özellikleri 1935'de Ira Hatfield tarafından keşfedilmiştir (Wilkinson, 1979).

PCP fenolün doğrudan klorlanmasıyla elde edilmektedir. Ticari PCP, % 85 PCP ihtiva ederek şekilde hazırlanmaktadır (Nicholas,1973).

PCP A.B.D.'de yılda 10.000 ton kullanılmaktadır. Bu madde de diğer bir çok emprenye maddeleri gibi çok zehirli olup çok dikkatli kullanılması gerekmektedir. Ticari olarak emprenye amacıyla üretilen PCP, alkaliyle titre edilebilen hidroksil esasına dayanan tayinlere göre % 95 PCP taşımalıdır.Erime noktası minimum 174 °C olmalıdır. 1 N NaOH'de çözünmeyen madde miktarı % 1'den az bulunmalıdır. Pentaklorofenolün özellikleri tablo 6'da özetlenmiştir (Nicholas,1973).

Tablo 6. PCP'nin özellikleri

Erime noktası	: 190.2 °C	
Kaynama noktası	: 309-310 °C	
Özgül ağırlık (Katı halde)	: 1.978	
Suda çözünürlüğü (27 °C de)	: % 0.0018	
Suda çözünürlüğü (70 °C de)	: % 0.0085	
Organik çözücülerde çözünürlüğü	20 °C	50 °C
Metanol	57.0	75.5
Etanol	53.0	63.5
Butil karbitol	48.0	64.0
Karbitol	30.0	62.0
Dietilen glikol	27.5	64.5
Dioksan	11.5	30.0
Benzen	11.0	24.5
O-Diklorobenzen	8.5	20.5
Etilen glikol	6.0	31.5
Buhar basıncı (Torr)		
20 °C	0.00017	
100 °C	0.14	
160 °C	4.3	
200 °C	25.6	
240 °C	116.3	
300 °C	758.4	

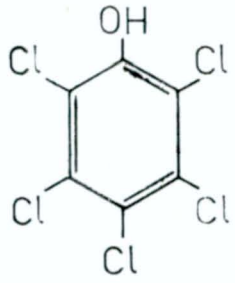
Tablodan da görüldüğü gibi suda çözünürlüğünün az olması ve yıkanmaya direnç göstermesinden dolayı etkili bir madde olup uçucu değildir. Metallere karşı etkisi de yoktur. Önemli türevleri (Wilkinson, 1979) ;

1- Na-pentaklorofenat

2- Cu-pentaklorofenat

3- Lauril-pentaklorofenat'tır.

PCP'nin yapısal formülü şöyledir:



Ticari penta ürünleri genellikle;

% 83-84 PCP

% 6 izomerik tetrafenoller

% 6 diğer klorlanmış fenoller ve diğer klor bileşikleri ile atıl maddeleri içerir.

Penta çözeltileri çok sayıda çeşitli çözücülerle hazırlanmaktadır. Çözücü maddeler, PCP'nin odun içerisinde kalması ve toprak teması esnasında PCP'nin yıkanmasını önleyecek tarzda seçilmektedir. Bu nedenle PCP'nin kullanım yerinin çözücü seçiminde büyük önemi vardır. Örneğin çatı kerestesinin emprenyesi amacıyla kullanılan PCP çözeltisinde uçucu bir çözücünün kullanılması uygun olmaktadır. Bu çözücülerle birlikte yardımcı çözücüler (Co-solvent) çözeltiye ilave edilerek hem çözücülük artırılmakta hem de anti-blooming (çiçeklenmeyi önleyici) maddeleri ilave edilerek çözücünün buharlaşmasıyla PCP'nin yüzeye çıkması önlenmektedir (Richardson, B.A, 1978). Dibutilftalat ve triksililfosfat gibi anti-blooming maddeleri uçucu değillerdir, bununla beraber reçine esterleri gibi katı yardımcı çözücü maddeler kullanıldığında boyanabilme özelliği oldukça düzelmektedir.

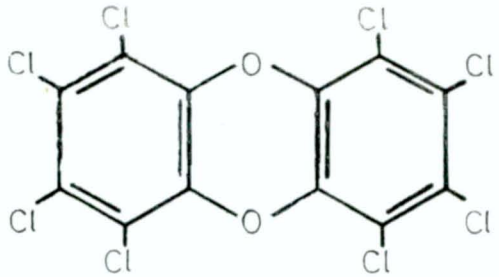
Memeliler üzerinde yapılan toksidite testlerinde PCP'nin bir çok kimyasal maddeye göre daha az zehirli olduğu görülmüştür. tablo 7'de memeliler üzerine PCP nin zehirlilik minimum doz miktarı gösterilmiştir.

Tablo 7. Pentanın memelilere karşı zehirliliği (Nicholas, 1973)

Hayvan	İşlem	Minimum öldürücü doz (MLD, mg/kg)
Tavşan, Gine domuzu	Damara enjeksiyon,Na tuzu	36
Tavşan, Gine domuzu	Deri altına enjeksiyon, Na tuzu	60
Tavşan, Gine domuzu	Deriye sürülmüş, Na tuzu	260
Tavşan	Deriye sürülmüş, pine oil'de çözünmüş fenol	39
Tavşan	Deriye sürülmüş, petrolde çözünmüş fenol	100
Tavşan	Deriye sürülmüş, etanol'da çözünmüş fenol	300
Fare	Damardan, Na tuzu	56

Öldürücü olmayan dozlarda herhangi bir kümülatif aksiyon görülmemiştir. Fakat laboratuvar hayvanlarının derilerinde dermatitis görülmüştür. Bu maddelerin kullanım esnasında emniyetinin belirlenmesi amacıyla yapılan açık alan testlerinde koyun, domuz ve sığır gibi hayvanlar PCP ile emprenye edilmiş yerlerde tutulmuş ve yemlerine ticari dozlarda PCP ve Cu-Naftenat katılmıştır. Bu testlerde dikkate değer hastalık belirtisi görülmemiştir (Nicholas, 1973). Fakat 14 gram Cu-Naftenat ve 23 gr PCP çözeltisinin yapılan otopsilerde kuzu ciğerinde tahribata neden olduğu görülmüştür. Bu, yaklaşık olarak vücut ağırlığının 1 kg.'da 700 ile 1150 mg'a tekabül etmektedir.

Çeşitli biositlerin insan ve ekolojik sistemler üzerine etkisi önemli olduğu için pentanın ve diğer emprenye maddelerinin etkileri üzerinde daha fazla bilgiye gerek duyulmaktadır. Safsızlık seviyeleri çok önemlidir. Örneğin, Penta'nın bileşimindeki önemli bir safsızlık dioksin(oktaklorodibenzo-p-dioksin) dir.



Dioksin iki mol pentanın dehidroklorinasoyonu ile oluşur. Bu safsızlığın genelde klorlanmış atıl ve biyolojik aktiviteden yoksun olduğu düşünülmektedir. Bir diğer klorlanmış dioksinin toksik etkiye sahip olduğu ve bununla birlikte civcivlerle farelerde anormal gelişmelere neden olduğu belirtilmektedir (Whiteside, T. 1970).

Penta oldukça zehirli ve tahriş edici olup bunun kullanılması ve hazırlanmasında çok dikkatli olunması gerekmektedir. Ancak sabitleşme özelliğinin yüksek olmasından dolayı bu tehlike klorlu pestisitler kadar değildir.

A.B.D.'de kullanılan organik çözücülerde çözünen emprenye maddelerinden sadece PCP hakkında bilgi alınmış olup tablo 8'de gösterilmiştir.

Tablo 8 . A.B.D.'de çeşitli yıllarda kullanılan PCP miktarları (AWPA istatistikleri)

Yıllar	Bin Pound
1970	28,461
1975	35,479
1981	33,215

Pentaklorafenol grubuna dahil olduğu halde şu anda fazla önemi bulunmayan diğer klorlu bileşikler aşağıda verilmiştir:

1- Triklorofenol

2- Tetraklorofenol

3- Cumullit (ana toksik maddesi p-kloro-m-kresol'dür)

4- Parol: Cumillit benzeri bir madde olup ana toksik maddesi p-kloro-m-kresolün potasyum tuzu şeklindedir. 2.Dünya savaşı sırasında kullanılmıştır.

1.2.3.3 Kloronaftalenler

Diğer klorlu bileşikler gibi kloronaftalenler, kreozotun başarılı bir şekilde klorlanması ve Carbolineum Avenarius'un gelişmesi ni müteakiben emprenye maddesi olarak önerilmiştir. Kloronaftalenler naftalen'in klorlanmasıyla hazırlanmakta olup genellikle klorlama derecesiyle artış gösteren erime noktaları arzetmektedir. Bu nedenle, mono ve dikloronaftalenler sıvı olduğu halde tri ve tetrakloranaftalenler katı vakslardır. Bunlardan mono ve trikloranaftalenler koruma yönünden etkili olmakta ve fırça ve püskürtme yöntemiyle uygulanabilmektedir (Richardson, 1978).

Bunlara örnekler:

1- Halowaks: Termitlere karşı kullanılmış olan bu maddelerin esası trikloronaftalenden meydana gelmekte olup avantajlarına rağmen ticari olarak üretilmemiştir.

2- Wykamol (Anabol): Ana toksik maddesi kloronaftalen vaksdır.

3- Kloronaftalen waks: Güney Afrika'da kullanılmış bulunan bir koruyucu madde olup organik çözücülerde çözünmüş halde insektisit olarak % 3.5 tetrakloronaftalen ve fungisit olarak % 2 PCP ihtiva eden bir emprenye maddesidir. Termit ve teke böceklerine karşı kullanmıştır.

4- Ksilamon: 1920'lerde ilk olarak mono ve dikloronaftalen bir emprenye maddesi olarak önerilmiştir. 1923'de üretilen Ksilamon'un ana toksik maddesi de bunlar olmuştur (Richardson, 1978).

5- Olimith C20 ve Ridsol: Hollanda'da 1923'den sonra Ksilamon'a benzer ürünler geliştirilmiştir. Bunlar Olimith C20 ve Ridsol'dür. Bu ürünlerin kokuları bir sakınca oluştururken, yüzeysel işlemden sonra toksik buharlarının derine nüfuz etmesiyle ev teke böceklerinin ve diğer delici kurtların yok edilmesi için uygun olmaktadır (Richardson, 1978).

1.2.3.4 Klorobenzenler

Emprenye endüstrisinde fazla kullanılmayan bu tip maddeler özellikle insektisit özellik taşımakta ve bazıları fungisit amaçla da kullanılmakta olup benzenin klorlanmasıyla elde edilen kimyasal maddelerdir (Hafızoğlu;Richardson, 1978).

1- Rentokil: ana maddesi O-diklorobenzen'dir.

2- Diklorobenzen: katı olup, çok fazla uçucudur; etkili olmasına rağmen uçucu olduğundan sınırlıdır.

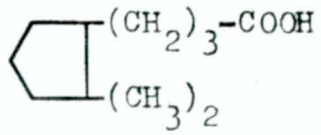
3- Triklorobenzenler:

4- Hexaklorobenzen: önemsiz değerdedir.

1.2.3.5 Metal Naftenatlar

Naftenik asitler petrol fraksiyonlarının alkaliyle yıkanmasından elde edilen karboksilli asit karışımına verilen addır. Ham naftenik asitler fazla miktarda mevcut olup esas olarak yağlarda ve organik çözücülerde çözünebilen metal tuzları biçiminde kullanılmaktadır. Bir veya daha fazla siklo-alkan halkası taşıyan doymuş monokarboksilli asitlerdir (Hafızoğlu,1985).

Molekül formülü; $C_{11}H_{20}O_2$ olup yapısı;



Naftenik asitler, kreozota benzer şekilde birçok bileşiklerin bir karışımıdır. Bunların bakır tuzları odun emprenyesinde kullanılır (Hafızoğlu).

1.2.3.5.1 Bakır Naftenat

Ham petrolün rafinasyonunda elde edilen naftenik asitle çözünebilen bakır tuzlarından üretilir. % 60-80'lik konsentrat halinde satılır. Organik çözücülerde koyu yeşil bir vaks verir. Termit haricindeki diğer odunu tahrip eden zararlılara karşı etkilidir. Empreny

sonrası odun yüzeyi yağlı bir şekil aldığından boya kabul etmez. Demir ve çelikde korozif etkisi yoktur. Fiziksel özellikleri tablo 9'da verilmiştir.

Tablo 9. Cu-Naftenat'ın fiziksel özellikleri(Nicholas, 1973)

25°C sudaki çözünürlük	(Katı, % 9.2 Cu)	% 0.00015
25°C de buhar basıncı	(Katı, % 9.2 Cu)	ölçülemez
Dielektrik sabiti	(Katı, % 9.2 Cu)	2.9 at 1k Hz
Direnç	(Katı, % 9.2 Cu)	8.10^{11} ohm/cm^3
25°C da petrol ürünleri ve aromatik çözücülerle her oranda karışabilmektedir.		

İlk olarak İskandinav ülkelerinde kullanıldığında "Cuprinol" (Richardson, 1978) adı altında piyasada bulunuyordu. Bakır naftenat için belirlenen standartlarda Cu-naftenatın aşağıdaki özelliklerde olması istenmektedir (Nicholas, 1973).

Naftenik asidin asit sayısı : 180'den az olmayacak
Konsentratın bakır miktarı : % 6-8 Cu
Su miktarı : % 0.5'den fazla olmayacak

Yapılan araştırmalarda ağaç malzeme korumasında çözeltinin % 0.75 den aşağı Cu ihtiva etmemesi istenmektedir. Bakır tuzları, genellikle bir petrol çözeltisi olarak sağlanan vaks veya zamk gibi yumuşak poliizoprenoidimsi bileşiklerdir. Bunlar, etkili emprenye maddeleri olup deniz kurtlarına karşı kreozotun etkinliğini artırmak için ilave edilen ilgi çekici bir maddedir. Pahalı olduğundan emprenye endüstrisinde önemi pek yoktur. Bakır naftenat özellikle kıymetli ağaç teknelerinin korunmasında fırça (sürme) yöntemiyle uygulanmaktadır (Nicholas, 1973).

Bakır etkili bir fungisit olmakla beraber yetersiz kullanımında mantarlar özellikle Poria türleri tarafından zehirliliğini kaybetmeye eğilim gösterirler (Hafızoğlu). Bakır naftenat ya fusion yada çöktürme yöntemiyle üretilmektedir. Fusion yönteminde CuO veya $CuCO_3$ ısıtılmış naftanik asitte çözündürülür. Çöktürme yönteminde; sodyum naftenat

sulu çözeltideki $CuSO_4$ ile karıştırıldığı zaman çift bozunmayı takiben çöktürme suretiyle elde edilmektedir (Hafızoğlu). Ayrıca bakır naftenat, genel olarak naftenik asit üzerine CuOH'in doğrudan etkimesiyle de üretilmektedir (Nicholas, 1979). Alkali metal naftenatlar hariç olmak üzere metal naftenatlar sabunlarda olduğu gibi çözünmez durumdadır. Sonuçta ham bakır naftenat, ham NaOH'te sulu bakır tuzu çözeltisinin ilavesiyle çökeltilebilir. Bakır naftenat diğer artık alkali tuzlardan çözücü ekstraksiyonuyla geri kazanılır ve çözücü de destilasyonla uzaklaştırılır. Yaklaşık % 9.2 Cu ihtiva eden katı bakır naftenat organik çözücülerde kolaylıkla çözünen amorf bir materyaldir. Bakır naftenat katı veya bir petrol çözücüsünde % 6-8 lik Cu konsentratı olarak satılır.

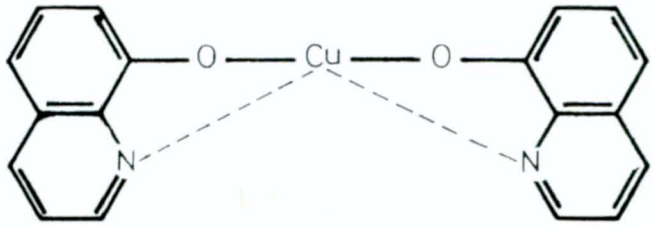
Bu materyal genellikle P9 ağır yağı ile karıştırılarak % 0.75 Cu içeren bir emprenye çözeltisi hazırlanır. Deniz içi kullanımları için kreozotun etkisini kuvvetlendirici bir takviye maddesi olarak kullanılmıştır (Nicholas, 1973).

1.2.3.5.2 Çinko Naftenat

Renksiz bir emprenye işlemi istendiğinde Cu-naftenat yerine kullanılan, piyasada OBOREX-Zn adı altında satılan etkili bir fungisittir (Richardson, 1978).

1.2.3.6 Bakır-8-Kinolinolat

Kısaca Bakır-8 (Cu-8) olarak bilinir ve Cu-8-Kinolinolat ve nikel-2-etilhexoat'ın bir kondensasyon ürünüdür. Sarımsı kahverengi bir kristal yapıda olup 300°C de buharlaşır (Nicholas, 1973). Yapısal formülü aşağıdaki gibidir:



Bir çok çözücüde çözünmeyen bu madde **Cunilate No. 2174** ticari ismi ile satılır. Bakır-8-kinolinolat insanlara karşı, diğer bir çok emprenye maddesinden daha az zehirli olduğu için seracılıkta, sebze ambalajında ve gıda maddeleriyle temasta olan diğer ağaç malzemenin emprenyesinde kullanılır (Richardson, 1978). Nikel-2-hexoat ile organik çözücülerde yeşil renkli bir sıvı oluşturur. Bakır-8-Kinolinolat'ın fiziksel özellikleri tablo 10'da verilmiştir (Nicholas, 1973).

Tablo 10. Bakır-8-Kinolinolat'ın fiziksel özellikleri

Cu-8-kinolinolat	% (ağırlıkça) min.	10.00
Ni-2-etilhexoat	% (ağırlıkça) min.	10.00
Çözücüler	% (ağırlıkça) max.	80.00
Bakır, Cu olarak	% min.	1.80
Nikel, Ni olarak	% min.	1.80
pH		5.5-6.5
Özgül ağırlık (25°C de)		0.935-0.975
Görünüm		Berrak yeşil sıvı
Çözünürlük		Alifatik ve aromatik petrol çözücülerinde çözünür
Aminler, H_3PO_4, naftenatlar		Yoktur

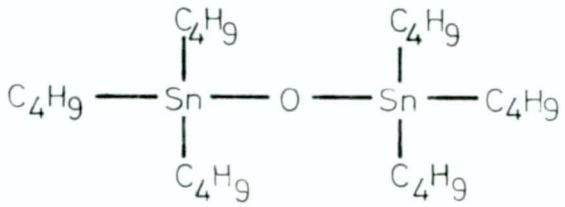
Bakır-8-kinolinolat, Cu-8-hidroksikinolinolat olarak bilindiği gibi oksin bakır olarak da bilinir. Bakır naftenata alternatif bir emprenye maddesi olarak üretilmiştir (Richardson, 1978).

1.2.3.7 Organik Kalay Bileşikleri

Nispeten yeni emprenye maddeleri alan bu gruptan bir kaç bileşiğin, yapılan toprak-blok testlerinde yüksek derecede toksik olduğu görülmüştür. Çeşitli tip organik çözücülerde kullanılan genel bir bileşikdir. Genellikle tributilkalay oksit yada TBTO olarak bilinen,

bis (tributilkalay) oksit'tir. Deniz kurtlarına karşı etkili olduğu da görülen TBTO, kreozota bir kuvvetlendirici olarak düşünülmüştür.

TBTO'nun formülü aşağıdaki gibidir.



Sıvı olan bu madde birçok organik çözücüde çözünmesine rağmen suda çözünmez. Eşdeğer konsantrasyonlarda hem Penta'dan daha fazla etkili hem de insanlara karşı daha az zehirlidir. Bundan dolayı daha düşük konsantrasyonlarda kullanılabilmektedir. Fakat TBTO'nun çözünmeye karşı daha az etkili olduğu görülmüştür. Bu nedenle bu madde sadece toprak üstü ve fazla rutubetli olmayan yerlerde kullanılabilmektedir (Richardson, 1978; Nicholas, 1973).

Yapılan çalışmalarda trietilkalay oksit gibi, daha hafif organik kalay bileşiklerinin en zehirli bileşikler olmasına rağmen kolayca yıkandığı görülmüştür. Fakat tributilkalay oksit daha az yıkanmaktadır. Toprak üstü uygulamalarda Penta'dan daha üstün olduğu noktalar şunlardır;

1- Memelilere karşı daha az zehirli olması,

2- Cilt tahrişine daha az neden olması,

3- Daha kolay boyanabilir yüzey oluşturmasıdır (Nicholas,1973)

Bu üstünlüklerle beraber bakır naftenat gibi pahalı olması kullanımı sınırlamaktadır. TBTO en yüksek konsantrasyonu olan % 1'lik çözeltiler halinde dış cephe doğramaları için Vac-Vac yöntemiyle uygulanmaktadır (Hemel; Richardson, 1978).

Yurdumuzda piyasaya arzedilmiş bulunan şu andaki ticari sıvı organik emprenye maddelerinin çoğu TBTO (Tributilkalay oksit) içermekte olup bunlar her türlü emprenye yöntemiyle uygulanabilmektedir (Erdoğmuş).

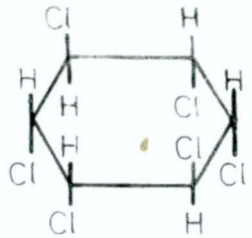
1.2.3.8 Organik Civa Bileşikleri

Taze kesilmiş ağaçlarda diri odunda mavi renklenmeyi önlemek amacıyla etil civa klorür, etil civa sülfat, etil civa fosfat ve etil civa asetat ile birlikte, fenil civa asetat ve fenil civa oleat % 0.1 lik konsantrasyonlarda kullanılmıştır. Bunlar oldukça toksik maddeler olup 1940'lardan sonra kullanımı azalmıştır (Richardson, 1978; Hafızoğlu).

Endüstriyel fungisit olarak kullanılan fenil civa oleat emprenye maddesi olarak da bazı kullanım alanlarına sahiptir. Toprak teması olan yerlerde kullanılması uygun olmadığı için esas itibariyle yer üstü ve kayık kerestesinin fırça uygulamasıyla korunmasında kullanılır. Çoğu organometalik emprenye maddeleri gibi bu da pahalı bir emprenye maddesidir (Richardson, 1978; Hafızoğlu).

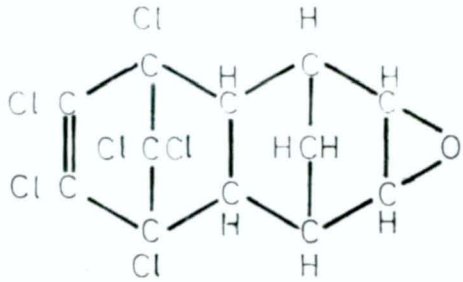
1.2.3.9 İnsektisitler

Lindan, Dieldrin gibi klorlanmış hidrokarbon bileşikleri en etkili insektisitler arasında bulunmaktadır. Bunlara ilaveten günümüzde organik fosfor bileşikleri (Phenthoate, Fenitrothion, Malathion Bromophos, Fenchlorphos gibi), karbomat insektisitleri ve pyrethroidler piyasaya sunulmuştur (Hafızoğlu; Richardson, 1978). Lindan ve dieldrinin emprenye endüstrisinde kullanım alanı sınırlı olup TBTO'ya böceklere karşı etkisini artırmak amacıyla ilave edilmektedir (Nicholas, 1973). Lindan petrol çözücülerindeki çözeltisi yapraklı ağaç odunlarının Ambrosia veya Lyctus böceklerine karşı korunması amacıyla püskürtme ve kısa daldırma yöntemleriyle tatbik edilir. Daldırma ve çift vakum yöntemleriyle doğramaların emprenyesinde ve yapılarda böcek tasallutuna karşı koruma işlemlerinde kullanılır. Metallere karşı hafif koroziftir (Hafızoğlu; Wilkinson, 1979).



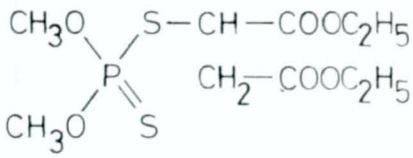
Lindan

Böcekler için oldukça zehirli olan dieldrin hafif koroziflik gösterir. Dieldrin DDT gibi kalıcıdır ve pratik olarak suda çözünmez fakat petrol çözücülerinde hafif çözünür (Hafızoğlu). Dieldrin termitlere karşı doğramaların korunmasında kullanılmaktadır.(Wilkinson, 1979).

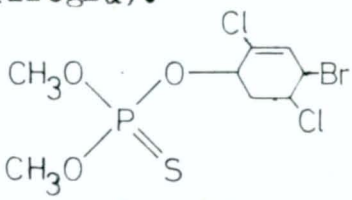


Dieldrin

Klorlanmış hidrokarbonların kullanılmasına ilişkin çeşitli tenkitlerin ileriye sürülmesi sonucunda ortaya konulan yeni insektisitler organik fosfor bileşikleri,karbomatlar ve pyrethroidler olmuştur. Bunlar mükemmel bir aktivite göstermekte ve temas ve/veya teneffüs zehiri etkisi göstermektedirler (Hafızoğlu).

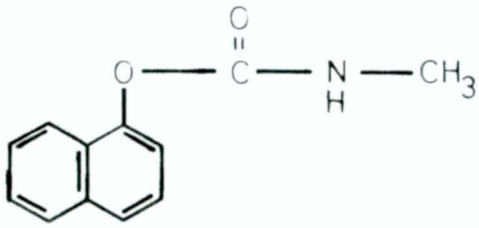


Malathion



Bromophos

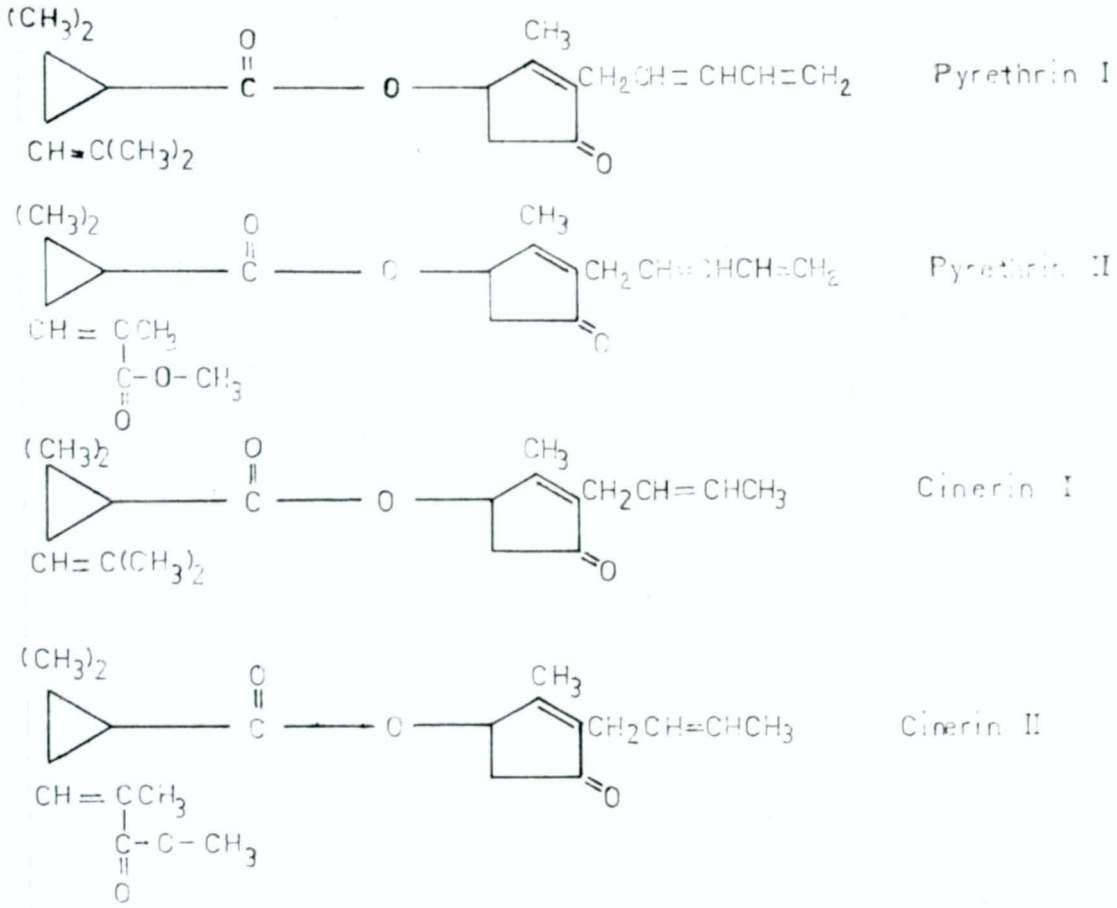
Carbaryl karbomat insektisitlerinden olup saf halde renksiz kristal haldedir. Polar organik çözücülerde hafif çözünür, suda % 0.1 den daha az çözünür.



Carbaryl

Pyrethroidlerin lindana kıyasla hem daha aktif hem de daha kalıcı olduğu görülmüştür. Pyrethroidlerden olan Pyrethrum'un

aktif bileşenleri Pyrethrin I, Pyrethrin II, Cinerin I ve Cinerin II dir (Hafızoğlu).



1.2.4 Suda Çözünen Emprenye Maddeleri

İlk suda çözünen emprenye maddeleri, biyolojik aktiviteye sahip civa klorür, çinko klorür ve bakır sülfat gibi suda çözünebilen basit metal tuzları ve florürlerdir. Daha sonraları arsenik, krom, bakır, çinko ve florür bileşikleri ortaya atılmış ve emprenye sanayinde kullanılır olmuştur. Odun mantarlarına etkili olduğu bilinen civa, nikel, talyum, borat ve siyanür gibi diğer metal bileşikleri ve anyonlar etkinlik ve ekonomiklik sebebiyle bugün kullanılmamaktadır.

Emprenye maddelerinde bir çözücü olarak suyu kullanma fikri onun ekonomik olmasından kaynaklanmaktadır. Bu tür bir uygulamada, su odundan buharlaştıktan sonra etkili olan tuz kısımlar ağaç malzeme içerisinde kalarak kimyasal veya fiziksel olarak sabitleşmektedir.

Suda çözünen bu kimyasal maddelerin her biri tek başına bir koruyucu olmadığı gibi emprenye maddelerinden istenen çok yönlü özelliklerin tek bir maddede toplanması da mümkün olamamaktadır (İlhan). Bu nedenlerle genellikle bir emprenye maddesi formülasyonunda birden fazla inorganik tuz bulunmaktadır.

Bu tip emprenye maddelerinde ana problem emprenye maddesinin ağaç malzemeden su veya rutubet ile yıkanarak uzaklaşması ve metal aksamda korozyon yapmasıdır. Yıkanma olayını önlemek amacıyla 6 değerlikli kromun formülasyondaki bileşim oranını Dr.Wolman % 5'den % 35'e arttırmıştır. 1933'de Hindistan'da geliştirilen ve arsenikle bakırdan oluşan ASCU'ya ağaç malzemede sabitleşmeyi artırmak amacıyl krom ilave edilmiş ve hemen hemen tamamen yıkanmaya karşı dirençli olduğu gözlenmiştir. Bundan sonra Bakır/Krom/Arsenat veya CCA tipi emprenye maddeleri geniş bir şekilde kullanılmıştır. Diğerleri ise az miktarlarda kullanılmıştır. Örneğin; Japonya'da PF tuzu (Dinitrofenol ve Sodyumflorür'ün bir karışımı) ve Yeni Zelanda'da biçilmiş taze kerestenin difüzyon yöntemiyle emprenyesinde geniş olarak borlu bileşikler kullanılmıştır (Wilkinson, 1979).

A.B.D.'de AWPA (American Wood-Preservers' Association) standartlarında (P5-83) suda çözünen emprenye maddeleri;

- Asit bakır kromat (ACC)
- Kromlu çinko klorür (CZC)
- Flor krom arsenat fenol (FCAP)
- Bakır krom arsenat (CCA)
- Amonyaklı bakır arsenat (ACA)
- Amonyaklı bakır çinko arsenat (ACZA)

olarak 6 grupta toplanmaktadır. Suda çözünen emprenye maddeleri formülasyonlarında kullanılan tuzlar ve diğer maddeler tablo 11'de gösterilmiştir.

Tablo 11 .Suda çözünen emprenye maddeleri formülasyonlarında kullanılan bileşiklerin fiziksel özellikleri (Nicholas, 1973)

Bileşik	Formül	Fiziksel şekli	Çözünebilirlik	Açıklama
ARSENİK				
Arsenik asit	$H_3AsO_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O$	Beyaz kristal	suda çok iyi çözünür	Genellikle % 75 lik H_3AsO_4 olarak satılır.
Arsenik pentoksit	As_2O_5	Beyaz, nem çekici	suda çok iyi çözünür	
Arsenik trioksit	As_2O_3	Beyaz toz	suda çözünmez, alkalide çözünür	
Disodyum arsenat	Na_2HAsO_4	Beyaz toz	suda çözünür	
KROM				
Kromik asit	CrO_3	Kırmızı kristal	suda çok iyi çözünür	
Potasyum dikromat	$K_2Cr_2O_7$	Kırmızı-portakal kristal	suda çözünür	
Sodyum kromat	Na_2CrO_4	Sarı toz	suda çözünür	
Sodyum dikromat	$Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$	Kırmızı-portakal kristal	suda çok iyi çözünür	% 69-70 lik çözel.halde
BAKIR				
Bakır karbonat	$Cu_2(OH)_2CO_3$	Yeşil toz	suda çözünmez, asitlerde çözünür	
Bakır klorür	$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	Yeşil kristal	suda çözünür	

Tablo 11'in devamı

Bileşik	Formül	Fiziksel şekli	Çözünebilirlik	Açıklama
Bakır hidroksit	$Cu(OH)_2$	Mavi toz	suda çözünmez, asitlerde çözünür	
Bakır oksit	CuO	Siyah toz	suda çözünmez asitlerde çözünür	
Bakır sülfat	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	Mavi kristal	suda çözünür	
Bakır sülfat	$CuSO_4 \cdot H_2O$	Beyaz toz	suda çözünür	
Sodyum florür	NaF	Beyaz toz	suda çözünür	
ÇİNKO				
Çinko klorür	$ZnCl_2$	Beyaz, nem çekici	suda çok iyi çözünür	% 50 çözelti
Çinko oksit	ZnO	Beyaz toz	suda çözünmez, asitlerde çözünür	
Çinko sülfat	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	Beyaz kristal	suda çözünür	
Çinko sülfat	$ZnSO_4 H_2O$	Beyaz toz	suda çözünür	
BOR				
Boraksdekahidrat	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	Renksiz	suda sıcaklıkla çözünür	
Boraks pentahidrat	$Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$	Beyaz kristal		
Boraks	$Na_2B_4O_7$	Beyaz kristal		
Borik asit	H_3BO_3	Beyaz kristal veya toz	suda çözünür	
DİĞERLERİ				
Dinitrofenol	$2,6(OH)C_6H_3(NO_2)_2$	Sarı kristal	suda çözünür	
Na-PCP	C_6Cl_5ONa	Beyaz toz	suda çözünür	Toz halinde çok tahriş edicidir

Çeşitli toksik elementlerin sabitleşmesine tesir eden oranlar ve emprenye maddesinin insektisitlik özelliği arseniğe bağlı olarak artmakla beraber, genelde emprenye maddelerinin formülasyon aktivitesi toplam aktif oksit bileşenine yaklaşık eşit olmaktadır (Nicholas, 1973).

Tanınmış CCA tuzları ile özellikle rekabet amacıyla tanıtılan ilk arseniksiz emprenye maddeleri bakır-krom-bor formülasyonlu emprenye maddeleri olmuştur. Bu alanda yapılan en son öneri bakır-krom-fosfor formülasyonudur. Amonyaklı formülasyonlarda ilginç bir canlanma görülmekte ve iyi bilinen Kanada formülasyonlarına ilaveten Avrupa'da bakır-krom-flor ve bakır kaprilat (Copper caprylate) formülasyonları bulunmaktadır. Bununla beraber Nordic Wood Preservation Council tarafından uygun bulunan retensiyonlar üzerindeki bir çalışmanın önerisine göre (odun delici böceklerin tehlikesinin minimum olduğu yerlerde realistik bir ihtimaldir) karışımlar bor ve florür gibi sabitleşmeyen bileşikler ihtiva ettiğinde bunlar retensiyon (tutunma) hesaplamalarında ihmal edilmeli ve bakır-krom arsenik bileşimlerinde arsenik formülasyonlara dahil edilmeyerek eski bakır-krom formülasyonlarına dönülmelidir. İngiltere'de yapılan en son bir incelemede sabitleşen tuzlarda arseniğin sağlık ve çevre açısından önemli bir sakınca arz etmediği sonucuna varılmıştır (Richardson, 1977).

1955'de Yeni Zelanda'da yapılan bir çalışmada bakır-krom-arsenat, bakır arsenit veya bakır çinko krom arsenat karışımlarının yıkanmaya çok dirençli ve etkili emprenye maddeleri olduğu ortaya konulmuştur. Bununla beraber flor krom arsenat fenol formülasyonunda iki bileşenin sodyum florür ve dinitrofenol, oldukça yıkandıkları görülmüştür (Carr, 1955).

Suda çözünen emprenye maddelerinin Amerika'da yapılan bir istatistikte kullanımının son yıllarda oldukça arttığı gözlenmiştir (Tablo 12).

Tablo 12 . A.B.D.'de son yıllarda kullanılan suda çözünen emprenye maddelerinin miktarları (AWPA istatistikleri, 1981) (Bin pound)

Emprenye Maddesi	Yıllar		
	1970	1975	1981
CZC	451	272	324
CCA	6.033	15.875	46.385
FCAP	2.687	1.167	0
ACC	755	843	942
Diğer	820	2.248	1.072
Toplam	10.746	20.405	48.723

1984'de İsveç'te de emprenye edilen ağaç malzemenin yaklaşık % 73'ü bu tip emprenye maddeleri ile emprenye edilmiştir (368.000 m^3) (Nilson, Jermer, 1984).

Tablo 1, 8 ve 12 incelendiğinde; kreozot kullanımında bir düşüşe karşılık suda çözünen ve yangın önleyici emprenye maddelerinin kullanımının arttığı, bununla beraber PCP'nin 1974 kadar arttığı fakat bundan sonra bir düşüş olduğu görülmektedir. Buradan da; suda çözünen emprenye maddelerinin öneminin gittikçe arttığı anlaşılmaktadır. Bunun nedeni; bu tip emprenye maddelerinin taşınmasının kolay, temininde devamlılık, kullanma kolaylığı, ağaç malzemede sabitleşme, suda çözünmesi nedeniyle ekonomik olması ve petrol, kok ve havagazı üretimine kreozot gibi bağımlı olmaması gösterilebilinir.

Emprenye endüstrisinde suda çözünen emprenye maddeleri ihtiva ettikleri bileşiklerin adları ile adlandırılmakta ve böylece ihtiva ettikleri temel maddelerin bilinmesiyle özellik ve etki şekilleri de öz olarak ifade edilmektedir (İlhan, 1985). Bunları altı ana grup altında toplamak mümkündür.

Bunlar;

1- Amonyaklı bakır arsenat-ACA

2- Asit bakır kromat-ACC

3- Bakır krom arsenat-CCA

4- Kromlu çinko klorür-CZC

5- Flor krom arsenat fenol-FCAP

6- Bakır krom bor-CCB

7- Diğer suda çözünen emprenye maddeleri

1.2.4.1 Amonyaklı Bakır Arsenat-ACA

Bu tip emprenye maddesi amonyak, bakır ve arsenat'tan oluşmaktadır. Karışım daima emprenye fabrikasında hazırlanmaktadır. Bakır ve arseniğin çözeltilmesinde kullanılan asetik asit ve amonyak nedeniyle güçlük oluşmaktadır (İlhan, 1985). Karışımdaki amonyağın buharlaşmasıyla odunda bakır arsenat çökeleği oluşmakta ve böylece kuru bakır tuzu ve arsenik trioksit çözünemez hale gelmektedir.

Orjinal patentlerde ACA; CuOH, As_2O_3, CH_3COOH (asetik asit) ve amonyaktan oluşmaktadır. CuOH oldukça pahalı bir madde olduğu için bunun yerine zaman zaman $CuSO_4$ kullanılmaktadır. Bakır sülfatın kullanımı halinde aşağıdaki reaksiyon meydana gelmektedir.

$$2CuSO_4+12NH_3+As_2O_3+3H_2O \longrightarrow 2Cu(NH_3)_4(HAsO_3)_2+2(NH_4)_2SO_4$$

Amonyum sülfatın meydana gelmesi ile iletkenlik artmaktadır. Bu ise iletim hatlarında kullanılan direklerde istenmemektedir (Nicholas, 1973).

Bu grup emprenye maddelerinden en önemlisi Chemonite ticari ismi ile satılmaktadır. ACA (Chemonite)'nin bileşimi tablo 13'de gösterilmiştir.

Tablo 13 . ACA nın bileşimi (Nicholas, 1973; İlhan, 1985)

	1953	1969 oksit esaslı
Bakır ($Cu(OH)_2$ olarak)	55.7(57.7)59.7*	-
Arsenik (As_2O_3 olarak)	38.7(40.7)42.7	-
Bakır (CuO olarak)	-	(49.8)47.7 min
Arsenik (As_2O_5 olarak)	-	(50.2)47.6 min
Amonyak (NH_3)	1.5-2.0 x $Cu(OH)_2$	1.5-2.0 x CuO
Asetik asit	1.6	1.7 max

* Parantez içerisindeki değerler ortalama, diğerleri ise sınır değerleridir.

1.2.4.2 Asit Bakır Krom-ACC

Bu emprenye maddesi esas olarak Celcure olarak bilinir. Patenti G.Gunn tarafından alınmıştır. İngiltere'de ve A.B.D.'de genel olarak Celcure N olarak bilinen ve kullanılan Celcure, bakır sülfat ($CuSO_4$), dikromat ve asetik asit karışımından ibarettir. Eğer yangın önleyici olarak kullanılmak istenirse borik asit, fosfatlar ve çinko klorür ilave edilirse Celcure F adını almaktadır. Celcure korozif olmayıp iyi sabitleşmekle beraber, bakıra dayanıklı bazı mantar türleri (Poria spp. gibi) hariç olmak üzere bütün mantarlara mükemmel dayanıklılık gösterir, fakat deniz kurtlarına ve böceklere karşı uygun değildir (Nicholas, 1973). ACC'nin bileşimi tablo 14 'de verilmiştir. 1953 esaslı karışım bir pasta yapmak amacıyla hazırlanmıştır. Bu üç madde karıştırıldığında orjinal kuru karışım, yaş bir pasta haline gelmektedir. Bu durum CrO_3 ve $Na_2Cr_2O_7.2H_2O$'tın, kolayca dehidratasyona uğrayan $CuSO_4.5H_2O$'tan suyu çekmesiyle oluşmaktadır. Katı ve kuru bir karışım arzulandığında, % 50 $CuSO_4.5H_2O$ yerine % 35.8 $CuSO_4.H_2O$ kullanılmalıdır. Bu karışım 70°C nin üzerinde katılaşabilmektedir. Bu form % 48.3 $Na_2Cr_2O_7.2H_2O$ yerine % 47.7 $K_2Cr_2O_7$

Tablo 14 .ACC'nin bileşimi

	1953	1963 oksit esaslı
$CuSO_4.5H_2O$	45(50)55	31.8
$Na_2Cr_2O_7.2H_2O$	45(47.5)55	-
CrO_3	1.68	(68.2)63.3 min
CuO	-	(31.8)28,0 min
pH	4.2 den düşük	2.0-3.9

kullanıldığında da oluşmaktadır. Bir çözelti istendiğinde, orijinal formülasyonun sadece % 40-45'lik konsantrasyonu sağlanabilmektedir. Bu 10^oC'nin altında kristalize olmaktadır.

ACC'nin sıvı konsentratı, oksit esaslı bileşiklerde 46.2 kısım bakır karbonat ve 68.2 kısım kromik asitten yapılmakta olup % 50'lik oksit esaslı sıvı konsentrat hazırlamak için karışıma 100 kısım su ilave etmek gerekir. Bazik bakır karbonat kromik asitle reaksiyona girdiğinde kuvvetli bir şekilde CO_2 açığa çıkmaktadır. Bu nedenle bu tip konsentrat hazırlanırken kapalı tanklarda çalışılmalıdır.

Birçok fabrikada sıvı konsentratı elle hazırlamak daha uygun olup formüle etmek aslında oldukça pahalıdır.

1.2.4.3 Kromlu Bakır Arsenat-CCA

Çeşitli formülasyonları bulunan bu grup emprenye maddeleri geniş bir kullanım alanı bulmuşlardır. İsveç'te suda çözünen emprenye maddeleri ile yapılan emprenye işlemlerinin yaklaşık % 90'ı CCA tipi emprenye maddeleri ile gerçekleştirilmiştir. İsveç'te ve A.B.D.'de son yıllarda yapılan emprenye işlemlerinde kullanılan ağaç malzeme miktarları tablo 15'de verilmiştir.

Tablo 15. İsveç'te 1984'de suda çözünen emprenye maddeleri ile muamele edilen ağaç malzeme miktarları (m^3) (Jermer, Nilson, 1984)

	Travers	Direk	Biçilmiş kereste ve diğerleri	Toplam
CCA	1600	30100	299600	331300
Amonyaklı bakır tipi	100	-	18700	18800
CC	-	200	7000	7200
CCB	-	600	9500	10100
CCP*	-	-	1400	1400
Toplam	1700	30900	336200	368800

* Bir bakır-krom-fosfor formülasyonudur.

Tablo 16. A.B.D.'de son yıllarda suda çözünen emprenye maddeleri ile muamele edilen ağaç malzeme miktarları (bin m^3) (AWPA istatistikleri, 1981)

	Travers	Kazık	Direk	Çit direği	Kereste
CCA	20	80	274	1.5	2925
CZC	-	-	-	-	21
ACC	-	-	-	-	55

AWPA ve BWPA standartlarında bunlar CCA-Tip A, CCA-Tip B ve CCA-Tip C olarak üç grupta toplanmıştır. Bunların her üçü de oksit esaslı olup yaklaşık % 19 CuO içerir. Tip A yüksekçe krom, Tip B yüksek oranda arsenik içerirken Tip C orta oranlarda içermektedir. Tip C İngiltere'de TanalithC ve Celcure A olarak bilinmektedir.

1.2.4.3.1 CCA-Tip A

Krom oranı yüksek olan bu grubun orjinal preparatlarının patenti Kamesam tarafından alınmış olup, Greensalt ve Erdalith ismi altında kereste emprenyesi amacıyla satılmaktadır. CCA-Tip A'nın tarihsel gelişimi tablo 17'de gösterilmiştir (Nicholas, 1973; Richardson, 1978).

Tablo 17. CCA-Tip A'nın bileşimi

	1968	1969 oksit esaslı
$K_2Cr_2O_7$	50(56)60*	-
$CuSO_4.5H_2O$	30(33)37	-
$As_2O_5.2H_2O$	10(11)13	-
CrO_3	-	59.4(65.5)69.3
CuO	-	16.0(18.1)20.3
As_2O_5	-	14.7(16.4)19.7
pH	-	1.6-3.2

* Parantez içerisindeki rakamlar ortalama, diğerleri sınır değerlerdir.

CCA-Tip A AWPA 1983 standartlarında da 1969'da kabul edildiği şekilde (yalnız CuO'de 20.3 yerine 20.9) kalmıştır. ASTM standartları aynıdır. Çözelti halinde bir CCA-Tip A'nın bileşimi aşağıdaki tablo 18'de verilmiştir.

Tablo 18. CCA-Tip A'nın çözelti bileşimi

$Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ (% 69 luk çözelti)	23.8
Su	12.5
CrO_3	28.7
Arsenik asit (% 75 lik çözelti)	18.3
Bakır karbonat (% 55 Cu)	16.7

1.2.4.3.2 CCA-Tip B

Bu gruptaki en önemli emprenye maddeleri "K33" veya "Boliden K33" ismi altında satılmaktadır. 1947'de Birleşik devletlerde patentlenmiş ve 1950'de İsveç'te ticari olarak kullanılmıştır.

Standartlarda CCA-Tip B'nin formülasyonundaki değişiklikler tablo 19'da verilmiştir.

Tablo 19. CCA-Tip B'nin bileşimi (Nicholas, 1973)

	1968 Son düzenleme	1969 oksit esaslı
Arsenik asit (H_3AsO_4)	47.6(50.0)53.6	-
CrO_3	29.8(32.1)34.6	33.0(35.3)38.0
CuO	16.6(17.9)20.2	18.0(19.6)22.0
As_2O_5	-	42.0(45.1)48.0
pH	1.6-2.2	1.6-3.0

Bu tip emprenye maddesinin şu anda sadece pasta formu ticari olarak kullanılmaktadır (Nicholas, 1973). K33 pasta formunun orjinal formülasyonu (İlhan);

CrO_3	% 27
CuO	% 15
H_3AsO_4	% 42
H_2O	% 16

1.2.4.3.3 CCA-Tip C

Piyasada Wolman, İngiltere'de Tanalith-C ve Celcure-A olarak bilinmektedir. Sadece kereste emprenyesi amacıyla geliştirilmişlerdir. Bu grup, CCA-Tip A ve CCA-Tip B nin ortalama değerlerine dayanmaktadır.

Tablo 20. CCA-Tip C'nin AWPA standartlarındaki bileşimi

Krom^{+6} (CrO_3)	44.5(47.5)50.5*
Bakır (CuO)	17.0(18.5)21.0
Arsenik (As_2O_5)	30.0(34.0)38.0
pH	1.6-3.2

* Parantez içerisindeki değerler ortalama, diğerleri sınır değerleridir.

Daha sonraki gelişmelerde bu tip emprenye maddelerinin çeşitli isimler altında piyasada bulunduğu görülmektedir. Bunların bileşim oranları tablo 21'de verilmiştir.

Tip A formülasyonunda kuru bir karışım krom için $K_2Cr_2O_7$ ve arsenik için $As_2O_5.2H_2O$ kullanılarak hazırlanabilmektedir. Eğer Amerikan kimyevi maddeleri kullanılırsa % 54 oksit esaslı bir pasta oluşmaktadır (Richardson, 1978). Eğer tuzlu bir çözelti arzulanırsa yaklaşık % 30 oksit bileşimi ile sağlanabilmektedir. Tuzsuz bir form, prensip olarak % 50-60 oksit esaslı bir sıvı konsentrat olmaktadır ve CCA-Tip A daki gibi bakır karbonat, kromik ve arsenik asitden hazırlanmaktadır (Nicholas, 1973).

% 59 aktif oksit bileşen içeren Tanalith C Finlandiya gibi ülkelerde Tancas-C olarak bilinmektedir. Tanalith C (CT106) yaklaşık % 72 aktif oksit bileşen içermektedir ve bu ürünün bir konsentratıdır Halbuki Tanalith CCA(diğer bir konsentrat)yaklaşık % 72 aktif oksit içermekte olup K33 gibi aynı retensiyonlarda kullanılabilmektedir.

Tablo 21. Çeşitli CCA-Tip C emprenye maddelerinin bileşimleri ve uygun bulunan retensiyon miktarları (Richardson, 1978)

	Aktif oksitler % miktarı (% oranı)				Uygun bulunan Retensiyon miktarı kg/m^3	
	CuO	CrO_3	As_2O_5	Toplam	Toprakla teması olan yerlerde	Yapılarda
Tanalith C	11.1 (18.8)	30.6 (51.9)	17.3 (29.3)	59.0	12.0	5.6
Tanalith CA	11.1 (15.2)	29.8 (40.7)	32.3 (44.1)	73.2	12.0	3.2
Tanalith NCA	14.8 (21.2)	24.2 (34.7)	30.7 (44.0)	69.7	10.2	3.2
Celcure A	10.2 (17.0)	27.2 (45.3)	22.7 (37.8)	60.1	11.2	5.0
Celcure AN	14.9 (22.2)	21.5 (32.0)	30.8 (45.8)	67.2	10.2	3.2
Boliden K33	14.8 (19.6)	26.6 (35.3)	34.0 (45.1)	75.4	8.5	3.2

Emprenyeli odunun rutubete direncini artırmak için bir emülsiyon ilavesi yapıldığında Tanalith Plus adını almaktadır. Emülsiyon katkısı vaksların ve bir yüzey aktif maddenin bir çözücüde çözündürülmesiyle hazırlanmakta ve normal bir Tanalith C emprenye çözeltisine % 2 oranında ilave edilmektedir. Emprenye maddesindeki 6 değerlikli kromun oksitleyici özellikleri ve düşük pH nedeniyle emülsiyon stabil olmaya eğilim göstermez (Richardson, 1978).

İlk orijinal Celcure kullanıldığında bunun etkisinin böceklere ve bakıra dirençli mantarlara karşı yeterli olmadığı görülmüştür. Borik asit ilave edilmesine rağmen bu sakınca giderilememiştir. Arseniğin ilavesi ile sonuçta Celcure A elde edilmiştir. Celcure A ilk

defa Yeni Zelanda'da denenmiş ve uygulamaya konulmuştur. Aynı tarihlerde Tanalith C de uygulanmaya başlamıştır. Tanalith C'deki arsenik bileşeninin artmasıyla Tanalith CA formülasyonu geliştirilmiştir.

1966'da böcek tasallutu tehlikesi ve toprakla teması olan yerlerde kullanılan odunun emprenyesinde düşük absorpsiyonda kullanabilmek amacıyla krom bileşeninin eksilmesine karşılık bakır bileşeninin artırılmasıyla Tanalith NCA geliştirilmiştir. Celcure AN Tanalith NCA'ya benzer şekilde bakır oranı yüksektir (Richardson, 1978).

Arsenik miktarının artmasına paralel olarak absorpsiyon miktarının düşmesi ve binalarda asıl tehlike olan böceklere karşı etkinin arttığı tablo 21'de görülmektedir. Asıl risk, toprakla teması olan yerlerde oduna mantarların yaptığı zararlardır. Her bir formülasyonun toplam aktif oksit bileşenine bağlı olarak bu problem uygulanan retensiyon ile çözülmektedir (Richardson, 1978).

1.2.4.4 Kromlu Çinko Klorür-CZC

Birinci Dünya Savaşını takiben kreozotun azalmasıyla büyük miktarlarda kullanılan saf çinkoklorür'ün korozifliğini ve yıkanmasını kontrol amacıyla kromlu çinkoklorür geliştirilmiştir. Formülasyon patenti 1939'da alınmış ve standart 1944'de kabul edilmiştir. Bu madde daha çok ağaç malzemenin yangına karşı korunmasında kullanılmıştır (Nicholas, 1973).

CZC'nin formülasyonu sadece iki maddeye bağlı olduğu için nisbeten basittir. Suda çözünen eski emprenye maddesi olmakla birlikte kullanımı azalmıştır.

CZC geleneksel olarak, erimiş çinkoklorür ve granüle sodyum dikromat ($Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$)'ın kuru bir karışımı veya % 50'lik ticari çinkoklorür çözeltisi ile % 69'luk sodyumdikromat çözeltisinin karıştırılmasıyla yapılan % 50'lik bir çözelti halinde satılmaktadır. Çökmeyi önlemek ve pH gereksinimlerini karşılamak için az bir miktar kromik asit ilave edilir. CZC nin bileşimi tablo 22'de verilmiştir.

Tablo 22. CZC'nin bileşimi (Nicholas, 1973)

	1968 tuz bileşimi	1969 oksit esaslı
$Na_2Cr_2O_7.2H_2O$	18.5, 17.5 min	-
$ZnCl_2$	81.5, 77.5 min	-
CrO_3	-	20,18 min
ZnO	-	80,76 min
pH	3.0 min	2.8-4.0

1.2.4.5 Flor Krom Arsenat Fenol-FCAP

A.B.D.'de termitlerin büyük problem olmasıyla genellikle Flor Krom-Arsenat Fenol (FCAP) olarak tanımlanan sadece Tanalith veya Wolman tuzlarının arsenikli tipleri kullanılmıştır. Bunlar; Osmosalt, Osmosar, Tanalith, Wolman FCAP tuzları ve Wolman FMP tuzları ismi ile satılmaktadır (Richardson, 1978). Bunlar, FCAP Tip A ve FCAP Tip B olarak iki farklı sınıfa ayrılmıştır. Oksit esaslı olarak 1969 da tek bir sınıfta toplanmıştır (Nicholas, 1973). Bunların bileşimi tablo 23'de verilmiştir.

Tablo 23. FCAP tuzlarının bileşimi (Nicholas, 1973)

	FCAP-Tip A	FCAP-Tip B
NaF	22(25)28	31(34)37
Na_2HAsO_4	22(25)28	22(25)28
Na_2CrO_4	34(37.5)41	-
$Na_2Cr_2O_7.2H_2O$	-	31(34)37
Dinitrofenol*	10(12.5)15	5(7)9
pH	7.2-7.8	5.5-6.5

* pH 7.0 nin üzerinde olursa dinitrofenol'un yerini sodyum pentaklorofenat almalıdır.

1969'dan sonra oksit esaslı bileşimi standart hale getirilmiştir. Bileşimi; (AWPA P5-83)

	min	ortalama	max
Florür için F	20	22	24
Cr^{+6} için CrO_3	33	37	41
As için As_2O_5	22	25	28
Dinitrofenol	14	16	18
pH	5.5		7.8

Bu formülasyonda da pH'ın 7'nin üzerinde olması halinde dinitrofenol yerine sodyum pentaklorofenat olmalıdır (AWPA P5-83).

Tip A, Wolman tuzları (Tanalith) olarak, Tip B ise Osmosalt olarak satılmaktadır. Sodyum florür suda çok güç çözündüğü için ancak FCAP'ın sadece ticari iki formunda bulunmaktadır. Tip B'de sodyum kromat'ın yerine sodyumdikromat bulunurken Tip A sodyum florür, disodyum arsenat, sodyum kromat ve 2,4-dinitrofenol'ün kuru bir karışımıdır (Nicholas, 1973).

FCAP veya Wolman tipi emprenye maddeleri özellikle Avrupa'da çeşitli formülasyonlarda satılmıştır. Bunların ticari isimleri; Triolith, Minolith, Fluoxyth, Flunax, Tanalith U, Triolith U, Basilit U ve Basilit UA, Osmalit U ve Osmalit UA, Wolmanit U ve Wolmanit UA, ve Trioxan U ve Trioxan UA'dır. Osmoz yönteminde kullanılan pastalar FCAP formülasyonludurlar (Richardson, 1978). Önemlilerinin formülasyonları tablo 24'de verilmiştir (Nicholas, 1973).

Tablo 24. Önemli FCAP tipi emprenye maddelerinin bileşimleri (İlhan)

Bileşikler	Basilit	Triolit (Triolith-U)	Tanalith (Tanalith-U)
NaF	86.5	85.0(55.0)	-(25.0)
Dinitrofenolanilin	11.0	-(-)	-(-)
Dinitrofenol	-	10.0(10.0)	-(15.0)
ZnF_2	2.5	-(-)	-(-)
$Na_2Cr_2O_7$	-	5.0(-) veya	-(-)
$K_2Cr_2O_7$	-	5.0(35)	-(35)
Na_2HAsO_4	-	-(-)	50(25)
Triolith	-	-(-)	50(-)

1.2.4.6 Bakır Krom Bor-CCB

CCA tipi emprenye maddeleri çeşitli eleştirilere rağmen, gittikçe kullanımı artmıştır. Bu eleştirileri önlemek için çeşitli çalışmalar yapılmış ve çok iyi bilinen arsenik yerine bor bileşiklerinin kullanılmasıyla oluşan Bakır Krom Bor (CCB) formülasyonu hazırlanmıştır. Krom ve borun ilk kombinasyonu 1913'de Wolman tarafından yapılmış ve dikromatların yerine boratların kullanıldığı bakır bileşiği içeren Celcure formülasyonu geliştirilmiştir (Richardson, 1978). İkinci dünya savaşına kadar yangına karşı kullanılan bor bileşikleri bundan sonra biotik faktörlere karşı etkisinin belirlenmesiyle emprenye maddesi olarak Wolman firması tarafından patenti alınmıştır. Sonradan Wolmanit CB ismini almış ve ilk olarak 1960'da pazarlanmasına rağmen, CCB emprenye maddeleri gerçekten ilk olarak II. Dünya Savaşı esnasında Hindistan'da Kamesam firması tarafından geliştirilmiştir. Ülkemizde de satılan borlu emprenye maddelerinden Wolmanit CB ve Tanalith CBC bileşenleri tablo 25'de verilmiştir.

Tablo 25.Borlu emprenye maddelerinin bileşimleri (İlhan, 1985)

	Wolmanit-CB	Tanalith-CBC
$K_2Cr_2O_7$	38.0	-
$Na_2Cr_2O_7.2H_2O$	-	38.5
$CuSO_4.5H_2O$	34.0	37.5
H_3BO_3	25.5	24.0
Patent maddeler	2.5	

Kanada, Yeni Zelanda ve İskandinav ülkelerinde, taze kerestenin difüzyon yöntemiyle emprenyesinde kullanılan bor bileşikleri genellikle disodyum oktaborat tetrahidrattır($Na_2B_8O_{13}.4H_2O$). Yapılan

çalışmalarda borlu emprenye maddeleri mantar ve böceklere karşı oldukça etkili olmasına rağmen sabitleşme özelliği göstermediği ve toprakla teması olan yerlerde veya diğer rutubetli şartlarda emprenyeli kerestenin kullanılamayacağı görülmüştür. Bununla beraber yer üstü kerestesinin emprenyesi için oldukça uygun olduğu da tesbit edilmiştir (Wilkinson, 1979). CCB tipi emprenye maddeleri, arsenikten dolayı CCA tiplerinin istenmediği yerlerde, daha fazla tercih edilmekte olup nisbeten pahalıdır.

1.2.4.7 Çinkometa Arsenat-ZMA

Çinko çok tuzlu karışımlarda çokça kullanılmıştır. Çinko meta arsenit (ZMA) 1928'de Amerika'da Curtin tarafından bir emprenye maddesi olarak geliştirilmiştir (Richardson, 1978). Asetik asitte çözündürülerek kullanılır. Emprenye işleminden sonra asetik asit buharlaşır ve geriye ZMA kalarak yıkanamaz şekilde sabitleşir. Bu yöntem II. Dünya savaşından önce A.B.D.'de çokça kullanılırdı.

Bileşimi;

	%	
ZnO	40	
As_2O_3	60	(Nicholas, 1973)

1.2.4.8 Bakırlı Kromlu Çinkoklorür-CuCZC

Bu konuda ayrıntılı bir bilgi yoktur. Fakat CZC'nin aktivitesini artırmak amacıyla yaklaşık % 10'luk çinkoklorür yerine $CuCl_2$ yerleştirilmiştir (Richardson, 1978). Kimyasal bileşimi şöyledir (Nicholas, 1973).

	%
$ZnCl_2$	73
$CuCl_2$	7
$Na_2C_2O_7 \cdot 2H_2O$	20

1.2.4.9 Kromlu Çinko Arsenat-CZA

CZA nın tuzsuz formu genelde S-25 olarak bilinen bir Boliden emprenye maddesidir. Kimyasal bileşimi (Nicholas, 1973);

	%
$ZnSO_4.7H_2O$	43
$Na_2Cr_2O_7.2H_2O$	16
H_3AsO_4	20
Na_2HAsO_4	21

1.2.4.10 Bakırlı Kromlu Çinko Arsenat-CuCZA

Bu bileşik iletkenlik özelliklerini yükseltmesi nedeniyle kullanım sorunları çıkarmaktadır.

Kimyasal bileşimi (Nicholas, 1973);

	%
$ZnSO_4.7H_2O$	21.5
$CuSO_4.5H_2O$	21.5
$Na_2Cr_2O_7.2H_2O$	16.0
Na_2HAsO_4	21.0
H_3AsO_4	20.0

1.2.4.11 Özel Amaçlı Emprenye Maddeleri

Emprenye ve emprenye maddeleri endüstrisi günden güne gelişmekte ve ağaç malzemeye zarar veren biyolojik, fiziksel, mekanik ve kimyasal zararlıların hepsine birden etkili olabilecek bir emprenye maddesi ortaya çıkarmaya çalışmaktadır, fakat emprenye maddelerinin çok çeşitli özellikler taşıyan maddelerden oluşması nedeniyle bir emprenye maddesi bir amaç için son derece yararlı bulunduğu halde diğer bir amaç için son derece sakıncalı görülebilmektedir. Bu neden

yukarıda bahsedilen dört faktörün önemine göre ağaç malzemenin kullanıldığı yerlerde emprenye maddesinin seçimine gidilmektedir. Örneğin; bazı yerlerde biyolojik ve kimyasal; bazı yerlerde ise fiziksel ve mekaniksel faktörler veya diğer kambinasyonlar ön plana çıkmaktadır. Bu nedenle özel amaçlı emprenye maddeleri geliştirilmiş ve geliştirilmektedir (İlhan, 1985).

Bunlar şunlardır:

a- Ağaç malzemeyi stabilize edici maddeler (Water repellents)

b- Ağaç malzemeyi yangına karşı koruyucu maddeler (Fire retardants)

c- Ağaç malzemenin mekanik özelliklerini iyileştirici maddele

a- Ağaç Malzemeyi Stabilize Edici Emprenye Maddeleri (Water repellents)

Bilindiği gibi ağaç malzeme bulunduğu çevreden su alarak şişer ve çalışır ya da mantar ve böceklerin üremesi ve beslenmesi için bir ortam hazırlar. Bir ağaç malzemenin bu zararlı yönlerini düzeltmek amacıyla suyun veya rutubetin ağaç malzemeye geçmesini önlemek amacıyla su absorpsiyonunu önleyici maddeler (Water repellents) geliştirilmiştir.

Bu konuda yapılan çalışmalarda aromatik çözücülerin şişmeyi önleyici özellikler arzettikleri, parafin ve petrol vakslarının ise su geçirmez özelliklerinin iyi olduğu görülmüştür (İlhan, 1985). Aşırı vaks boyanabilmeyi azaltmaktadır. Boyanabilirlik reçineler ve kuruyan yağların modifikasyonuyla sağlanmaktadır.

Bunlarda emprenye işleminin önemi büyüktür. Su absorpsiyonunu önleyicilerin önemli bir çoğunluğu geçirgen (permeable) ağaçlara kısa süreli daldırma yöntemleriyle kolaylıkla uygulanabilmektedir ve düşük absorpsiyonlarda materyal genellikle kolayca boyanabilmektedir. İyi bir boyama işlemi için boyamadan önce odun yüzeyi tamamen temizlenmelidir.

Su önleyiciler genelde; parafin, mum, vakslar, reçineler, kurutma yağları,silikonlar, organik aliminyum bileşikleridir (Richardson, 1978). Bezir yağı su absorbsiyonunu iyi önleyici olmakla beraber şişmeyi önleyememektedir (İlhan).

Çeşitli vakslar, özellikle parafin vaksları emprenye maddeleri formülasyonlarında su absorpsiyonunu önleyici maddeler olarak kullanılır. Bu tip işlemlerde eğer derince bir nüfuz ve yeterli retensiyon sağlanırsa atmosferik nispi rutubetin değişimlerinden çok az etkilenen veya etkilenmeyen güvenilir bir malzeme elde edilmektedir. Çeşitli sebeplerle vakslar genelden düşük retensiyonlarda kullanılır ve reçinelerin ilavesiyle amaca ulaşılabilmektedir (Richardson, 1978).

Alifatik ve aromatik hidrokarbon reçineleri ucuz ve etkilidirler fakat kurumadıkları için yüzey kaplayıcı formülasyonlardaki çözücülerde yeniden çözünebilirler. Doğal kuruyan yağlar (kaynatılmış bezir yağı gibi) su absorpsiyonunu önleyici olarak kullanılabilirler fakat yavaş kurumasından dolayı boyama problemleri ortaya çıkabilmektedir. Uygun modern alkid reçinelerinin kullanımı bu güçlüğü ortadan kaldırabilir fakat onlar da oldukça pahalıdırlar. Bu problemleri ortadan kaldırmak için en iyi sistem vakslar, hidrokarbon reçineleri ve alkid reçineleri karışımıdır (Richardson, 1978).

Vaksların kullanımı ile ortaya çıkan güçlüklerle birlikte daha uygun su absorpsiyonunu önleyici maddelerin geliştirilmesi için çalışmalar yapılmıştır. Organik silikon bileşikleri, silanlar veya silikanlar çok stabil olan silikon yağları en iyi bilinen su absorpsiyonunu önleyicilerdir. Fakat ağır organik yağlar ve vakslarda görülen bir çok sakıncayı ortaya koyabilmektedir. Bu amaçla en uygun silikonlar TBTO gibi aynı şekilde odun bileşenlerine bağlanarak son derece yüksek bir fonksiyonel özellik gösteren ve bu şekilde tercihli ıslanma yetersizliğine karşı iyi bir dirence sahip olan maddelerdir (Richardson, 1978).

Organik alumiryum, titanyum ve zirkonyum bileşikleri su absorpsiyonunu önleyici olarak kullanılabilirler. Fakat tipik ticari ürünlerde su absorpsiyonunu önleyici gruplar genellikle uzun zincirli bileşenler ve yağ asitleri (stearat gibi) dir. Bunlar tipik silikon su itici gruplar ile birleştirilmiş alkil gruplarında olduğundan daha düşük retensiyonlarda uygulandığında oksidasyona karşı duyarlı olup vaksa benzer bir muamele vermektedir. Bununla beraber alüminyum bileşikleri doymamış zincirlerle birleşebilirler ve koruyucu olarak (emprenye maddesi) su absorpsiyonunu önleyici veya yüzey işlemlerde kullanıldıklarında odun elemanları ile alkid sistemler arasında rutubete dirençli mükemmel bağlar sağlayabilmektedirler (Richardson, 1978). Bu prensipler daha ileri düzeyde çeşitli **Manalox** ürünlerinde geliştirilmiştir. Manalox ürünleri poli oxoalumiryum sistemler olarak tanımlanabilir. Organik alüminyum bileşiklerinin avantajları, su absorpsiyonunu önleyici olarak kullanıldığında bir vaksda olduğu gibi aynı şekilde performans gösteren normal alumiryum stearatında belirgin değildir (Richardson, 1978).

b- Ağaç Malzemeyi Yangına Karşı Koruyucu Emprenye Maddeleri (Fire reterdants)

Yangın hemen hemen her evde ve yerde meydana gelebilecek büyük bir tehlikedir. Hatta yangına karşı en iyi şekilde korunmuş olan ahşap yapılarda dahi yangın tehlikesi tamamen ortadan kaldırılamamaktadır. Ağaç malzemenin yangına karşı korunmasındaki amaç, onun güç tutuşur hale getirilmesi yada yanmanın yavaşlatılmasıdır (İlhan,1985) Modern yangın önleyicilerin ilk orjinal formülasyonu 1821'de Gay-Lussac tarafından ortaya atılmıştır. Amonyum fosfat, amonyum fosfatla birlikte amonyum klorür ve amonyum klorür ile boraks (sodyum tetra borat) karışımları selülozik liflere yeterli miktarda tutunduğunda son derece yangın önleyicilik özellikleri göstermektedir (Richardson, 1978). Yangın önleyicileri de diğer emprenye maddelerinde olduğu gibi emniyetli, etkili, kalıcı ve ekonomik olmalıdır.

Yangın önleyicilerin etkili olması için, odunun tutuşma olasılığını azaltmalı, yüzeylerde alev yayılmasını önlemeli ve kömürleşme ile bozunma oranını azaltmalıdır. Ayrıca korozif ve tutkal tabakalarına olumsuz etkisi olmamalıdır. Bununla birlikte emprenyeden sonra çürüme direncine olumsuz etki yapmamalı ve odunun boyutsal stabilitesinde değişiklikler meydana getirmemelidir (Wilkinson, 1979).

Yangın önleyici maddeler dolu hücre yöntemiyle uygulanmaktadır. İlk ticari işlemler bu metodla A.B.D. Deniz Kuvvetlerinin savaş gemilerinde 1895'de uygulanmıştır (Wilkinson, 1979). Yangın önleyiciler aynen inorganik tuz karışımlarına benzerdir. Yangın önleyiciler aşağıdaki gruplara ayrılmaktadırlar (İlhan, 1985; Berkel, 1972);

- Mekanik şekilde etki yapanlar,
- Eriyici madde meydana getirenler,
- Köpük tabakası meydana getirenler,
- Söndürücü gazlar meydana getirenler,
- Ağaç malzemeyi kömürleştiren yangın önleyiciler.

1905'de Oxylene yöntemi ve 1915'de ise Minolith geliştirilmiştir. Minolith maden ocaklarında kullanmak üzere hazırlanmış bir kombine emprenye maddesi ve yangın önleyici olup yüksek konsantrasyonda kaya tuzunun Triolith'e ilavesiyle hazırlanmaktadır.
1930'larda da Celcure F geliştirilmiştir. Celcure F, normal Celcure'deki asetik asit bileşeni yerine borik asidi almış ve ayrıca ilave edilen fosfatlar ve çinko klorürle birlikte yanmayı önleyici bir madde olarak uygulanmıştır. Bunları Pyrolith, Fyre Prufe, Minalith ve Pyresote gibi çözünebilir tuz karışımlar esasına dayanan yangın önleyici emprenye maddeleri takip etmiştir (Richardson, 1978).

Son yıllarda, boyalarla karıştırılmaması gereken yüzey kaplayıcı maddeler (surface coatings) geliştirilmiştir (Wilkinson, 1979; Richardson, 1978). İki tip yüzey kaplayıcı maddeler vardır. Bunlar;

1- Intumescent kaplayıcılar: Bu kaplayıcılar ateşe maruz bırakıldığında önce yumuşar ve tutuşmayan gazlar oluşturur. Bu gazlar yüzeyde tutularak yüzey kaplayıcı madde kaynamaya ve köpük oluşmaya başlar. Oluşan köpük orjinal filmin 50 katından daha fazla kalınlaşa-

rak karbon tabakasının izolasyonunu sağlar (Wilkinson, 1979). Bunlara bir örnek olarak tipik bir formülasyon (Nicholas, 1973 a);

% 13 üre formaldehit kondensasyon ürünü

% 5 Fosfor penta oksit ve NH_3'den meydana gelen suda çözünmez reaksiyon ürünü

% 23 Mısır nişastası

% 3 Aril sülfonamidler

% 2 Yün tabakası

% 4 Titanyum oksit

% 50 Su

2- Non-intumescent kaplayıcılar: Bu tip maddelerin en tanınmış olanları ısıtıldığında yanma olayı ile reaksiyona girerek ağaç malzemeyi örter (Wilkinson, 1979). Bu tip kaplayıcılar klorlanmış kauçuk veya klorlanmış izobutilen polimerinden oluşmaktadır.(Nicholas,1973a Diğer tip kaplayıcılar ısıtıldığında eriyerek koruyucu bir camsı film oluşturan silikatlar veya boratlara dayanmaktadır (Wilkinson, 1979; Hafızoğlu). Ayrıca günümüzde yıkanma direncini artırmak için sadece suda çözünmeyen alternatif organik bileşikler uygulanmaktadır Yangın önleyiciler olarak etkinlikleri özellikle antimon oksit gibi katalizörlerle birleştirildiğinde oldukça artmakla beraber genellikle kloronaftalenler ve klorlu parafinler gibi halojenli bileşiklerin yüksek dozları kullanılarak yangın önleyiciler hazırlanmaktadır. Hatta Bromophenoller de kullanılmaktadır (Richardson, 1978).

2. TÜRKİYE'DE EMPRENYE MADDELERİ ÜRETİMİ

Yurdumuzda emprenye konusuna gereken önemin verilmeyişi ve bununla ilgili olarak yeterli düzeyde emprenye tesisinin bulunmayışından dolayı gerek emprenyeli ağaç malzeme kullanımı gerekse emprenye maddesi ve emprenyeli ağaç malzeme üreten emprenye sektörünün gelişmiş ülkelerle kıyaslandığında oldukça geri düzeyde bulunduğu görülmektedir. İlk emprenye fabrikası 1915'de Denizli-Kaklık'ta, ikincisi de 1931'de İzmit-Derince'de kurulmuştur. Bundan daha sonra uzunca bir süre bu alanda yeni bir emprenye tesisi kuruluşu görülmemektedir. 1956'da yine bir devlet kuruluşu Bolu'da tesis edilmiştir. İlk iki fabrika emprenye maddesi olarak kreozotu kullanırken üçüncüsü suda çözünen emprenye maddelerini kullanmıştır. 1964'den itibaren günümüze kadar 16 yeni fabrika daha kurulmuştur (Tablo 26). Tablodan görüldüğü gibi son kurulan fabrikaların hepsi de özel sektöre aittir. Devletin bu konuda bir yatırımı olmamıştır.

1982'de Türkiye'de emprenye edilen ağaç malzemeler aşağıda verilmektedir (İlhan; Erdoğmuş, 1982).

	m^3	%
Tek direk	110.000	83
Demiryolu traversi	20.000	15
Diğer	2.000	2

Yukarıdaki rakamlardan görüldüğü gibi emprenye endüstrisi neredeyse tel direkleri ve demiryolu traverslerinin emprenyesi üzerine kurulmuştur. Yapılan görüşmelerde traverslerin tamamının kreozot ile ve tel direklerinin ise yarısından fazlası suda çözünen emprenye maddeleri ile emprenye edilmektedir.

Tablo 26.Türkiye'deki emprenye fabrikaları ve kullandıkları emprenye maddeleri (İlhan, 1985)

Yer	Teşebbüs	Kuruluş Tarihi	Emprenye yöntemi	Emprenye maddesi	Ağaç malzeme tipi	Kapasite m^3
1-Denizli-Kaklık	DDY	1915	B*	Kr*	Tr ve Dr*	20.000
2-İzmit-Derince	DDY	1931	B	Kr	Tr ve Dr	60.000
3-Bolu-Karacasu	ORÜS	1956	D	S	Dr ve Ke	15.000
4-Balıkesir	ERSAN	1968	D	S	Dr ve Ke	20.000
5-Bolu	RAMTAŞ	1969	D-B	S-Kr	Dr ve Ke	30.000
6-Denizli	OREM	1969	D	S	Dr ve diğer	30.000
7-Çanakkale-Ezine	RAMTAŞ	1973	D	S	Dr-Ke	10.000
8-Adana	TOKTAŞ	1975	D	S	Dr ve diğer	20.000
9-Afyon	EMTAŞ	1975	B	Kr	Tr ve Dr	40.000
10-Tokat-Zile	TELEKOM	1981	D	S	Dr	30.000
11-Burdur-Tefenni	RAMTAŞ	1983	D	S	Dr ve diğer	20.000
12-Sivas-Yıldızeli	RAMTAŞ	1983	D	S	Dr ve diğer	20.000
13-Bilecik-Bozüyük	EMSAN	1984	D	S	Dr ve diğer	15.000
14-Kütahya	?	1984	D	S	Dr ve diğer	15.000
15-Kütahya-Gediz	RAMTAŞ	1984	D	S	Dr ve diğer	15.000
16-Uşak-Banaz	OREM	1984	D	S	Dr ve diğer	15.000
17-Muğla-Yatağan	?	1984	D	S	Dr ve diğer	15.000
18-Adana-Ceyhan	RAMTAŞ	1984	B	Kr	Dr ve Tr	20.000
19-Denizli	OREM	1985	Vac-Vac	O	Yapı kerestesi	?

* B: Boş hücre yöntemi
D: Dolu hücre yöntemi

Kr: Kreozot
S : Suda çözünen emprenye maddeleri
O : Organik çözücülerde çözünen emprenye maddeleri

Tr: Travers
Dr: Direk
Ke: Kereste

Emprenye sanayi ile ilgili adresler

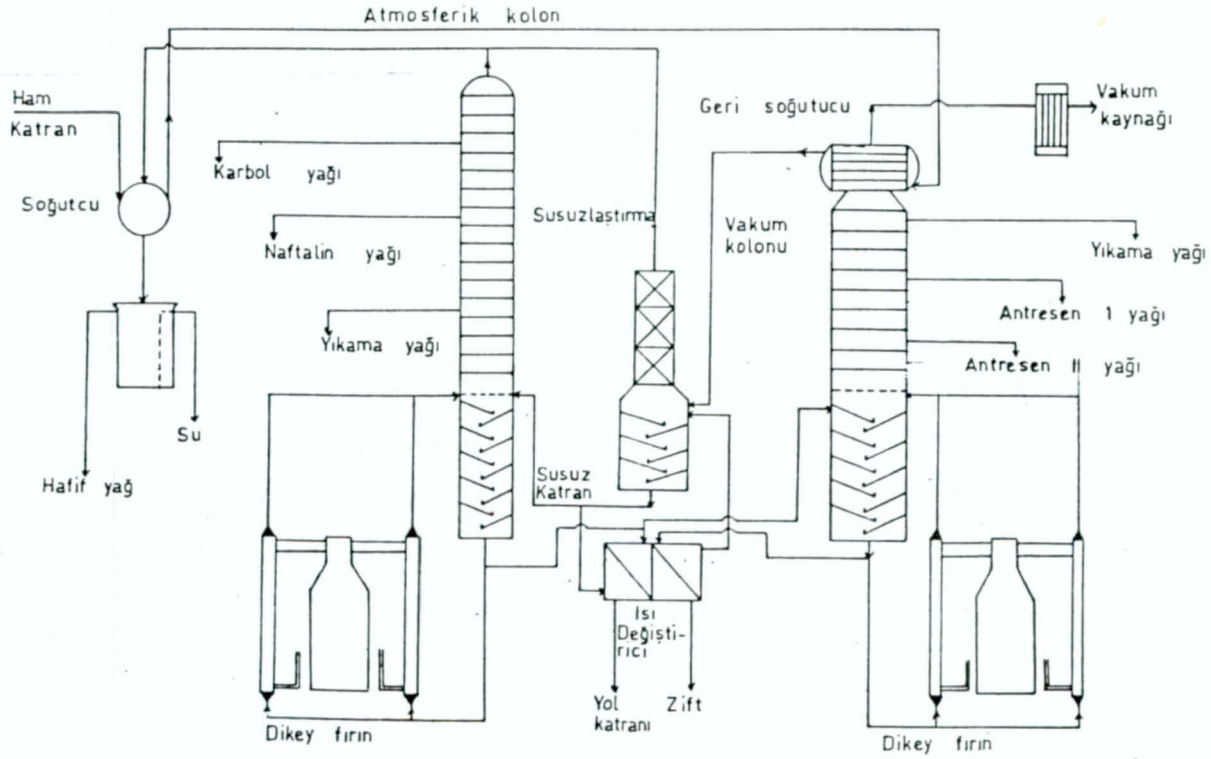
- EMSAN Emprenye San. ve Tic. A.Ş.
- RAMTAŞ Emprenye San. ve Tic. A.Ş.
  Valikonağı Cad. Yap. Kredi Vakıf İşhanı No:4
  Nişantaşı/İSTANBUL
- EMTAŞ Katran-Emprenye San. ve Tic. Lt.Şti.
  Bankalar Cad. No. 10/2
  AFYON
- ERSAN Emprenye San. ve Tic. A.Ş.
  Halaskargazi Cad. Yapı Han No:360 D.8
  Şişli/İSTANBUL
- OREM Orman Sanayi ve Tic. A.Ş.
  Yıldız Posta Cad. 30/23 Ayyıldız Apt.
  Gayrettepe/İSTANBUL
- TOKTAŞ Tarımsal ve Endüstriyel Ürünler Emprenye San. ve Tic. A.Ş.
  Ordu Cad. 126/1 Reşatbey mah.
  ADANA
- TELEKOM Enerji Haberleşme San. ve Tic. A.Ş.
  Barbaros Bul. Koç Apt. No:133/7
  Balmumcu-Beşiktaş/İSTANBUL

2.1 Kreozot

Ülkemizde katran yağları sınıfına giren emprenye maddelerinde sadece kreozot kullanılmakta olup bunun üretimi de, Karabük Demir Çelik İşletmesinde yapılmakta, kısmen de Afyon'da özel bir şirket (EMTAŞ Lt. Şti.) tarafından üretilmektedir. Ek tesislerle kreozot üretebilecek bir başka tesis de İskenderun Demir Çelik İşletmesidir. İskenderun Demir Çelik İşletmesi şu anda Kok Üretim tesislerinden elde ettiği katranı sadece elektrot zifti ve antrasen üretmek amacıyla kullanmakta diğer yan ürünler işletmede yakıt olarak kullanmaktadır. Gerek Karabük İşletmesinde gerekse İskenderun İşletmesinde kreozot üretimi Dr. OTTO yöntemine göre gerçekleştirilmektedir (Şekil 1)

Karabük Demir Çelik İşletmesinde Dr. OTTO yöntemine ilaveten DİDİER yöntemiyle de (Şekil 2) çalışacak bir katran destilasyon ünitesinin montaj çalışmaları yapılmaktadır.

Kreozotun elde edildiği ham katranın miktarı kok üretimini sağlayan kok bataryalarında işlenen maden kömürünün kalitesine bağlı olup pratik olarak 1 ton kömürden 33 kg ham katran elde edilmektedir.



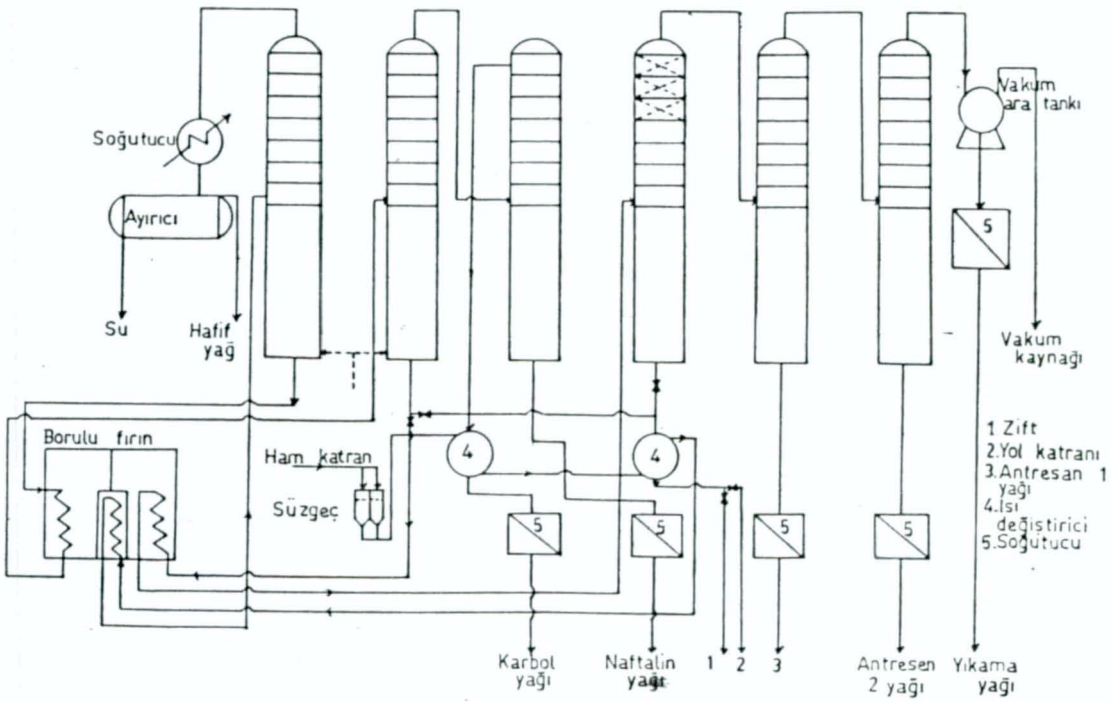
Şekil 1.Dr. OTTO yöntemiyle ham katran üretim şeması (Bozkurt, 1977).

Bu yöntemde, susuzlaştırma, amacıyla kullanılan flaş kolondan başka, biri atmosferik diğeri düşük basınç altında çalışan iki kolon bulunmaktadır.

Ham katran, süzgeçten geçtikten sonra alkali ile karıştırılarak bir ısıtıcı üzerinden susuzlaştırma kolonuna verilir. Bu kolonun altından alınan susuz ham katranın bir kısmı zift ısı değiştiricisinden geçirilerek kolona geri dönerken diğer kısmı 36 adet taş kapaklı tablaya sahip atmosferik fraksiyonlama kolonuna akar. Atmosferik

kolonun altından alınan koyu katranın yine bir kısmı dikey gaz yanmalı borulu ısıtıcı üzerinden devredilirken kalanı yol katranı olarak alınır veya zift üretimi için vakum kolonuna verilir. Atmosferik kolondan tepe ürünü olarak hafif yağ, yan akış olarak karbol yağı, naftalin yağı ve yıkama yağı alınır (Bozkurt, M., 1977).

Vakum kolonu 14 tablaya ve şaşırtma plakalarına sahiptir ve yaklaşık 150 mm Hg basınçta çalıştırılır. Bu kolonda da ısı takviyesi atmosfer kolonunda yapıldığı gibi olur.



Şekil 2. Didier yöntemiyle katran destilasyon şeması (Bozkurt, M., 1977).

Didier yöntemi bir diğer yöntem olan Koppers yönteminden çift flaş ve vakum uygulaması ile ayrılır (Şekil 2). Ham katran, ısı değiştiricilerde karbol yağı buharları ve artık ürünlerle ısıtıldıktan sonra borulu fırının artık ısı boru demetine gelir. Böylece sıcaklığı 140°C'ye yükseltilen ham katran susuzlaştırma kolonuna girer. Kolon tepesinden ayrılan amonyaklı su ve hafif yağ buharları yoğun-

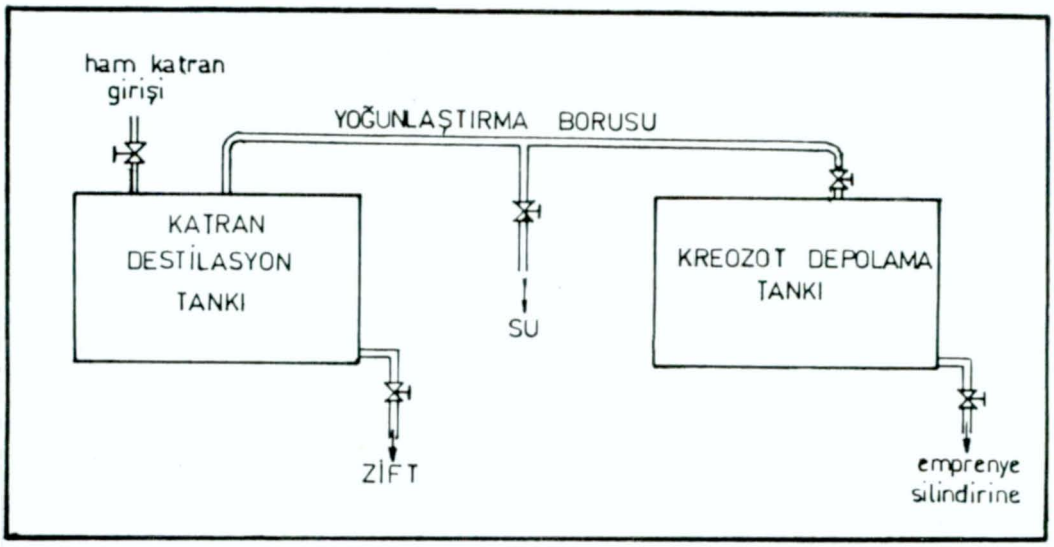
laştırıcıda yoğunlaştırıldıktan sonra ayırıcıda su ve hafif yağ ayrılır. Ayrılan hafif yağın bir kısmı aynı kolona reflüks olarak geri verilir. Susuzlaştırma kolonunun altından alınan susuz ham katran borulu fırında ısıtıldıktan sonra orta yağların uzaklaştırıldığı ikinci kolona yaklaşık 280-300°C sıcaklıkta girer. Bu kolondan ayrılan orta yağ buharları üçüncü bir kolona verilerek karbol yağı ve naftalin yağı fraksiyonlarına ayrılır. İkinci kolonun altından alınarak ağır katran (veya yol katranı) ya son ürün olarak alınır ya da zift üretimi için daha ileri işleme tabi tutulur. Zift üretiminde ikinci kolonun altından alınan ağır katran borulu fırında ikinci ana boru demetinden geçirilerek ziftin artık ürün olarak elde edileceği dördüncü kolona verilir. Vakumun da yardımıyla, bu kolonun tepesinde ayrılan yağ buharları önce antrasen yağının ayrıldığı beşinci kolona sonra da ağır yağın dip ürün, yıkama yağının tepe ürünü olarak ayrıldığı altıncı kolona geçerek fraksiyonlanır (Bozkurt, M., 1977).

Karabük Demir Çelik İşletmesinde yapılan ham katran aşağıdaki fraksiyonlara ayrılmaktadır (İleri, Ö. ve Karacaoğlu, A.İ.)

Bileşen	%	Ayrılma sıcaklığı °C
Hafif yağ	0.5-1	180
Karbol yağı	3	180-210
Naftalin yağı	10	210-240
Yıkama yağı	6	240-290
Antrasen yağı I	12	290-330
Antrasen yağı II	10	330-360
Zift		360

Kreozot üretimi; yıkama, antrasen I ve II ve karbol yağının karışımından oluşmaktadır. Bu karışım, dekanter denilen bir yerde dinlendirilerek tortusu ve suyu alınır. Kalan kısım ham katranın % 20-25'i olarak kreozot olarak değerlendirilir. Tortusu ve suyu alınan karışımın homojen olması için hava ile karıştırılma işlemi uygulanır.

Kreozot olarak değerlendirebilinecek RT-9 karışımı elde edilen kreozot miktarına eşit bulunmaktadır (İleri, Ö. ve Karacaoğlu, A.İ.). RT-9 yağı yıkama yağı, antrasen yağı I ve antrasen yağı II'nin karışımından oluşmakta ve fabrikada yakıt olarak da kullanılmaktadır. Ayrıca kreozot üretimi bir de Afyon'da bulunan bir özel şirket tarafından basit bir yöntemle üretilmektedir. Üretim sistemi Şekil 3'de gösterilmiştir. Üretim kesikli şekilde olmaktadır. Kreozot üretiminde kullanılan ham katran dış piyasadan alınmaktadır. Üretim ham katranın belirli bir miktarda ısıtma tankına konarak ısı farklılıklarından yararlanılarak olmaktadır. Katranın destilasyonunda 120°C'ye kadar olan ürünler su kabul edilerek dışarı atılmaktadır. 360°C'ye kadar olan ürünler ise kreozot olarak değerlendirilmekte ve geri kalan artıklar da elektrot zifti olarak soğutulduktan sonra piyasaya satılmaktadır.



Şekil 3. Basit bir katran destilasyon şeması.

2.1.1 Kreozot Üretim Kapasitesi

Şimdiye kadarki uygulamalarda özellikle en fazla kreozotu kullanan DDY'ye bağlı travers emprenye fabrikaları kullanılan kreozotun bir kısmını yurt dışından ithal etmekteydi. Yeni yapılan programlarda Karabük Demir Çeliş İşletmesinin üretiminin İzmit-Derince fabrikasının kullanımına yeteceği planlanmıştır.

Kreozot kullanan ve üreten diğer özel firmalar ise kullanım ve üretim kapasiteleri, emprenyeli malzemenin talebine göre değişmektedir. Karabük Demir Çelik İşletmesinin şu anda kreozot üretim kapasitesi yıllık 6000 ton civarındadır.

Daha ileride Didier yöntemiyle çalışacak fabrikanın montajının bitirilmesi, RT-9 yağının kreozot üretimine devredilmesiyle ülkemizde kreozot üretiminin 10 bin tona yükselme ihtimali bulunmaktadır. Bu şekilde bu tip ürünlerin de yurt dışından ithaline gerek kalmayacaktır. Hatta bu işletmelerin ek tesisler ile teçhiz edilmesi durumunda üretim miktarı daha da artacaktır.

2.1.2 Gereksinim ve Önemi

Bir emprenye maddesi olan kreozotu yurdumuzda sadece DDY ve PTT kullanmaktadır. Yapılan araştırmalarda yurdumuzda kreozotla emprenye edilmiş 250.000 adet tel direği halen serviste bulunmaktadır (Bezaz, G.). Buna karşın suda çözünen emprenye maddesiyle muamele edilmiş direklerin sayısı 1.750.000'dir. Alınan bilgilere göre, kreozotla emprenye edilen tel direklerinin ömürlerinin 35-40 yıl olmasına karşın tuzlarla emprenye edilenlerin ise 15-20 yıl ömre sahip olduğu, bunun da takviye yöntemleriyle ancak 25-30 yıla çıkarılabildiği bildirilmektedir. 1957 yılında tesis edilen kreozotlu direklerin halen serviste olduğu ve her yıl ortalama 600.000 adet yeni tel direğine ihtiyaç olduğu ifade edilmektedir (Yaklaşık 100.000 m^3). Bununla beraber DDY İşletmesi her yıl yaklaşık 45-50 bin m^3 travers kullanmaktadır. Traverslerin tamamı boş hücre yöntemiyle kreozotla emprenye edilmektedir.

TEK ise her yıl yaklaşık 100-150 bin adet tel direği (yaklaşık 13-25 bin m^3) kullanmaktadır. DDY tümüyle kreozotla emprenye edilmiş ağaç malzeme kullandığı halde PTT ve TEK kreozotlu ağaç malzemenin kullanılmasına son yıllarda fazla eğilim göstermemektedir. Halbuki bu iki kuruluşun tümüyle kreozotlu ağaç malzeme kullanması hem bir ağaç malzemenin daha uzun süre serviste kalması hem de emprenye işleminden belli bir süre sonra uygulanması zorunlu olan takviye yöntemlerine gerek göstermesi nedeniyle çok daha ekonomik olacaktır.

2.2 Organik Çözücülerde Çözünen Emprenye Maddeleri

Ülkemizde fazla kullanılmamakta olan bu grup emprenye maddeleri aktif bileşenleri yurt dışından ithal edilerek Türkiye'de üretilmektedir. Bu emprenye maddeleri şunlardır; Vacsol, İmmutol-B, Timbercare, İmmersol-WR ve Antiblu'(son ürün şeklinde ithal ediliyor) dur (HEMEL). Bunların üretim şekli belirli ölçeklerde karıştırılıp homojen hale getirildikten sonra ambalajlanmaktadır. Bu grup maddelerin üretim kapasitesi ülke ihtiyacını karşılayacak şekildedir. Bu maddeler toprak teması olan yerlerde ve su içinde kullanılan ağaç malzemenin emprenyesinde kullanılmamaktadır.

2.3 Suda Çözünen Emprenye Maddeleri

Kreozottan sonra ençok kullanılan emprenye maddeleri suda çözünen emprenye maddeleridir (Türkiye'de tuzlar olarak bilinmektedir). Bu grup emprenye maddeleri de genellikle tel direklerin, soğutma kulelerindeki ahşap kısımların, çit direklerinin ve yapı kerestesinin ve doğramaların emprenyesinde kullanılmaktadır. Bu gruptan Türkiye'de üretilen emprenye maddeleri şunlardır; Tanalith-C, Tanalith-CBC, Wolmanit-CB, Triolith-CB, Tanalith-U dur. Takviye yöntemleriyle uygulanan tuzlar ise ithal edilmektedir. Wolman bandajları da Almanya'dan sağlanmaktadır (Akın, O.)

Suda çözünen emprenye maddeleri üretiminde kullanılan bileşiklerin çoğu yurt dışından ithal edilmekte olup Türkiye'de üretilenler de vardır (Boraksdekahidrat, boraks pentahidrat, borik asit, bakır sülfat ve sodyum dikromat).

2.3.1 Bor Bileşikleri

Çeşitli kimyasal formlarda bulunan bu madde emprenye endüstrisi bakımından da önem arz etmektedir. Bor mineralleri zıt amaçlar için hem yangın önleyici hem de yakıt olarak kullanılabilinmekte, diğer taraftan hem gübre olarak hem de yabancı ot mücadelesi için kullanılmaktadır (İlhan, 1985). Türkiye'de bulunan bor mineralleri tablo 27'de gösterilmiştir.

Tablo 27. Ticari değeri olan bor mineralleri(MTA,1982)

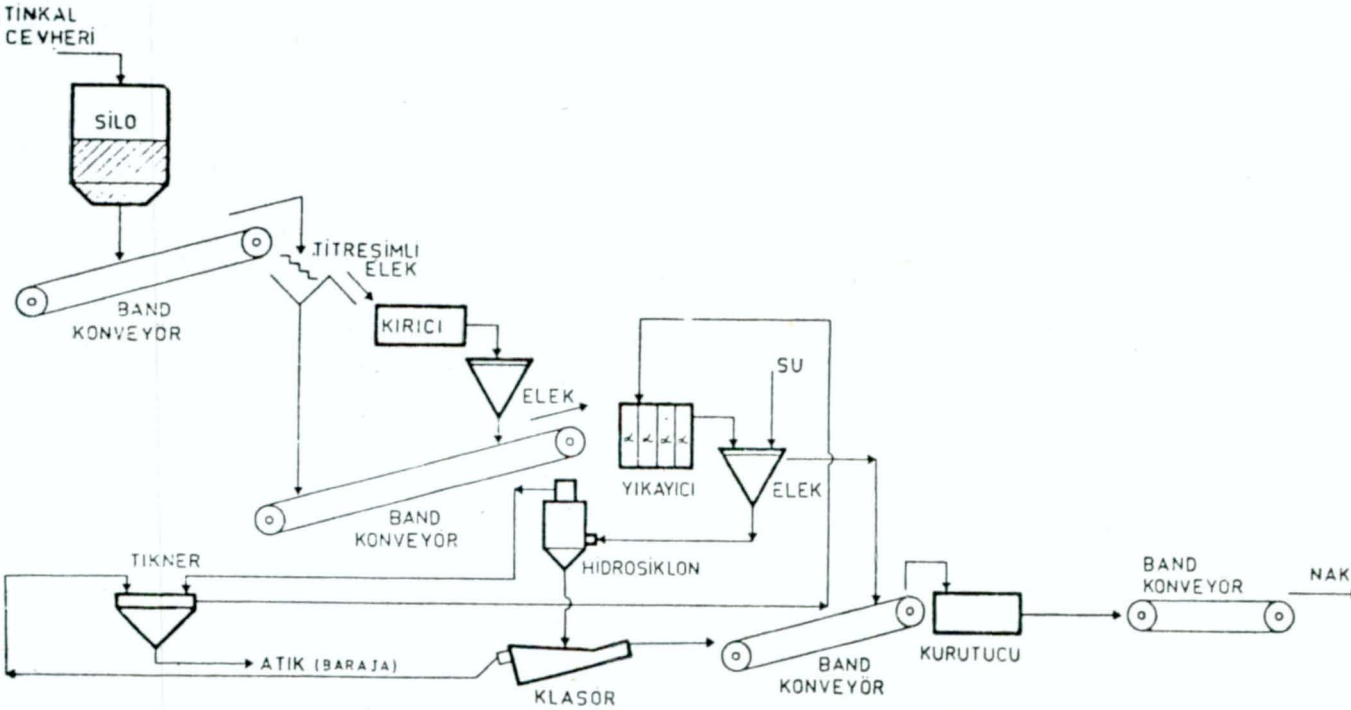
Adı	Formül	B %	B_2O_3 %
Boraks(Tinkal)	$Na_2B_4O_7.10H_2O$	11.4	36.5
Üleksit	$NaCaB_5O_9.8H_2O$	13.3	42.9
Kolemanit	$Ca_2B_6O_{11}.5H_2O$	15.7	50.8
Pandermit	$CaB_{10}O_{19}.7H_2O$	15.4	49.8

Türkiye'nin bilinen bor rezevleri 92,142,867 tonu görünür, 108,485,786 tonu muhtemel ve 465,250,590 tonu mümkün olmak üzere toplam 665,879,243 tondur. Emprenye sanayi açısından önemli bor mineral ürünleri; borik asit, boraks dekahidrat ($Na_2B_4O_7.10H_2O$) ve Boraks pentahidrat ($Na_2B_4O_7.5H_2O$)'dır. Dünyanın en zengin bor yatakları ülkemizde bulunmaktadır (DPT, 1977).

Bor madeni açık veya kapalı işletme halinde çalıştırılan bor yataklarından üretilen tüvenan cevher (topraktan çıkarıldığı gibi)

çoğunlukla gang (birlikte taşınan taşlar) ve impuriteler(safsızlıklar) ile karışık bulunur ve düşük oranlarda B_2O_3 (% 20-40) içerirler. Bu nedenle ocak işletmesi civarında zenginleştirilen ham cevher (% 44-50) bor rafinerilerine sevk edilmektedir. Bor bileşikleri, borun bir sodyum tuzu olan Tinkal ($Na_2B_4O_7.10H_2O$) ve bir kalsiyum tuzu olan Kolemanit ($Ca_2B_6O_{11}.5H_2O$) cevherinden üretilmektedir.

Cevher açık işletme sahasından taşınarak silolara doldurulur. Bundan sonra malzeme kırıcılarda kırılarak belirli ebatlarda küçültülür. Su ile muamele gördükten sonra kil parçacıklarından ayrılır ve boraks kristalleri serbest hale geçer. Serbest hale geçen kristaller halindeki cevher santrifüj kurutucularda kurutularak konsantre bir hale getirilir (Şekil 4). Bundan sonra son ürün yapılacak yerlere gönderilir veya pazarlanır (DPT, 1977).

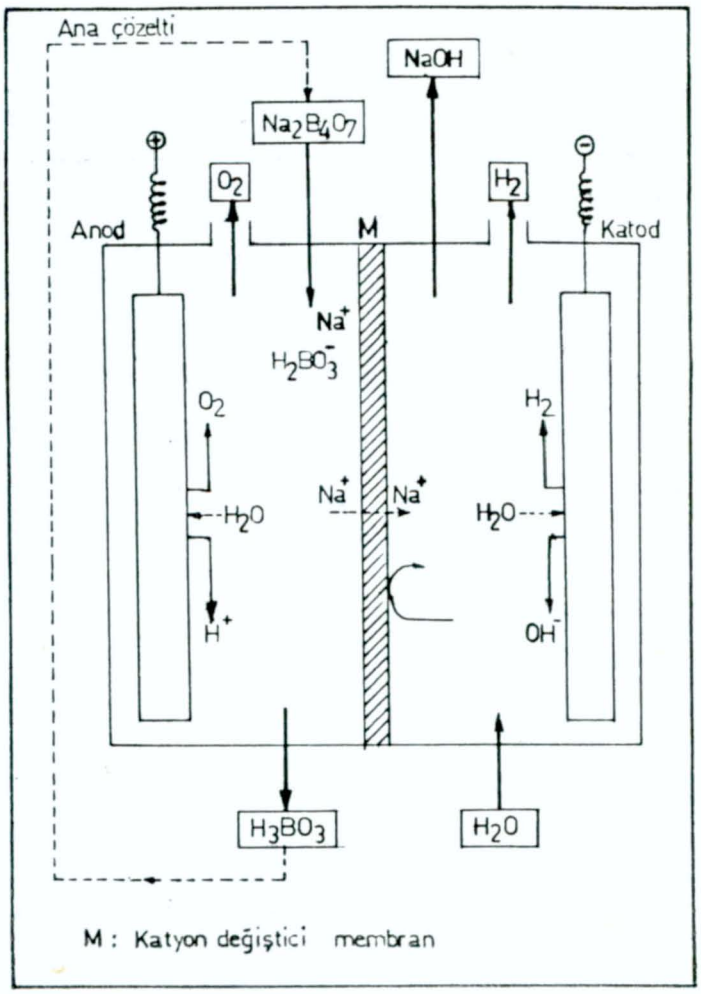


Şekil 4. Etibank Kırka Tinkal kansantratörünün akım şeması (İlhan)

2.3.1.1 Borik Asit Üretimi

Borik asit son yıllarda emprenye endüstrisinin önemli maddelerinden olmuştur. Çevre sağlığı yönünden önemli tehlikelerin olmaması ve özellikle tropik ülkelerde dahi Ambrosia türü böceklere etkili ve ucuz olması nedeniyle gelecekte bu maddeye daha çok yer verileceği görülmektedir. Ülkemiz bu yönden çok zengin bor rezervine sahip olması nedeniyle oldukça avantajlıdır (İlhan). Borik asit hem mantar ve böceklerin zararlarına karşı kullanılan emprenye maddelerinde hem de yangın önleyici emprenye maddeleri bileşiminde bulunmaktadır.

Borik asit Türkiye'de kolemanit'ten ($Ca_2B_6O_{11}.5H_2O$), A.B.D.'de ise Tinkal'den üretilmektedir. Türkiye'de Tinkal'den elektroliz yöntemiyle borik asit üretimi için Etibank ve TÜBİTAK ortaklaşa çalışmalar yapmaktadır (Şekil 5) (Okuyucu, 1985).



Şekil 5. Elektrolizle Tinkal'den borik asit üretimi (Okuyucu, 1985).

Bu yöntemde, hem NaOH hem de oksijen ve hidrojen gazı üretimi gerçekleştirilmektedir.

$$Na_2B_4O_7 + 8H_2O \longrightarrow 2NaOH + 4H_3BO_3 + H_2 + 1/2\ O_2$$

Ülkemizde şu anda esas borik asit üretimi Bandırma'da Boraks ve Asit Fabrikaları İşletmesinde şekil 6'da görülen akış şemasına göre gerçekleşmektedir (DPT, 1977).

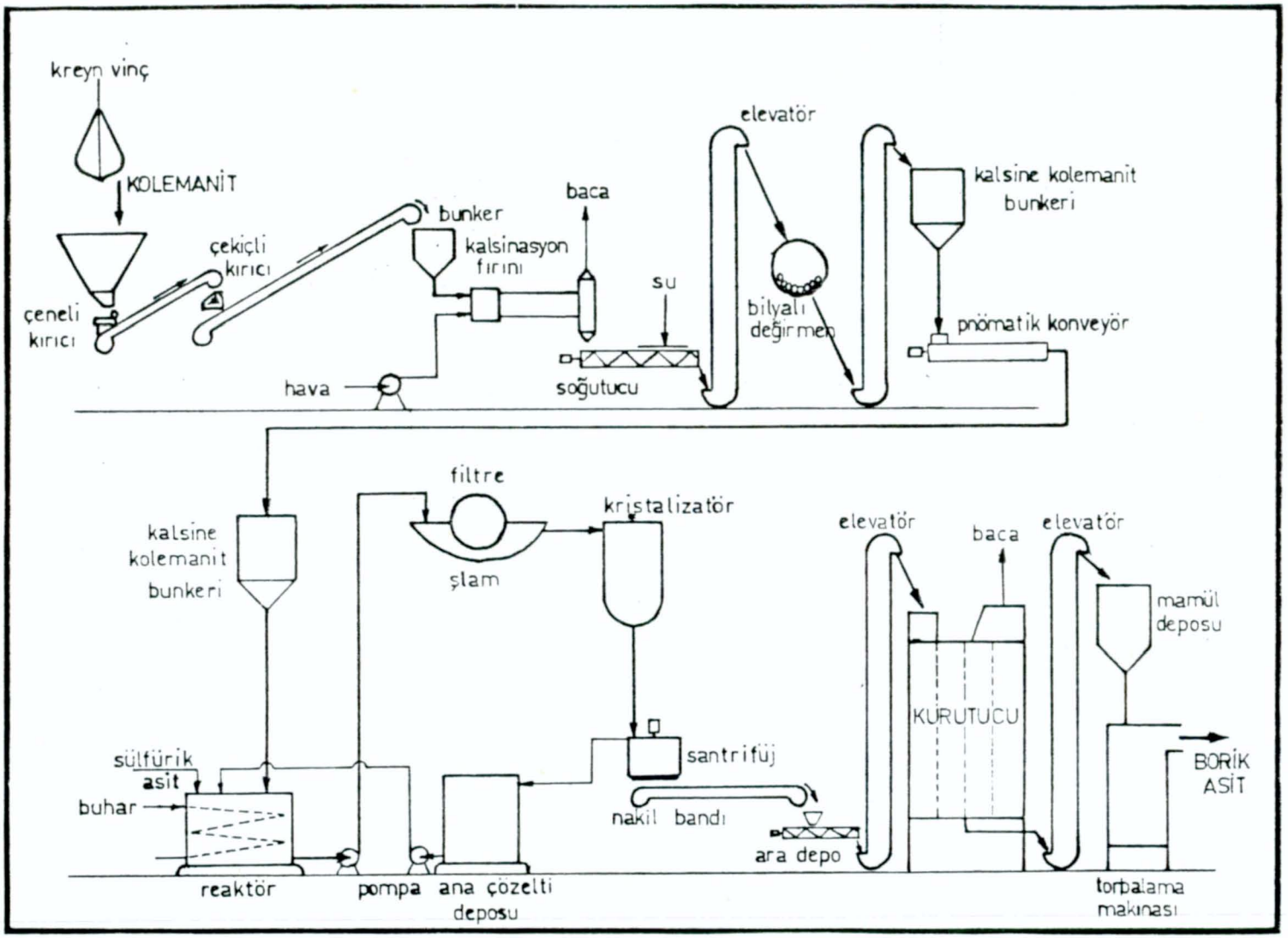
Borik asit triyajla (elle) seçilen tüvenan cevherinden kesikli yöntemle üretilmektedir. Cevher çeneli kırıcılarda 35-50 mm çapa kadar kırıldıktan sonra çekişli kırıcılarda 10 mm'ye kadar kırılarak kalsinasyon fırınında % 44 B_2O_3 içeren kalsine kolemanit elde edilir. Kalsine kolemanit reaktörlerde % 96 H_2SO_4 ile 100°C'de aşağıdaki reaksiyona girer.

$$Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O + 2H_2SO_4 + 6H_2O \longrightarrow 2(CaSO_4 \cdot 2H_2O) + 6H_3BO_3$$

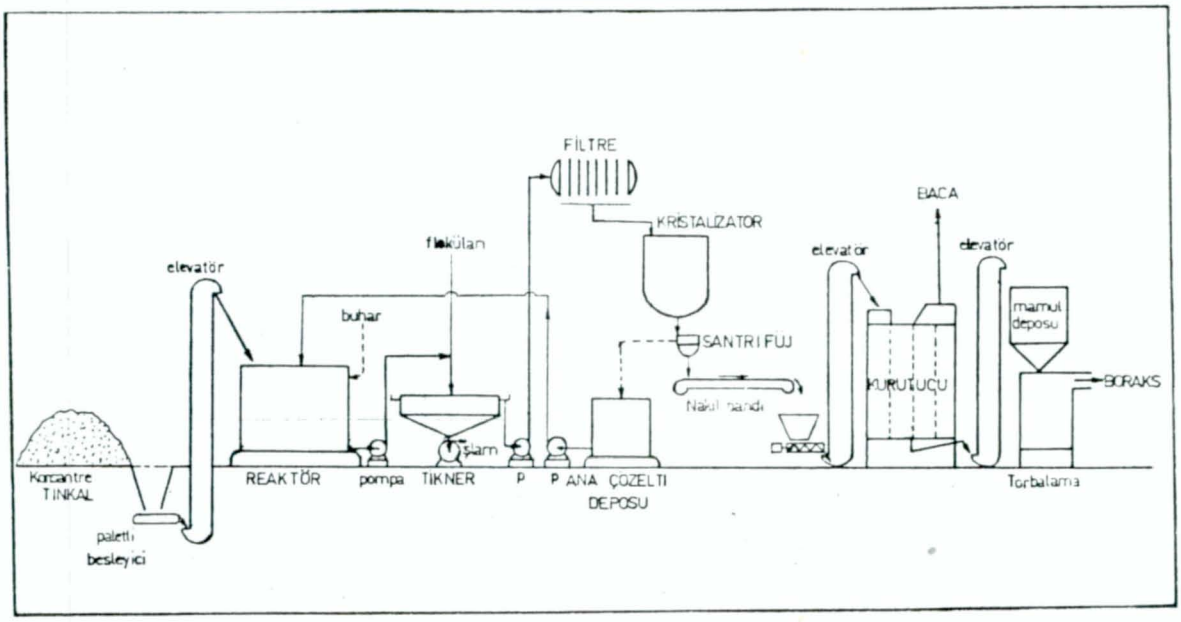
Reaksiyon sonucu oluşan jips ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) borik asitle birlikte çökelir. Çökelen jips basınçlı döner filtrelerde ve filtre preslerde süzülerek serpantinli kristalizatörlerde soğutularak borik asit kristallendirilerek santrifüjlere verilir. Santrifüjden çıkan ve % 3 nem içeren kristaller kurutularak torbalanır.

2.3.1.2 Boraks Dekahidrat, Pentahidrat ve Susuz Boraks Üretimi

Türkiye'de bu maddeler Tinkal'den üretilmektedir. Tinkal konsantresi (DPT, 1977) tanklarda 95°C'de suyla çözündürüldükten sonra flokülan ilavesiyle çözünmeyenler çöktürülür. Berrak sıvı, su ile soğutulan kristalizatörlerde kristal hale getirildikten sonra boraks dekahidrat ($Na_2B_4O_7 \cdot 10\ H_2O$) kristalleri santrifüjlerde ayrılıp kurutularak torbalanır (Şekil 7). Bir de bu üç maddenin entegre üretimi yapılmaktadır (Şekil 8).



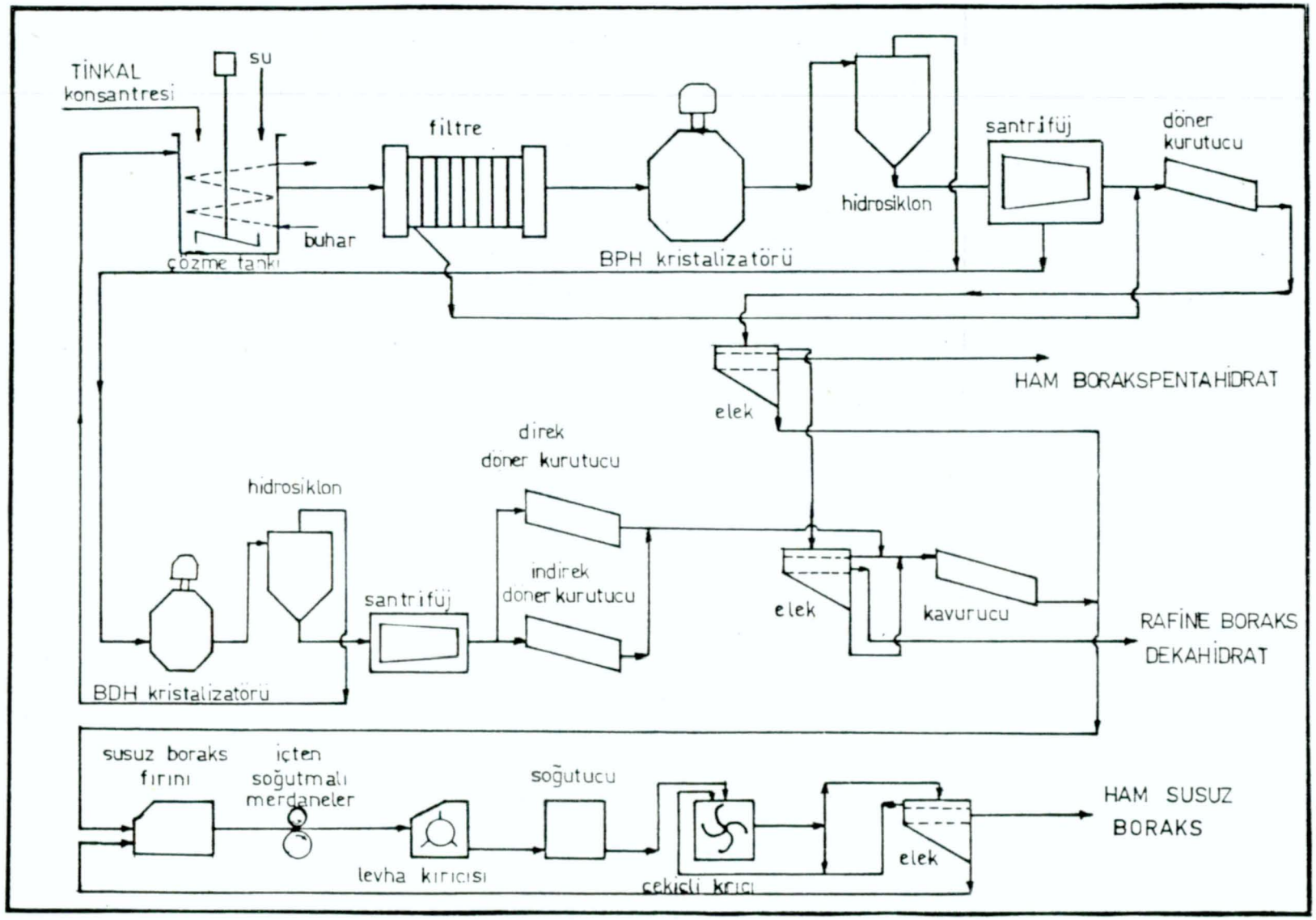
Şekil 6. Kolemanit'ten borik asit üretimi (DPT, 1977)



Şekil 7. Boraks dekahidrat üretimi (DPT, 1977).

Tinkal konsantresi buharla ısıtılan karıştırıcılı çözme tankında 98°C sıcaklıkta suyla karıştırılarak çözülür. Basınçlı filtrelerden süzüldükten sonra besleme tankında depolanır. Besleme tankından alınan çözelti 66°C'da vakumlu penta kristalizatörüne gönderilerek $Na_2B_4O_7.5H_2O$ (Boraks pentahidrat) kristalleri elde edilir. Kristaller hidrosiklon ve santrifüjde çözeltiden ayrılarak % 95 lik boraks pentahidrat elde edilir. Hidrosiklon ve santrifüjde kristallerden ayrılan çözeltideki boraks dekahidrat kristallerini elde etmek için 46°C'da çalışan deka kristalizatörüne gönderilir. Bu kristalizatörden alınan kristaller de aynı şekilde çözeltiden ayrılır ve bundan sonra pentahidrat ve dekahidrat kristalleri kurutma ve ergitme bölümüne gönderilir.

Boraks dekahidrat kristallerinden bir kısmı önce döner kurutucularda kurutulduktan sonra bir kısmı elekten geçirilerek istenen tane kristaller mamul rafine boraks dekahidrat olarak depolanır. Elek üstü, elek altı ve geri kalanla birlikte ikinci döner kurutucuda



Şekil 8. Bor türevlerinin üretim akışı (DPT, 1977)

kurutulan dekahidrat kristalleri ikinci döner kurutucuda kalsine edilerek 2.5 mol su içeren boraks elde edilir. Kalsine edilmiş boraks ham boraks pentahidratın elek üstü ve elek altıyla beraber ham susuz boraks elde etmek için suyu alınmak üzere ham boraks fırınına gönderilir.

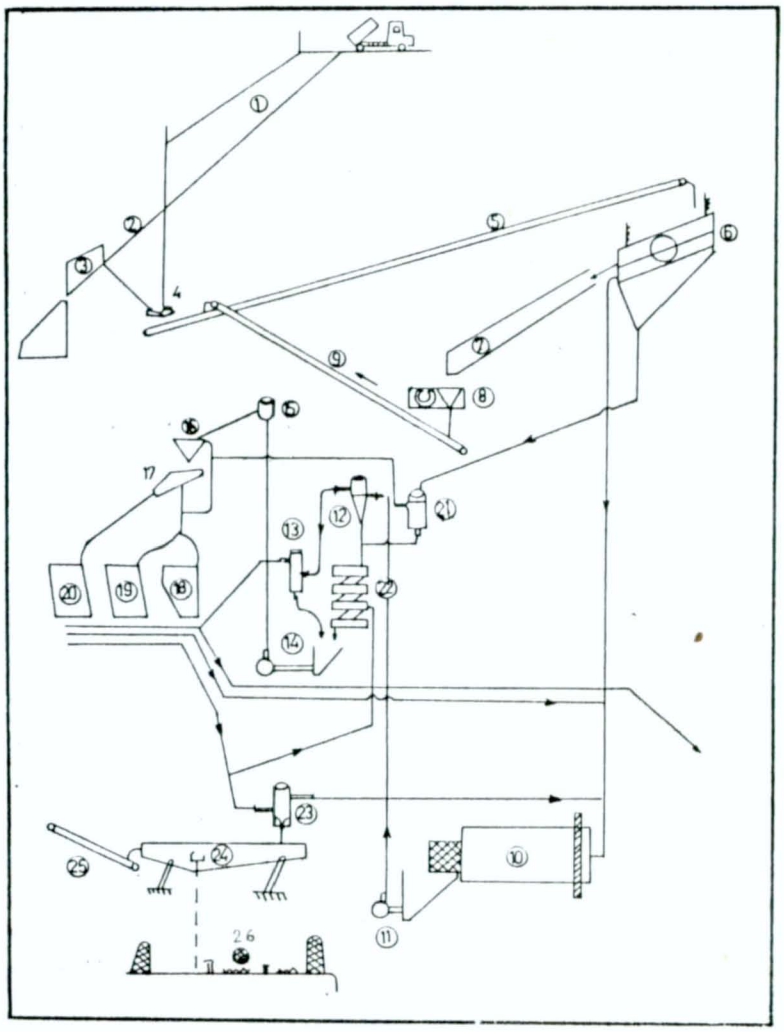
Pentahidrat kristalizatöründe elde edilen pentahidrat kristallerine suda çözünmeyenler ilave edilerek döner kurutucuda kurutulduktan sonra elenir. Elek altı ve üstü 2.5 mol su ihtiva eden boraksla beraber ham susuz boraks elde edilmesi için ham boraks fırınına gönderilir. Fırından ergimiş olarak çıkan boraks, soğutmalı merdanelerde soğutularak levha haline geldikten sonra kırılarak elekten geçirilir ve depoya gönderilir (DPT, 1977).

2.3.2 Krom Bileşiklerinin Üretimi

Ülkemizde krom cevheri bol miktarda bulunmaktadır. Türkiye kromit rezervleri görünür, muhtemel ve mümkün toplam 32,161.000 tondur. Genellikle bütün krom bileşikleri kromitten üretilmektedir. Kromit'in ($FeO.Cr_2O_3$) hazırlanması (şekil 9) ve tüketim alanları şekil 10'da gösterilmiştir. Kromit esas olarak **refrakter** sanayinde kullanılmakla beraber kimya endüstrisinin çeşitli kollarında da kullanılmaktadır (Kromer ve Karayazıcı, 1979). Endüstrinin esas ürünü sodyum dikromat ($Na_2Cr_2O_7$) dır. Diğer krom bileşikleri bundan üretilmektedir. Ülkelere göre değişmekle beraber dünyada krom tüketiminin yaklaşık 1/6'sı bugün teknikte çok kullanılan (Şekil 11) kimyasal bileşiklerinin üretiminde kullanılmaktadır.

2.3.2.1 Altı Değerlikli Krom Bileşiklerinin Üretimi

Altı değerlikli krom bileşikleri **hipotetik kromik asitten** (H_2CrO_4) üretilmektedir. Teknik bakımdan en önemli krom bileşiği, krom cevherinin 1050°-1100°C gibi yüksek sıcaklıklarda alkalilerle işlem görmesinden elde edilen sodyum dikromat ($Na_2Cr_2O_7$) dır.



Şekil 9. Türk Maadin Şirketi Göcek krom konsatratörü akım şeması (Kromer ve Karayazıcı, 1979).

Pratikte kromık asit olarak bilinen krom trioksit (CrO_3), $Na_2Cr_2O_7$'ın H_2SO_4 ile muamelesinden üretilmektedir. Amonyum dikromat ($(NH_4)_2Cr_2O_7$) NH_4Cl'den elde edilirken aynı şekilde potasyum dikromat da potasyum klorürden elde edilmektedir. Bunlar aşağıdaki gibi formüle edilebilir(Kromer ve Karayazıcı, 1979).

$$Na_2Cr_2O_7 \cdot 2\ H_2O + 2\ H_2SO_4 \longrightarrow 2CrO_3 + 2\ NaHSO_4 + 3\ H_2O$$

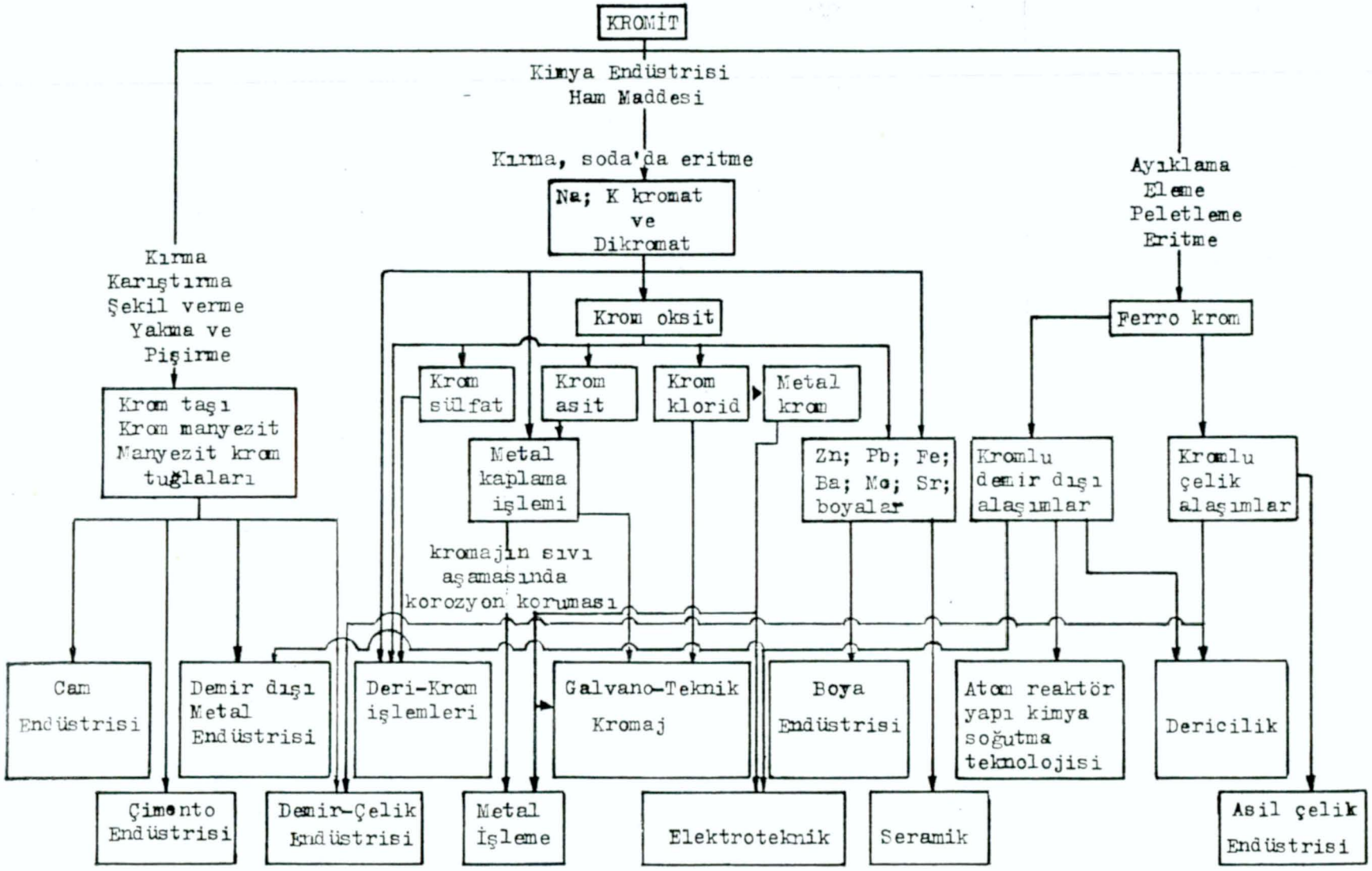
Kromik asit

$$2\ KCl + Na_2Cr_2O_7 \cdot 2\ H_2O \longrightarrow K_2Cr_2O_7 + 2\ NaCl + 2\ H_2O$$

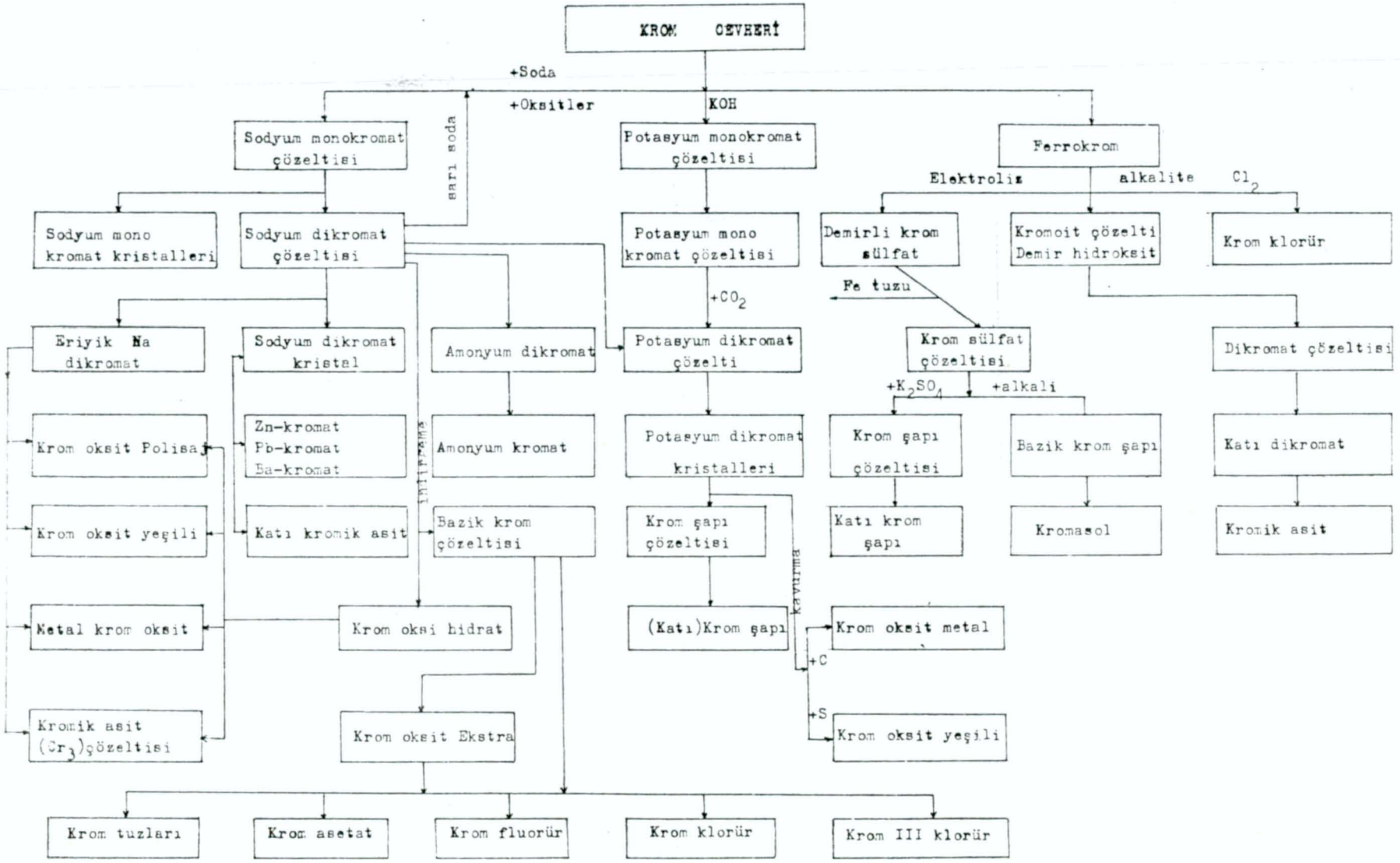
Potasyum dikromat

$$2\ NH_4Cl + Na_2Cr_2O_7 \cdot 2\ H_2O \longrightarrow (NH_4)_2Cr_2O_7 + 2NaCl + 2\ H_2O$$

Amonyum dikromat



Şekil 10. Kromit hazırlama ve tüketim alanları şeması(Kromer ve Karayazıcı,1979)

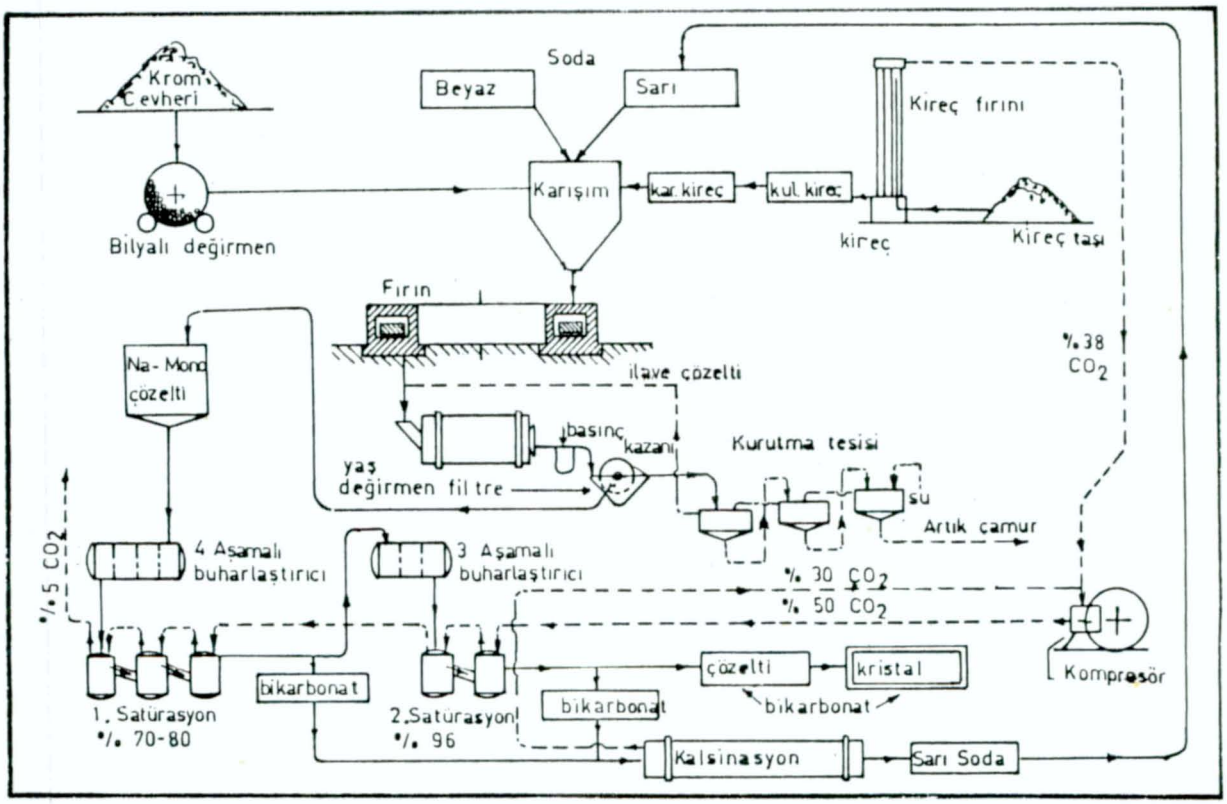


Şekil 11. Krom bileşikleri akım şeması (Kromer ve Karayazıcı, 1979)

Potasyum dikromat elde etmenin bir diğer yolu da kromitin 400°C-500°C'de potasyum hidroksit (KOH) ile doğrudan doğruya muamele edilmesidir.

2.3.2.1.1 Yüksek Isıda Na_2CrO_4 ve $Na_2Cr_2O_7$ Üretimi

Sodyum dikromat sülfürik asit ile sodyum kromat'ın reaksiyonu ile elde edilir. Sodyum kromat ise kromit cevheri, kireç ve soda tuzları karışımının yüksek ısıda kalsine edilmesiyle üretilmektedir. Yüksek ısı üretim şeması Şekil 12'de görülmektedir (Kramer ve Karayazıcı, 1979).

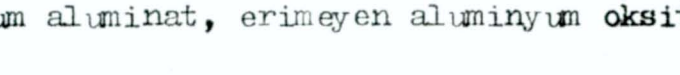


Şekil 12. Yüksek ısıda dikromat üretim şeması(Winnacker,1970)

Kromit, değirmende çok ince toz haline getirildikten sonra soda tuzunun en az % 90'ı, değişen miktarda kireç ve filtre artıkları ile karıştırılarak döner bir karıştırıcıya konur ve 1050-1100°C sıcaklıkta döner bir fırında kalsine edilir. 4 saat bekledikten sonra liç tanklarına veya tiknerlere gönderilir. Burada sıcak suda

erir ve konsantre olur. Liç edilen artık döner kurutucularda kurutulduktan sonra ana likör (filtredeki) liç tankına gönderilir.

Liç tankından gelen akıntı da süzülerek hidrolize edici tanklara gönderilir. Burada $Na_2Cr_2O_7$ çözeltisinin ağır ağır ilave edilmesi ile sodyum aluminat, erimeyen aluminyum oksit olarak hidrolize edilir.

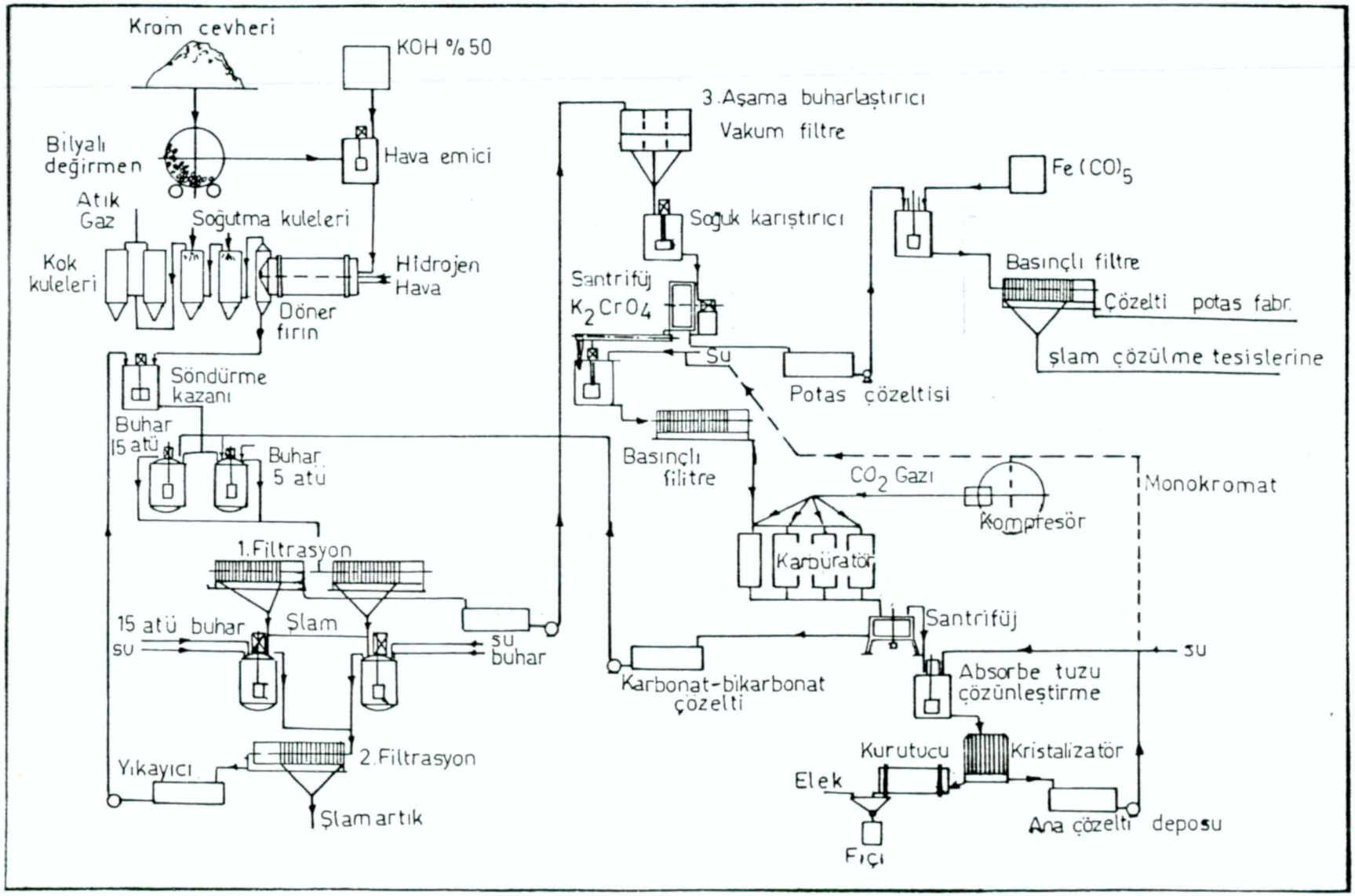


$$2NaAlO_2 + 2H_2O \longrightarrow Al_2O_3 \cdot H_2O + 2NaOH$$

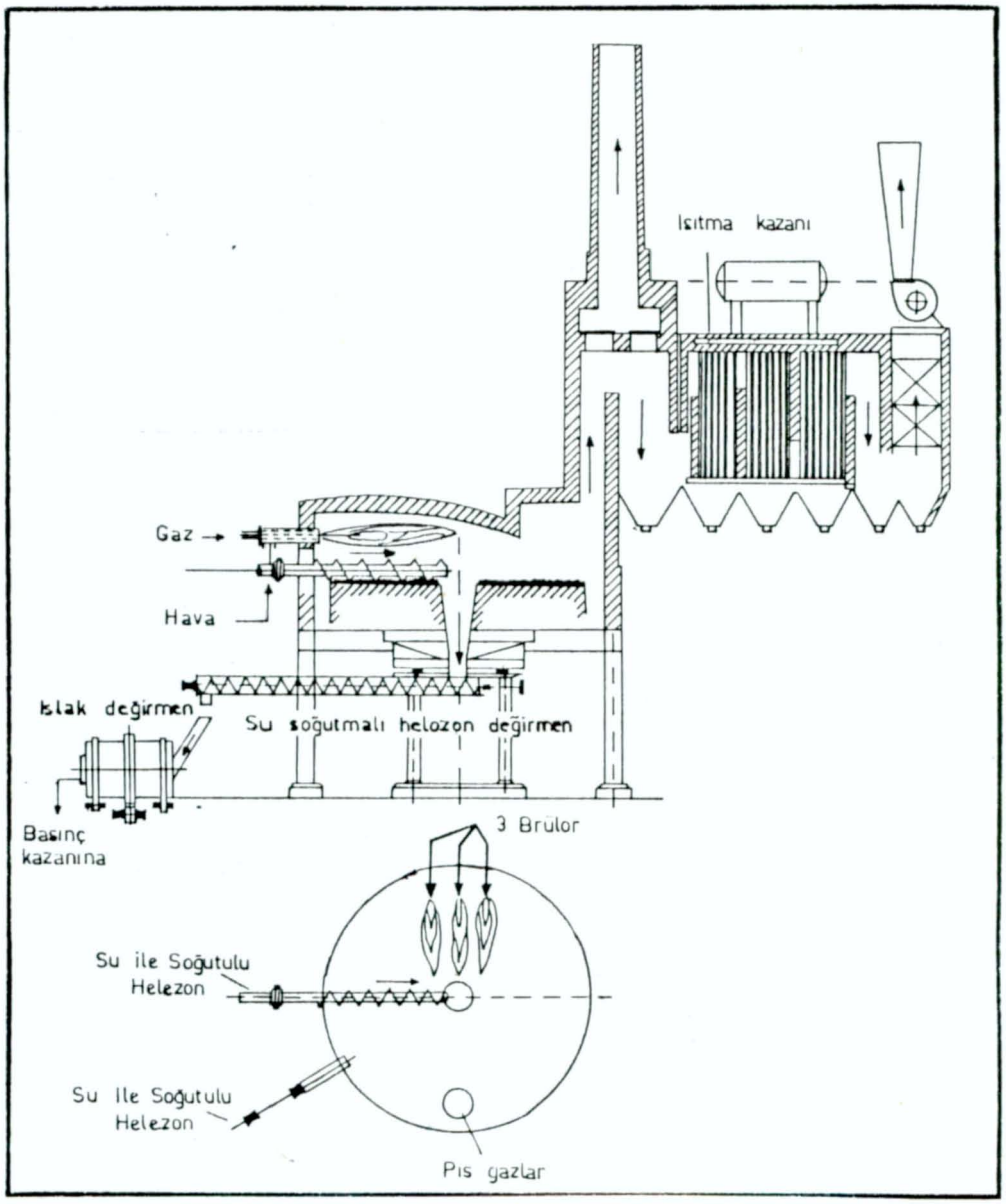
$$2NaOH + Na_2Cr_2O_7 \longrightarrow 2Na_2CrO_4H_2O$$

Sodyum kromat üretimi için tanklardaki likör çelik buharlaştırıcılarda konsantre edildikten sonra bir kristalizatöre konur ve sodyum kromat oluşur.

Sodyum dikromat üretimi için sodyum kromat çözeltisi depolama tankından alınarak asit karıştırıcıya gönderilerek pH'sı 8.04'den 4.7'ye düşünceye kadar sülfürik asit (H_2SO_4) ilave edilir. Çözeltinin pH'sı 4.7'ye düştüğünde kromat dikromata dönüşürken yan ürün olarak sodyum sülfat (Na_2SO_4) oluşur. Na_2SO_4 kaynayan çözeltiden susuz sodyum sülfat halinde kristalize olur. Kristaller filtreyle atılırken filtre edilen çözelti de üç kademeli buharlaştırıcılara gönderilerek geriye kalan sülfatın kristalize olması sağlanır. Sıcak ve doymuş dikromat çözeltisi (özgül ağırlık 1.7) suyla soğutulan kristalizatörlere verilir. Burada 20°C'de $Na_2Cr_2O_7$'ın ortalama % 70'i kristalize edilerek santrifüjle uzaklaştırılır. Ana çözelti buharlaştırıcılara geri gönderilir ve kurutulduktan sonra sodyum dikromat dihidrat ($Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$)'ın kırmızı kristalleri ambalajlamaya gönderilir. Gerek sodyum kromat ve gerekse sodyum dikromat yeniden kristalize edilerek sudan arıtılabilmektedir. Bilgi olması açısından düşük ısıda kromat ve dikromat'ın üretim şeması şekil 13'de verilmiştir.



Şekil 13. Alçak ısı altında dikromat üretim şeması (Winnacker, 1970)

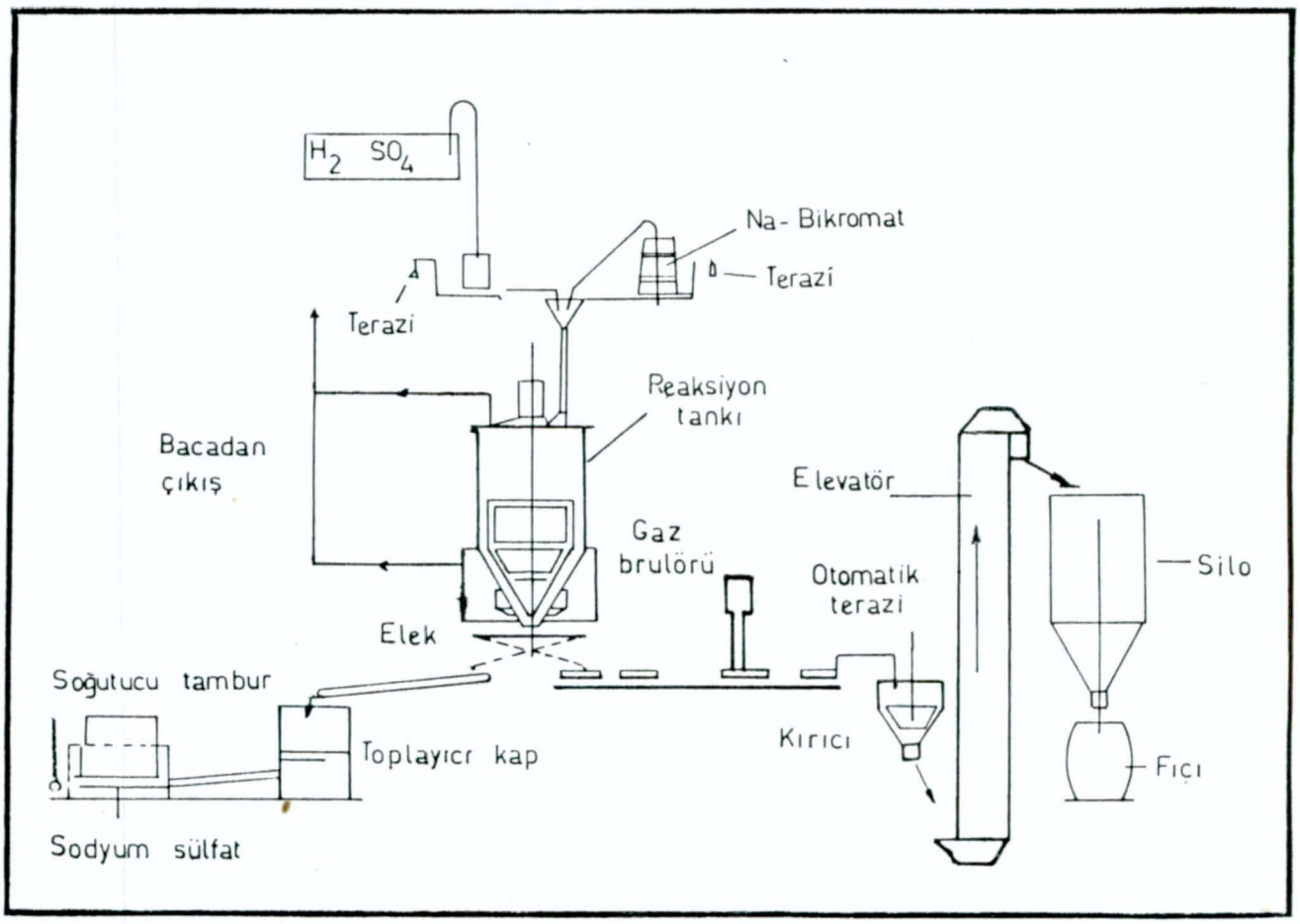


Şekil 14.Döner tablalı kalsinasyon fırını tesisi(Winnacker, 1970)

2.3.2.1.2 Kromik Asit Üretimi

Bugün kromik asit üretimi için yalnız sodyum dikromat ile konsantre sülfürik asit kullanılır. Reaksiyon yaş yada kuru yönteme göre yürütülebilmektedir. Chemische Fabrik Griesheim-Elektron firması tarafından geliştirilen bu yöntemde prensip olarak sodyum dikromat karıştırılarak üretilir. Bu sırada önceleri sodyum dikromatın

kristal suyu, sonra da H_2SO_4'ün kalan suyu buharlaşır. Dikromat içinde bulunan NaCl'den oluşan klor gazı su buharı ile birlikte uçar. Suyun buharlaşmasından sonra 170°C'de sodyum disülfat, 198°C'de de kromik asit ergir. Ergimiş kromik asidin yoğunluğu fazla olduğundan diğer sıvılardan temiz bir şekilde ayrılabilir. Disülfat 3 ve 6 değerlikli krom bileşikleri nedeniyle kirlendiğinden ya atılır yada iyice temizlenir. Buna ait bir tesis şeması şekil 15'de görülmektedir.



Şekil 15.Kromik asit üretim tesisinin şeması (Kromer, Karayazıcı, 1979).

Sulu yöntemde (Farben Fabrik Bayer Yöntemi), çıkış noktası sodyum dikromat çözeltisidir (Örneğin litrede 1300-1700 gr

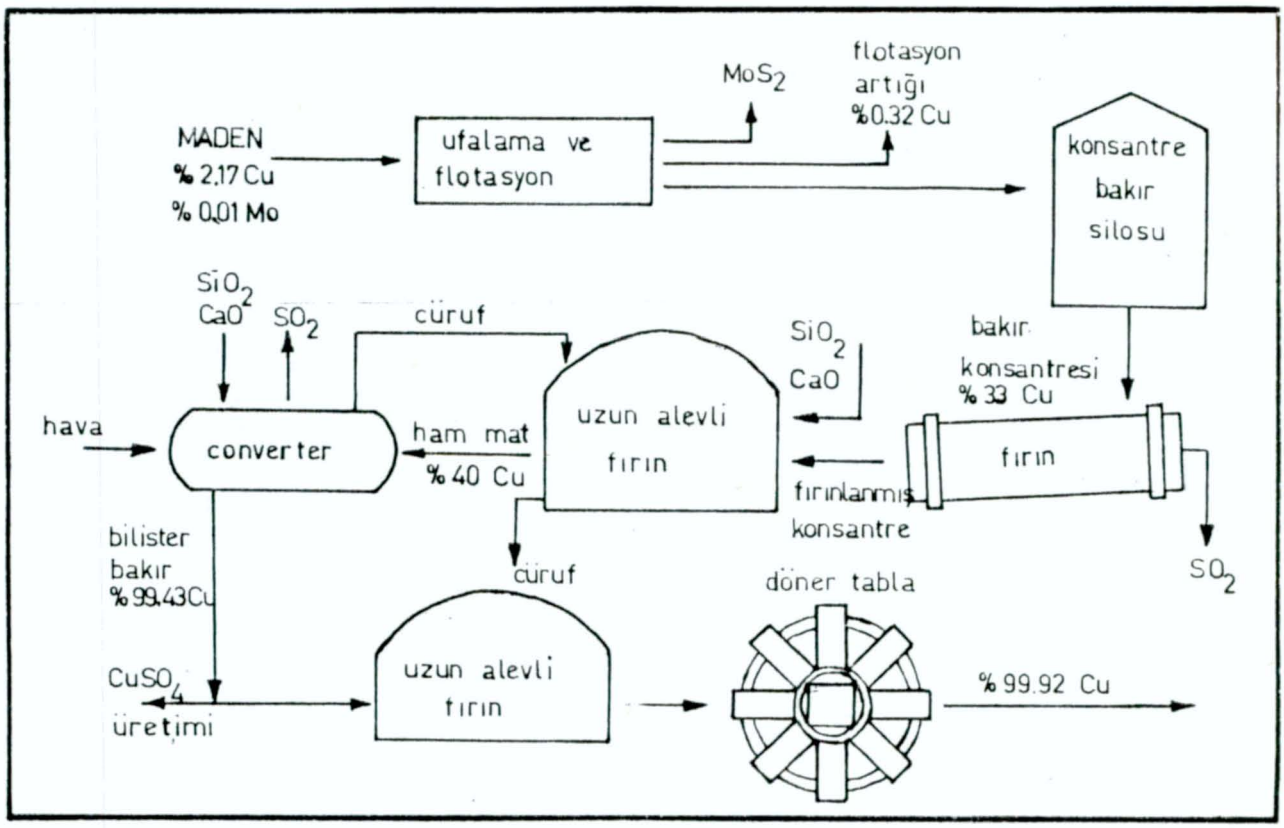
$Na_2Cr_2O_7.2H_2O$). 60-100°C'lik bir ortamda buna bol miktarda % 96'lık sülfürik asit ilave edilir. Diamond Alkali Coup. firması fazla miktardaki H_2SO_4'ü nötralize etmek için ham kristalleri doymuş dikromat çözeltisi ile yıkayarak yada ham kristallere $Na_2Cr_2O_7.2H_2O$ ilave ederek iyi sonuçlar almıştır. Her iki işlemden de elde edilen teknik ürün yeniden kristalleştirme yoluyla temizlenip saflaştırılabilir. Kromik asit sodyum dikromat'tan elde edildiği için genellikle sodyum dikromat üreticileri tarafından üretilir.

2.3.3 Bakır Bileşikleri

Bakır, bitki ve hayvan metabolizmasında temel bir maddedir ve bakır bileşiklerinin eseri miktarları yaşayan organizmaların uygun yaşamasında uygulanabilir olmaktadır (Kuznetsov, 1969). Bununla beraber ihtiyacın üzerindeki bakır, bitki ve hayvanlara karşı zehirleyicidir ve bakır fungisitlerinin dozajı dikkatli bir şekilde kontrol edilmelidir. Bakır, mantarlar, tek hücreli hayvan ve deniz yosunları için nisbeten yüksek derecede zehirlidir fakat güvenilir bir baktarisit değildir. Bakır sülfat yaklaşık 100 yıldır fungisidal değeri nedeniyle kabul edilmiştir. Bakır herhangi bir formda fungisidal özelliğe sahiptir ve genelde herhangi bir bakır bileşiği bu amaçla kullanılabilinir, fakat bazı bileşikleri daha fazla yada daha az etkilidir (Winter, Montesinos ve Singley, 1968).

Bakırın ana materyalleri, bakır cevherleri, bakırlı diğer metal cevherleri ve artık metallerdir. Bir çok bakır cevheri, bunlar sülfat ve nadiren oksitler gibi, % 2'den daha az bakır ihtiva ederler. Bu mineraller; kalkosin (Cu_2S), kovelin (CuS), kalkopirit ($CuFeS_2$), bornit (Cu_5FeS_4), enargit ($Cu_3As_5S_4$), malakit ($CuCO_3$). $Cu(OH)_2$, azurit $2CuCO_3.Cu(OH)_2$, atacamit ($CuCl_2.3\ Cu(OH)_2$), brochantit ($Cu(OH)_6SO_4$), antlerit ($Cu_3(OH)_4SO_4$), chalcanthit ($CuSO_4.5H_2O$) dir (MTA, 1976) (Kuznetsov, 1969; Henglein, 1969). Oksitler, hidroksitler ve karbonatlar bakır bileşiklerinin hazırlanmasında kullanılabilirlerdir.

Sülfat cevherleri, pratik olarak flotasyon ile % 34 Cu içeren konsantre halinde zenginleştirilir (Şekil 16).



Şekil 16.Sülfidik cevherlerin zenginleştirilmesi (Henglein, 1969)

Oksit cevherleri ilk önce $CuSO_4$ elde etmek için seyreltik H_2SO_4'de çözündürülür, sonra sülfidik konsantreler kuru metodla işleme tabi tutulur.

Bakır, ekseriyetle elde etme yöntemini belirleyen kükürte karşı büyük eğilim gösterir. Fırınlamada, FeS_2 Cu_2S den daha ziyade kükürt açığa çıkarır ve oluşan Fe_2O_3, SiO_2 ile bir cüruf haline dönüşür.

Fırınlanan konsantre genellikle raflı ocaklara taşınır.Bakır matı uzun alevli ocaklarda üretilir ve ondan sonra horizantal çeviricilerde bakıra ergitilir. Üretilen SO_2 genellikle H_2SO_4'e çevrilir.

Üretilen blister yada siyah bakır, taze ağaç direklerle ergimiş halde karıştırılarak rafine edilir ve oluşan gazlar ergimiş metalden SO_2 çıkarmaya yardım eder. Sonra bu bakır elektroliz amacıyla anot olarak dökülür.

Ayrıca bakır cevheri sülfat fırınlamasında $CuSO_4$'a dönüştürülür. $CuSO_4$ 740°C ye kadar fazlaca bozunmaz. (CuO ve SO_2 formunda). Kavrulma sırasında 740°C'nın altında $CuSO_4$ oluşurken cevherde mevcut olan demir de demir okside dönüşür. Bakır, seyreltik H_2SO_4 ile yıkamak suretiyle çözündürülebilir (Henglein, 1969).

2.3.3.1 Bakır Sülfat

Bakır sülfat adı altında aşağıdaki bakır bileşikleri bilinmektedir. Bunlar; Cu_2SO_4, $CuSO_4.5H_2O$, $CuSO_4.3H_2O$, $CuSO_4.H_2O$ ve $CuSO_4$ dır. Endüstriyel olarak en fazla kullanılanı $CuSO_4.5H_2O$ dır.

Bakır (II) sülfat pentahidratın üretimi;

Üretimde kullanılan hammaddelerin saf olmayışından dolayı genellikle üç üretim aşaması vardır: Üretim, çözme, saflaştırma ve çözeltinin kristalleştirme safhalarını içerir. Üretimde kullanılacak hammadde kaynakları;

1- Metalik hammaddeler (ham bakır granüller, dökülmüş bakır, metal artıkları, kullanılmış bakır).

2- Bakır elektrolizi artık çözeltileri ve artık çözeltiler

3- Bakır filizi parçaları; pirit cürufu ve flotasyon artıkları

4- Artıklar, cüruflar, kazıntılar ve sirkülasyon artıkları

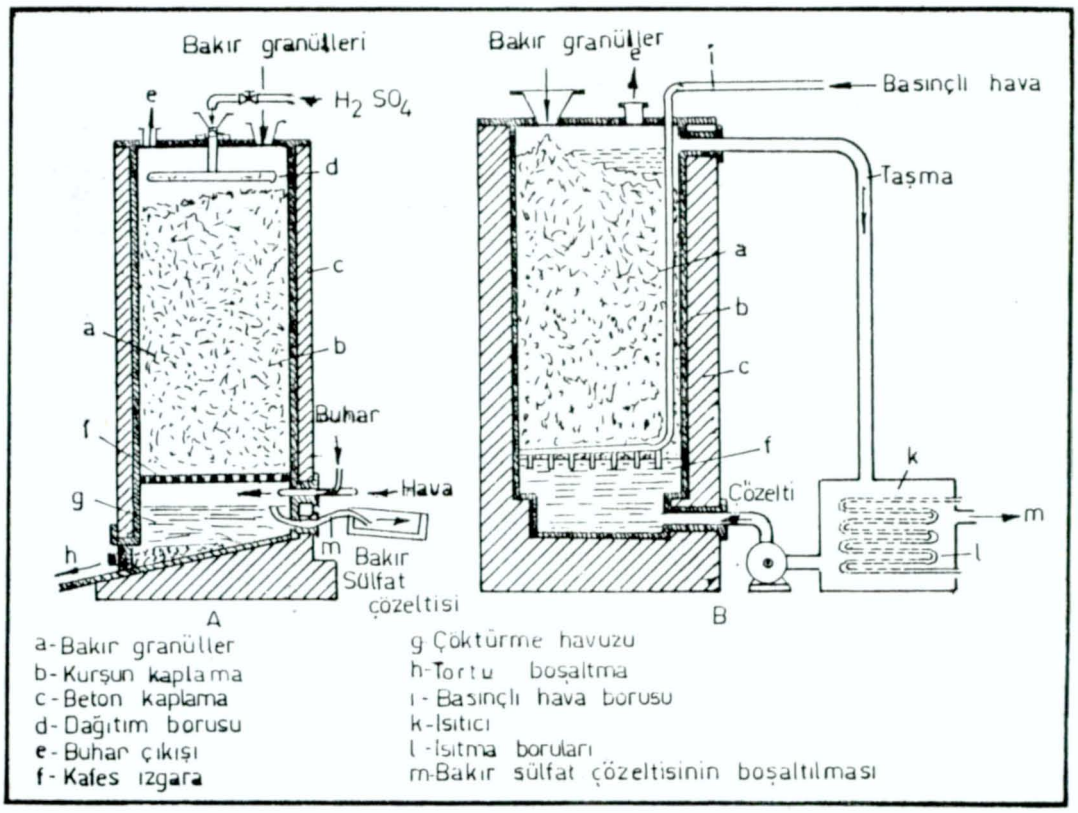
5- Bakır bileşikleri (oksit, bazik tuzlar, klorürler)

$CuSO_4.5H_2O$ doğada chalkantit olarak doğal olarak çıkar ve lacivert mavisi üç değişik renkte kristaller oluşturur.

Metalik ana maddelerden üretim:

En az % 50'lik sıcak H_2SO_4 ile işlem yapılır. Burada artık gaz problemleri vardır. Bu nedenle kulede çözme (Turmlöse) yöntemi diye bilinen yöntemde (Oker yöntemi, İng. Oxidezer yöntemi) hava oksijeni oksidasyon maddesi olarak kullanılır. Bu yöntemde, çözücü

asitler ve çözelti hava akımına ters yönde (Oker kulesi, Şekil 17 A) yada çözücü asitler ve çözelti hava akımı yönünde alttan pompalanarak püskürtülür (Tennessee Copper Co.yöntemi, Şekil 17 B). Reaksiyon sıcaklığı buhar ile birlikte ters akım (Oker) yöntemine göre direkt, ve aynı yönlü akım yöntemine göre indirekt olarak ayarlanır.



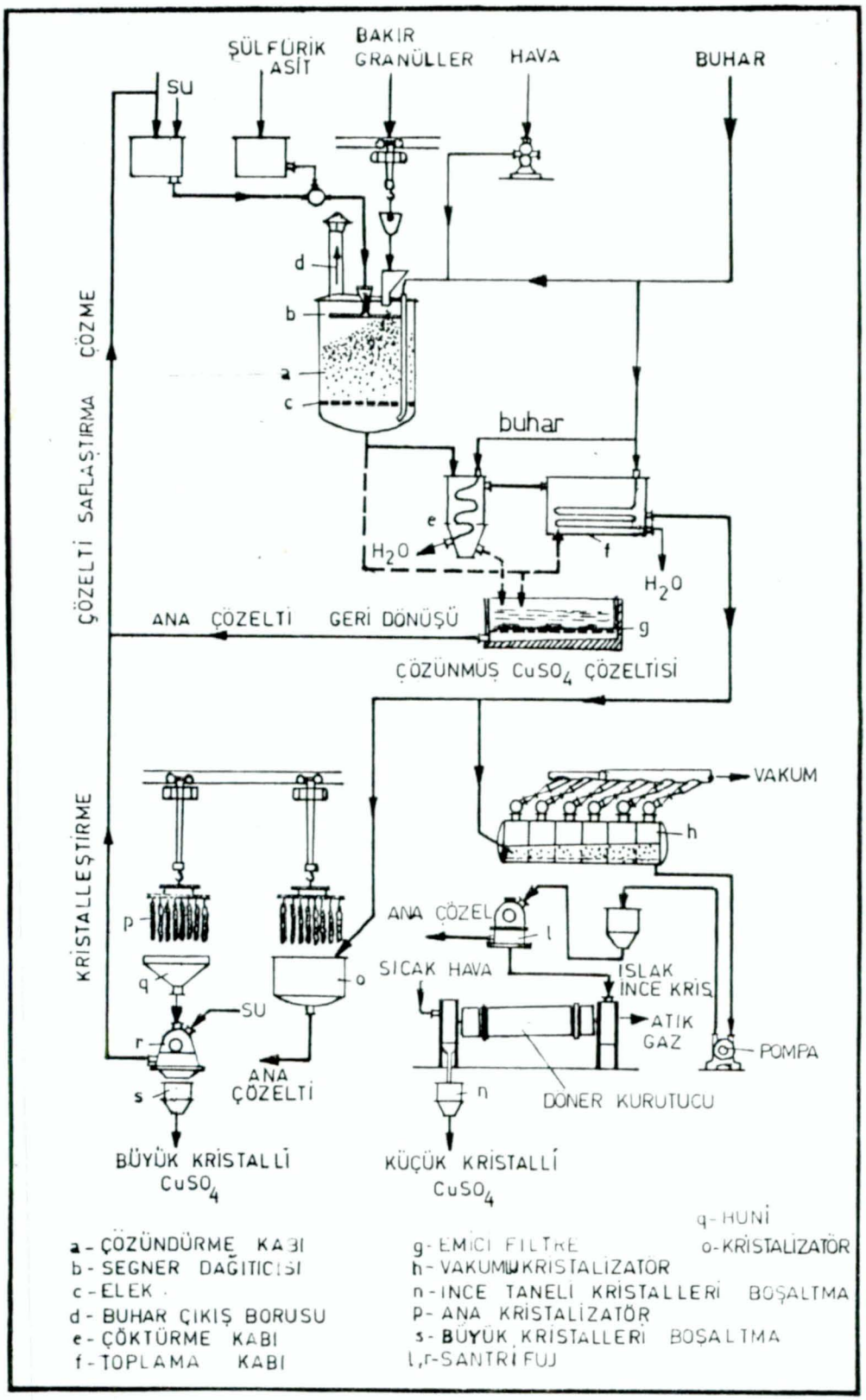
Şekil 17. Bakır granül çözme kuleleri, A-Oker kulesi
B-Tennessee Copper Co. kulesi (Teworte und Rabben, 1978)

Oker yönteminde, genellikle birbiri ardı sıra devreye giren üç kule kullanılır. Birinci kule en eski granül dolgusu ve taze çözücü asitlerle doldurulur.

Tennessee Copper Co. aynı yönlü yöntemi hem kristalizasyon için asit içerikli bir ham çözeltinin hem de bakır sülfatın değişik kullanımı için asit içermeyen bir çözeltinin üretimine imkan sağlamaktadır.

Bakır içeren artıklardan üretim:

Kullanılmış bakır ve artıkları ham çözeltiler ile çeşitli işlemlere tabi tutulmadan önce özellikle kafi derecede temizlenmelidir. Bakır sülfat ham çözeltisinin saflaştırılması çözeltinin çöktürülmesi ve ayrıştırılması, yada süzme ile çözünmeyen artık maddelerin hammaddeden ayrılmasını içerir. Çözülebilir madde kısımlarının daha sonraki aşamada kristalizasyon ile arıtılması ve H_2SO_4'ın konsentrasyonunun azalması söz konusudur. Ana madde ne kadar temiz ise temizleme işlemleri de o kadar kolay olur. Çoklu madde sistemi ile eğer % 0.3 Ni ve % 0.15 demir (II) sülfat'tan daha az oranları içerirse tek bir kristalizasyon ile $CuSO_4$-$NiSO_4$-$FeSO_4$-H_2O karışımı olan % 99.9 luk bakır sülfat elde edilir. Genel olarak, 125-180 gr bakır ve 5-20 gr serbest H_2SO_4/lt içeren bakır sülfat çözeltisinin kristalizasyonda kullanılması eski yöntemlere göre özellikle (3-15 m^3 hacimli) kristalizasyon kaplarında gerçekleştirilir ve çok yavaş bir soğutma ile 6-20 gün süre sonunda 200 mm büyüklüğüne kadar kristaller elde edilir (Şekil 18). Hızlı yöntemlerde küçük kristaller elde edilir. Kar ürünü diye bilinen bu ürünler karıştırma tekneleri içerisinde dıştan soğutma ve soğuk karıştırma tesislerinde, vakumlu buharlaştırıcılar, kristallendirme beşiklerinde, ham kristalleştiricilerde elde edilir. Büyük (kaba) kristallerde sadece üst yüzeyler yıkanır, kurutulur ve kısa sürelerle açık havada kurutulurken, küçük kristalli maddeler emilir, yıkanır ve bir santrifüj içerisinde % 0.8-2 son rutubete kadar suyu alınır ve sıcak havalı kurutucuda kurutulur (Teworte und Rabben, 1978).



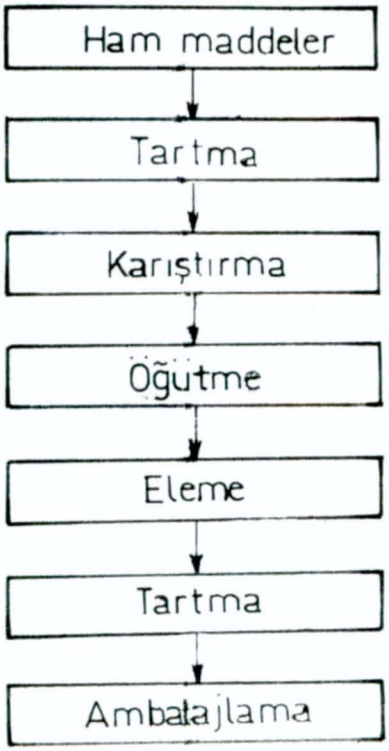
Şekil 18 . bakır sülfat üretim şeması (Teworte und Rabben,1978)

2.3.4 Emprenye Maddelerinin Formülasyon Üretimi, Üretim Kapasitesi ve Önemi

Ülkemizde, suda çözünen emprenye maddelerinin üretiminde kullanılan ana bileşiklerden sadece bor bazı krom ve bakır bileşikleri üretilmekte olup, diğer bileşikler ise yurt dışından çeşitli ülkelerden (İngiltere, Almanya gibi) ithal edilmektedir. Yurdumuzda üretilen suda çözünen emprenye maddeleri patent altında üretilmekte ve karışımlarda kullanılan bazı patent maddeler üreticiler tarafından gizli tutulmaktadır.

Bu tip emprenye maddelerinde kullanılan kimyasal bileşikler Tablo 11'de verilmiştir. Emprenye maddeleri, bileşenlerinin oranlarına göre tahta bir sandıkta karıştırılmaktadır. Üretimin akış diyagramı Şekil 19'da görülmektedir.

Hemel A.Ş. tarafından üretilen emprenye maddeleri; Vacsol, İmmersel-WR, Timbercere, İmmutol-B, Tanalith-C, Tanalith-CBC'dir. Antiblu ise aynı firma tarafından ithal edilmektedir (HEMEL A.Ş.). Korusan A.Ş. tarafından ise sadece Wolmanit-CB üretilmektedir (KORUSAN A.Ş.).



Şekil 19. Suda çözünen emprenye maddelerinin üretim akışı

Tahta tekne içerisinde karıştırılan kimyasal maddeler kovalar yardımıyla elle kırıcıya dökülmektedir (Resim 1 ve 2). Kırıcıya dökülen kimyasal maddeler iyice inceltildikten sonra elenmekte ve eleme artıkları tekrar kırıcıya giderek kırılmaktadır. Eleme işleminden sonra torbalara konan emprenye maddesi (Resim 3) tartıldıktan (Resim 4) sonra ağızları bağlanarak, pazarlanmak üzere depolanmaktadır.

Türkiye'de suda çözünen emprenye maddesi üreten iki fabrika bulunmakta olup bunların toplam üretim kapasiteleri yılda 1800 tondur. Bunun yaklaşık 450 tonu borlu emprenye maddeleridir. Üretim kapasitesinin 2500 tona çıkarılabileceği söylenmektedir (Erdoğmuş).

Bu tip emprenye maddeleri 1981 yılında A.B.D.'de 47300 ton (AWPA istatistikleri) kullanılırken ülkemizde 1200 ton kadar kullanılmıştır. Görüleceği üzere ülkemizde çok az tuz kullanılmaktadır ve ayrıca da kullanılan bu tuzların % 90'ı tel direkleri ve malzemesinin emprenyesi amacıyla kullanılmaktadır. Bu konuda kesin bilgi temin edilememiştir.

Resim 1.Kimyasal bileşiklerin karıştırılması(Korusan A.Ş.'den)

Resim 2:Karışımın kırıcıya dökülmesi (Korusan A.Ş.'den)

Resim 3.Karışımın öğütülmesi ve elenmesi (Korusan A.Ş.'den)

Resim 4.Emprenye maddesinin torbalanarak tartılması ve ağızlarının kapatılması (Korusan A.Ş.'den)

3. TÜRKİYE'DE AĞAÇ MALZEME EMPRENYE TEKNOLOJİSİ

Türkiye'de ağaç malzeme emprenye eden kuruluşları özel ve kamu işletmeleri olarak iki grupta toplayabiliriz. Bunların bulundukları yerler, kapasiteleri emprenye yöntemleri, kullandıkları emprenye maddeleri ve kapasiteleri ayrıntılı olarak Tablo 26'da verilmiştir.

Tablo incelendiğinde üç devlet kuruluşuna karşı 16 özel kuruluş bulunmaktadır. Devletin kurmuş olduğu fabrikalar da tamamen devletin ihtiyacı olan ahşap travers, tel direği ve ilgili ağaç malzemenin emprenyesine yöneliktir. Örneğin son yıllarda, (özel görüşme) kereste emprenyesi yapabilecek olan Bolu'daki fabrikanın sadece PTT ve TEK'in işlerini fason olarak gerçekleştirdiği bilinmektedir. Buna karşılık kereste emprenyesi yok denecek düzeydedir.

Özel sektörde yapılan emprenye işlemleri genelde tel direk emprenyesi üzerine yoğunlaşmıştır. Özel sektör emprenye konusunda biraz daha ileri bir aşama yaparak kereste emprenyesine yönelmiştir. Son kurulan Denizli'deki Vac-Vac emprenye tesisi tamamen kereste emprenye etmekte ve organik çözücülerde çözünen emprenye maddeleri kullanmaktadır.

3.1 Kamu Sektörü

Kamu sektörüne ait, biraz önce bahsedildiği gibi üç adet (Bolu-Karacasu, İzmit-Derince ve Denizli-Kaklık) emprenye fabrikası bulunmaktadır. Bunların ikisi DDY işletmesine ait olup travers ve tel direğini kreozot ile emprenye yapmaktadır. Üçüncüsü de ORÜS Müessesesine aittir.

3.1.1 Emprenye Yöntemleri

Emprenye yöntemleri boş hücre (Ruping) ve dolu hücre(Bethell) yöntemidir. Bu fabrikalarda genelde meşe, kayın ve çam cinsi ağaçlar emprenye edilmektedir. Bu iki fabrika 1915 ve 1931'de kurulmuş olup

hâlâ eski teknoloji ile çalışmaktadır.

3.1.1.1 Ruping (Rueping) Yöntemi

Derince'deki travers emprenye fabrikasında iki adet basınç silindiri bulunmakta olup çapları 2.10 m ve boyları 21.60 m dir. Her bir defasında her bir emprenye silindirine 7 vagonet üzerinde 300-325 travers yüklenebilmektedir (Berkel, 1972). Bu fabrikalarda kreozot kullanılmaktadır. Zaten ahşap traversler için de kreozot uygun olmaktadır. Bu metot gereğince, silindirlere konan ağaç malzemeye önce 1.5-4 atmosferlik bir hava basıncını müteakip kreozot emprenye silindirine sevkedilmekte ve silindir kreozot ile tamamen dolduktan sonra hidrolik basınç peryoduna geçilerek 7-8 atmosferlik basınca çıkılmaktadır. Bu basınç peryodundan sonra çözelti tekrar tanklara alınarak ağaç malzemenin yüzeylerinin temizlenmesi ve hücre boşluklarındaki fazla kreozotun geri alınması amacıyla 60-65 cm civa sütununa eşit bir vakum uygulanmaktadır. Bu yöntem ağaç türlerine göre farklı şekilde uygulanmaktadır.

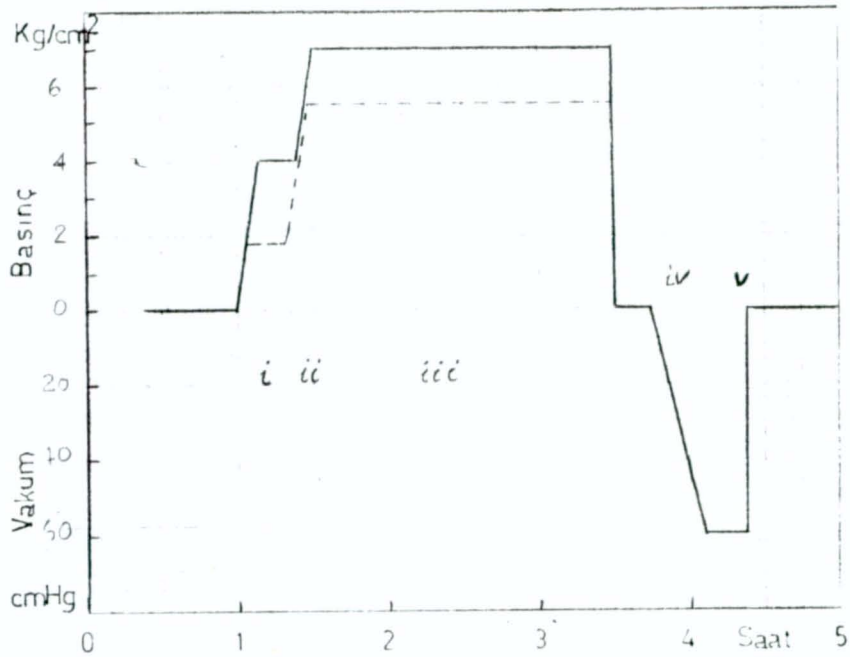
3.1.1.1.1 Çam Ağaç Malzemeye Uygulanan Ruping Yöntemi

Yuvarlak çam malzeme (Tel direkleri) güç emprenye edildiğinden bu malzemeye en az beher metre küpüne 90 kg kreozot emdirilmesi için Şekil 20'deki diyağrama göre 120 dakikalık basınç peryodu uygulanmak üzere emprenye işlemi aşağıdaki gibi olmaktadır.

Hava kurusu halindeki çam tel direkleri vagonetler üzerinde emprenye silindirine yüklendikten sonra silindirin kapakları kapandıktan sonra işlemin uygulanmasına geçilir.

Uygulama;

i- Ağaç malzemenin ihtiva ettiği rutubet miktarına göre 1,5-4 atmosferlik bir ön hava basıncı meydana getirilir. (Fakat rutubet genelde hava kurusu kabul edilmektedir) ve en az 5 dakika devam ettirilir.



Şekil 20. Çam tel direklerine kreozotla uygulanan Basit Ruping yönteminin uygulama diyagramı (Berkel,1972)

ii- Hava basıncı devam ederken kreozotla emprenye silindiri doldurulur ve en az 105°C, en fazla 110°C ısıda hidrolik basınca (5,5-7 atmosfer) geçilir.

iii- Bu basınç 120 dakikadan az olmamak üzere devam ettirilir (Kreozot ısısı silindirde 100°C'dan fazla olmamalıdır).

iv- Basınç peryodundan sonra basınç kaldırılarak kreozot emprenye silindirinden alınır.

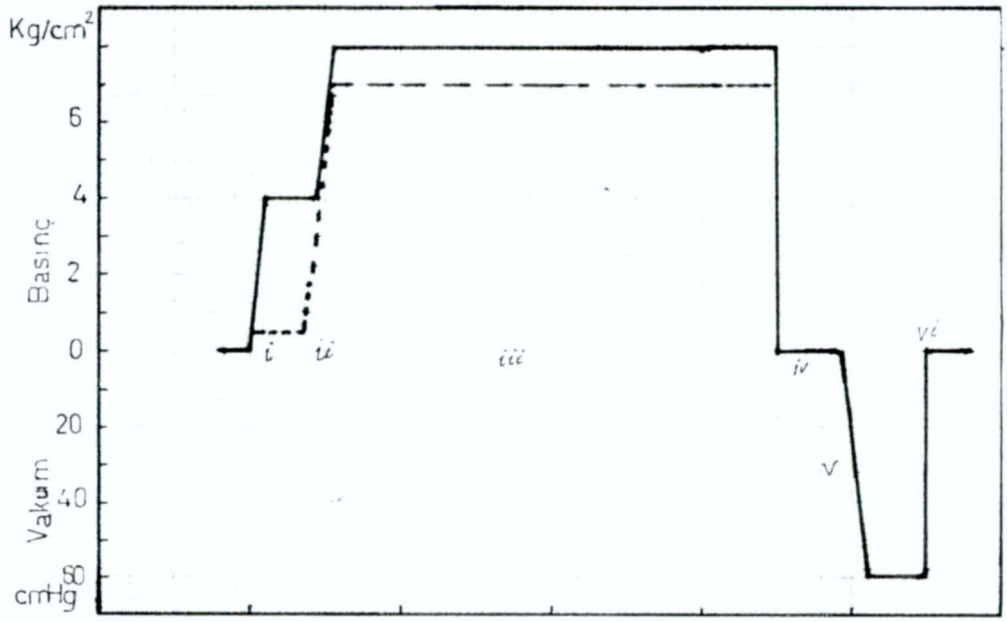
v- Hücre boşluklarındaki fazla kreozotu ve yüzeylerin temiz olmasını sağlamak amacıyla 600 mm Hg sütunundan az olmamak üzere emprenye silindirine vakum uygulanır.

vi- Düşük basınç en az 10 dakika uygulanarak işleme son verilir.

Yönteme göre çam malzemenin, 90 kg/m^3 den daha az kreozot alması halinde emprenye işlemin tekrar edilmesi gerekmektedir, fakat bu uygulanmamaktadır.

3.1.1.1.2 Meşe Ağaç Malzemesine Uygulanan Ruping Yöntemi

Öz ve diri odundan oluşan meşe ağaç malzemesinin sadece diri odunu tamamen emprenye edilebilmektedir. Öz odunun emprenye maddesinin nüfuzuna direnç göstermesi nedeniyle daha yüksek basınca ve daha uzun emprenye süresine gerek duyulmaktadır. Bu nedenle meşe ağaç malzemesine en az 45 kg/m^3 kreozot emdirilmesi amacıyla şekil 21'deki diyagrama göre emprenye işlemi uygulanmaktadır.



Şekil 21. Meşe ağaç malzemesine kreozot kullanmak suretiyle uygulanan ruping yönteminin diyagramı(Berkel,1972)

Hava kurusu halindeki meşe ağaç malzemesi emprenye silindirine konduktan sonra silindirin kapağı kapatılır ve aşağıdaki işlemler uygulanır.

i- Emprenye silindirine en az 0,5-4 atmosferlik bir ön hava basıncı en az 10 dak. olmak üzere uygulanır.

ii- Bu hava basıncı devam ederken en az 105°C ısıdaki kreozot silindire sevkedilir ve kreozot basıncının uygulanmasına geçilir.

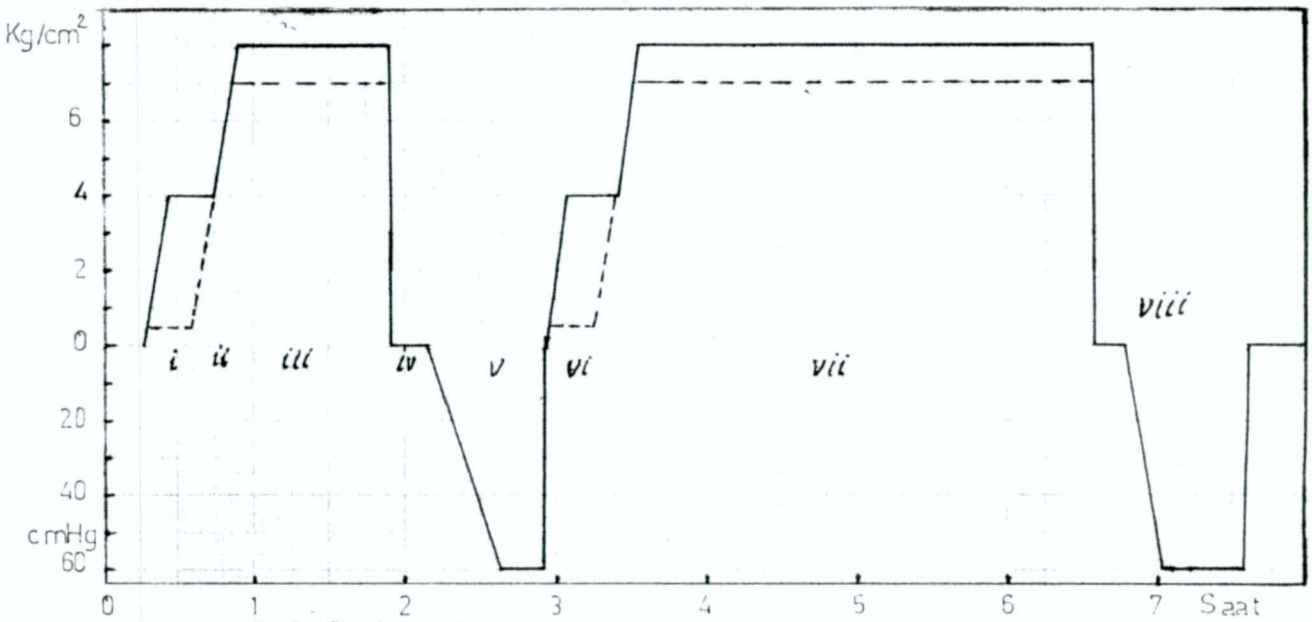
iii- Kreozot basıncı en az 7-8 atmosferlik basınca çıkarılır ve 180 dakikadan daha az olmamak üzere devam ettirilir.

iv- Basınç peryodu sonunda kreozot silindirden boşaltılarak vakum peryoduna geçilir.

v- Vakum en az 600 mm Hg sütuna eşit olarak ve 15 dakikadan daha az olmamak üzere uygulanır ve işleme son verilir.

3.1.1.1.3 Kayın Ağaç Malzemesine Uygulanan Ruping Yöntemi

Kayın ağaç malzemesi yapısının iğne yapraklı ağaçlardan farklı olması ve iyi emprenye olmaması durumunda iç çürüklükler(internal decay) oluşması nedeniyle çok daha farklı işlem uygulanmaktadır. Bu metodda Ruping yöntemi birbiri ardına iki defa uygulanmaktadır. Bu yönteme ait emprenye diyagramı şekil 22'de görülmektedir.



Şekil 22. Kayın ağaç malzemesine uygulanan kreozotla emprenye işleme diyagramı (Berkel, 1972)

Emprenye esnasında; esas kreozot, birinci kısımda oduna sevkedilmekte ve ikinci kısımda ise kreozot basıncının uzun süre devam ettirilmesi ile ve odunun iyice ısıtılması sonucu kreozotun ağaç malzeme içerisine iyi ve yeknesak şekilde nüfuzu sağlanmaktadır. Bu yöntemin uygulanması şu aşamalarda olmaktadır.

i- Hava kurusu halindeki ağaç malzeme emprenye silindirlerine konduktan ve kapakları kapandıktan sonra 0.5-4 atmosferlik bir ön hava basıncı uygulanmakta ve en az 15 dakika süre devam etmektedir.

ii- Aynı hava basıncı devam ederken emprenye silindiri içerisine 105 °C ısıdaki kreozot doldurulur ve silindir içerisinde 7-8 atmosferlik bir kreozot basıncı oluşturulur.

iii- Bu kreozot basıncı en az 60 dakika devam ettirilir.

iv- Süre sonunda kreozot emprenye silindirinden alınarak 600 mm Hg sütununa eşit bir vakum oluşturulur.

v- Vakum en az 15 dakika devam ettirildikten sonra hava basıncı peryoduna (Yani yeni bir Ruping Yöntemi uygulanmasına) geçilir.

vi- Bu ön hava basıncı 2,5-4 atmosfer kadardır ve en az 15 dakika devam ettirilir.

vii- Hava basıncı peryodundan sonra aynı basınç muhafaza edilirken daha önce ısıtılmış 105 °C ısıdaki kreozot emprenye silindirine sevkedilir ve silindir içerisinde 7-8 atmosferlik bir kreozot basıncı oluşturulur. Bu peryod en az 180 dakika devam ettirilir.

viii- Süre sonunda kreozot silindirden alınarak vakum uygulamasına geçilir. Vakum basıncı en az 600 mm Hg basıncına eşit olmalıdır. Vakum peryodu en az 30 dakika devam ettirilerek işleme son verilir.

Bu yöntem, kayın traverslerine 145 kg/m^3 lik bir absorpsiyonu sağlamak için uygulanır.

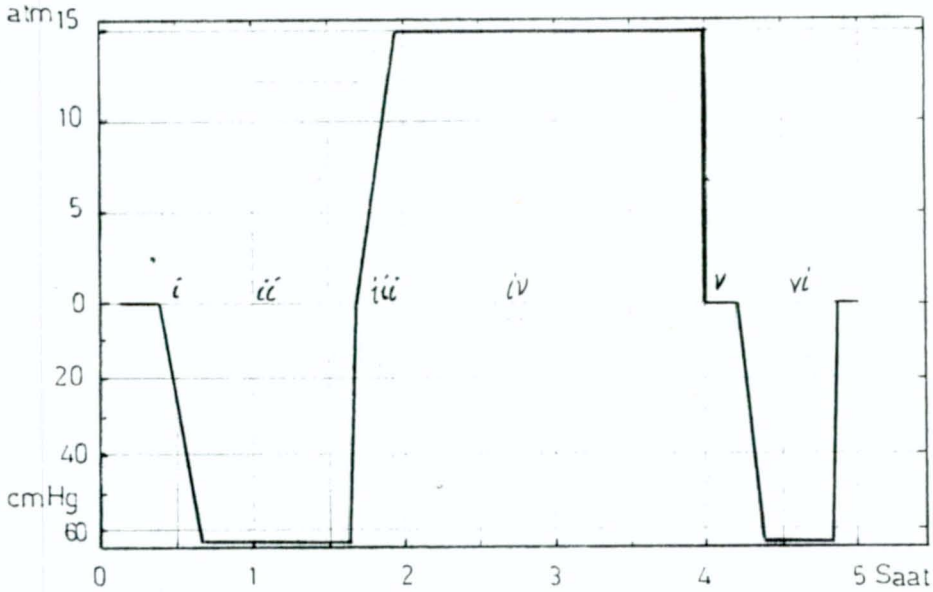
3.1.1.2 Dolu Hücre Yöntemi (Bethell)

Bolu-Karacasu ORÜS Müessesesinde uygulanmakta olan bu yöntem suda çözünen emprenye maddeleri kullanmaktadır. Bu müessesede kullanılan tuzlar genelde ülkemizde hazırlanmakta olan Wolmanit-CB, Tanalith-CBC, Tanalith-C ve benzeri maddelerdir. Bu maddelerin hangisinin kullanılacağı emprenye yaptıran kuruluş tarafından belirlenmektedir.

Hickson's Emprenye Maddeleri Endüstrisi Ltd. Şirketi tarafından Bolu-Karacasu'da tesis edilen emprenye fabrikasında, 1.8 m çapında ve 15.68 m boyunda bir adet emprenye silindiri bulunmaktadır.

Tesisde suda çözünen emprenye maddeleri kullanılır olması nedeniyle, dolu hücre (Bethell) yöntemiyle çam tel direklerine ve bazen çam kerestesine emprenye işlemleri yapılmaktadır.

Bu fabrikada ağaç malzemeye sadece tornalama ön işlemi uygulanmakta ve ondan sonra emprenye işlemine geçilmektedir. Emprenye silindirine ağaç tel direklerinin konmasından sonra şekil 23'deki diyagrama göre emprenye işlemi yürütülmektedir.



Şekil 23. Bolu-Karacasu emprenye fabrikasında uygulanan emprenye işlemi diyagramı (Berkel, 1972)

Emprenye işleminde kullanılan emprenye çözeltisi % 3.5 konsantrasyonda hazırlanmaktadır ve ısı derecesi de normal su sıcaklığı olmaktadır. Emprenye işlemi;

i- Silindirin kapakları kapatıldıktan sonra Bethell yöntemi gereğince vakum peryoduna geçilmekte vakum basıncı 635 mm Hg sütununa eşit olmaktadır.

ii- Vakum en az 60 dakika devam ettirilmektedir.

iii- Vakum sonunda, vakum basıncı muhafaza edilirken, emprenye çözeltisi tanklara sevkedilmekte ve gözetleme deliğinden silindirin çözelti ile dolduğu anlaşıldığı an vakum pompası durdurulmakta ve vanalar kapatılmaktadır.

iv- Çözelti dolduktan sonra hidrolik basınç pompası çalıştırılarak hidrolik basınç oluşturulur. Hidrolik basınç 15 atmosfer olabilmektedir. Hidrolik basınç peryodu süresi ağaç malzemeye emdirilmesi gereken hacme bağlıdır. Bu süre; ağaç malzemeye emdirilmesi gereken hacmin ölçme tanklarında görülmesi ile son bulur.

v- Gereken çözelti ağaç malzemeye emdirildikten sonra hidrolik basınç peryoduna son verilerek çözelti silindirden alınmakta ve son vakum peryodunun uygulanmasına geçilmektedir.

vi- Son vakum peryodu 635 mm Hg sütununa eşit ve en az 20 dakika uygulanır. Bu süre sonunda vakum işlemine son verilerek emprenye işlemi sona erer.

Emprenye edilen direkler açık havada kurumaya terkedilmektedir.

3.1.2 Üretim Kapasiteleri

Ülkemizde bulunan devlete ait olan emprenye tesislerinin teorik kapasiteleri tablo 26'da verilmiştir. Buna göre;

İzmit-Derince emprenye fabrikası yılda teorik olarak 20.000 m^3 travers ve tel direği, Denizli-Kaklık'ta bulunan emprenye fabrikası ise 60.000 m^3 travers ve tel direği emprenye ederken ORÜS'e bağlı Bolu-Karacasu emprenye fabrikası da yılda 15.000 m^3 tel direği ve kereste emprenye etmektedir. Bu kapasiteler günde 3 vardiya çalışılması halinde gerçekleşmektedir. Fakat fabrika ilgililerinden alınan bilgiye göre şimdiye kadar bu kapasitelerin tamamen gerçekleşmediği söylenmekte ve bazı zamanlarda ise fabrikaların hiç çalışmadığı söylenmektedir. Bu da fabrikaların tam kapasite ile çalışmadığını göstermektedir.

3.1.3 Kamu Sektörünün Emprenye Politikası

Ülkemizde son yapılan emprenye çalışmalarında kamu sektörünün bu konuda bir girişimi olmamış ve halen emprenye tesisleri de 1956 dan önce kurulmuş 3 adet emprenye tesisi ile emprenyeli ağaç malzeme

üretiminde hizmet vermektedir. Bu üç fabrika da halen eski teknoloji ile çalışmaktadır.

Devletin bir kuruluşu olan Ormancılık Araştırma Enstitüsünde daha yeni bir modern emprenye pilot tesisi kurulmak üzeredir. Ayrıca K.Ü.Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği bölümünde emprenye pilot tesisi kurulmuş olup burada bahsedilen bütün yöntemler uygulanabilmektedir. Bununla birlikte İ.Ü.Orman Fakültesi Orman Endüstri Mühendisliği Bölümünde de buna benzer bir emprenye pilot tesisi montaj edilmiştir.

Emprenye hususunda ise bir kaç toplantıdan öteye gidilememiştir. Avrupa ülkelerinde ve Amerika'da ahşap koruma ile ilgili özel ve kamu kuruluşları (AWPA, BWPA, IRG on Wood Preservation, NWPC-Nordic Wood Preservation Council gibi) geniş kapsamlı çalışmalar yaptığı halde ülkemizde halen buna benzer bir kuruluş yoktur.

Ayrıca ahşap malzemenin korunması amacıyla devletin getirdiği bir kısıtlama yoktur. Ahşap malzemenin kullanımı rastgele olmakta ve korunması hakkında bilgilendirme çok sınırlı kalmaktadır.

Devletçe emprenye ve ahşap malzemenin korunması hususunda gün geçirilmeden kişilerin teşvik edilmesi ve yardımda bulunulmasıyla beraber standartlarla birlikte kullanıcılarda, hiç değilse devlete ait inşaatlar ve yapılarda emprenyeli kerestenin kullanılması zorunluluğu getirilmelidir. Tabi ki buna paralel olarak ülkenin her yerinde emprenye tesisleri kurulmalı yada kurulmasında teşvik tedbirleri uygulanmalıdır.

Bu konuda araştırmalar yapılmakta ve son olarak 1985'de MPM'nin organize ettiği Ahşap Malzemenin Korunması semineri Ankara'da yapılmıştır. Kalkınma planlarına bakıldığında son Beş Yıllık Kalkınma Planın da emprenye konusuna yada bununla ilgili bir konuya değinilmemiştir.

3.2 Özel Sektör

Özel sektör emprenye konusuna son 15 yılda büyük atılımlar yapmış ve 16 adet emprenye tesisi kurmuştur. Özel şirkete ait olan bu 16 fabrikadan birisi kreozotla, ikisi kreozotla çalışabilecek 14 tesis suda çözünen emprenye maddeleri ve birisi de Vac-Vac yöntemi kullanarak organik çözücülerde çözünen emprenye maddeleri kullanmaktadır.

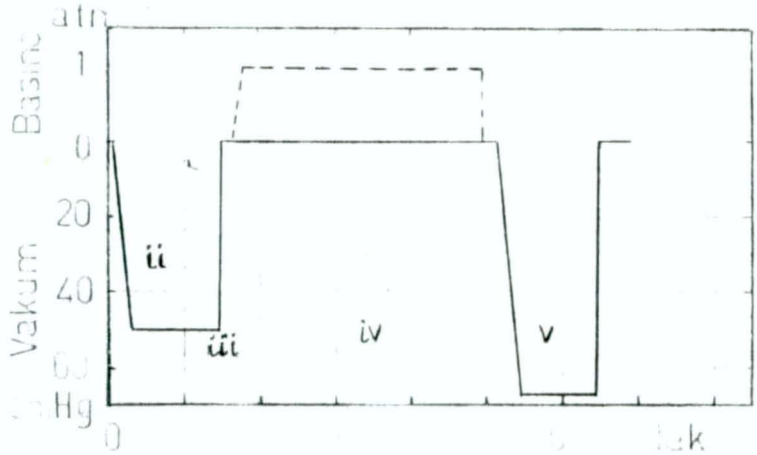
Kreozotla çalışan fabrikalar boş hücre (Ruping) yöntemi ile ahşap malzemeyi emprenye etmektedirler. Sadece kreozotla çalışan ve Afyon'da bulunan emprenye tesisinde herşey göz kararıyla yapılmaktadır (Bu fabrika aynı zamanda kreozot da üretmektedir).

Suda çözünen emprenye maddeleri kullanan diğer fabrikalar ise dolu hücre yöntemini kullanmaktadırlar. Yöntemin süresi ve basınçları hususunda bilgi alınamamıştır.

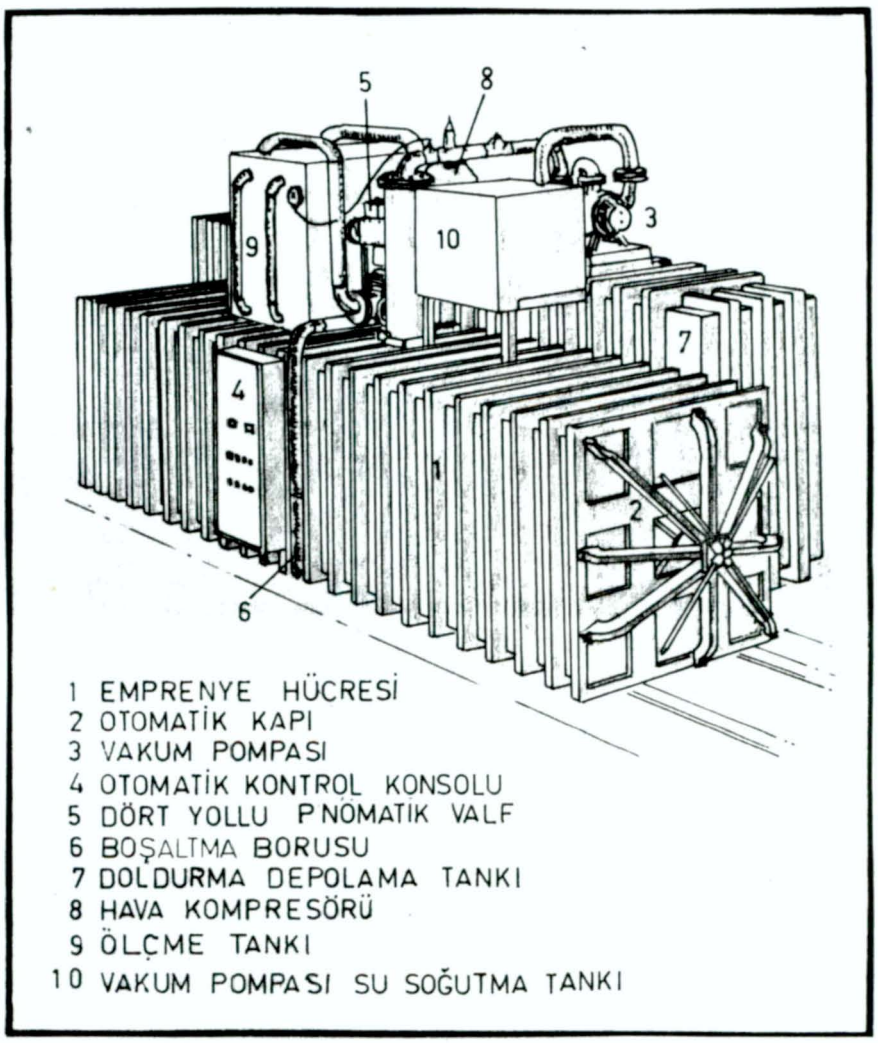
3.2.1 Vac-Vac Yöntemiyle Emprenye

Bu yöntemi kullanan bir adet fabrika 1985 yılında Denizli'de OREM-Orman Sanayi ve Ticaret Anonim Şirketi tarafından kurulmuştur. Bu yöntemle emprenyede Vacsol olarak bilinen ve TBTO esaslı organik çözücülerde çözünen emprenye maddesi kullanılmaktadır (HEMEL, Broşür). Bu yöntem işlevi ve işlerliği nedeniyle bir çok ülkede kullanılmakta ve hızla yaygınlaşmaktadır. Bugün İngiltere'de 500 adet çift vakum (Vac-Vac) emprenye tesisi bulunmaktadır (Cockcroft, 1979). Organik solvent bazlı olan Vacsol ahşap malzemeyi mantarlara, böcek kurtlarına ve termitlere karşı koruyarak çürümesini önleyen maddeler içermektedir (HEMEL, Broşür).

Vac-Vac yöntemi şekil 24'deki diyagrama göre şekil 25'de görülen tesiste uygulanmaktadır (Richardson, 1978; Wilkinson, 1979; HEMEL, Broşür).



Şekil 24.Vac-Vac yöntemi uygulama diyagramı (Richardson,1978)



Şekil 25.Çift vakum (Vac-Vac) yöntemiyle çalışan emprenye tesisi (Wilkinson, 1979)

Bu tesiste genelde inşaat ve yapı kerestesi emprenye edilmektedir. Emprenye işlemi şu aşamalardan oluşmaktadır;

i- Emprenye kazanı içerisine ağaç malzeme konduktan sonra kazanın kapağı kapatılır ve işleme başlanır.

ii- Ağaç malzeme içerisindeki havayı boşaltmak amacıyla atmosfer basıncına eşit bir vakum uygulanır.

iii- Vakum devam ederken emprenye maddesi emprenye kazanına sevkedilir.

iv- Emprenyeye normal atmosfer basıncında ağaç malzemenin alması gereken emprenye maddesi miktarına kadar devam edilir. Gereken miktar ağaç malzemeye verildiğinde emprenye maddesi emprenye kazanından geri alınır.

v- İkinci ve son bir vakum uygulaması ile ağaç malzemede yüzeysel bir kuruma sağlanır ve ahşap malzeme kazandan çıkarılır. Bu işlemler yaklaşık bir saat kadar sürmektedir.

3.2.2 Üretim Kapasiteleri ve Emprenye Politikası

Teorik üretim kapasiteleri tablo 26'da verilmiştir. Bu fabrikaların yıllık üretimleri hakkında kesin bir bilgi alınamamıştır.

Özel teşebbüslere ait olan bu fabrikalar genelde TEK, PTT ve ihraç amacıyla tel direkleri ve az miktarda da kereste emprenye etmektedirler.

Özel kuruluşların emprenye politikası sadece ticari amaca yönelik olup bu da sadece talepleri karşılamaktadır.

Emprenye işlemlerini tanıtmak amacıyla sadece bir şirketin çalışmalarına rastlanmış olup diğer şirketlerin bu konuda çalışmaları yoktur. Son olarak OREM A.Ş. tarafından organize edilen Western European Institute for Wood Preservation'ın 35. yıllık kongresi 1985 yılında İstanbul'da yapılmıştır.

4. SONUÇLAR

Yapılan inceleme ve araştırmalar sonunda emprenye maddeleri üretimi ve emprenye sanayi hakkında aşağıdaki sonuçlara varılmıştır.

1- Türkiye'de ağaç malzeme koruma ve emprenye konusuna gereken önem verilmemektedir.

2- Emprenye ile ilgili konularda İ.Ü.Orman Fakültesi ve K.Ü. Orman Fakültesinde anabilim dalları bulanmakta olup ayrıca Ankara Ormancılık Araştırma Enstitüsünde de bilimsel çalışmalar yapılmaktadır. Yurdumuzda 3'ü devlete ait olmak üzere 19 adet emprenye tesisi bulunmaktadır. Emprenyeli ağaç malzeme kullanan başlıca kuruluşlar DDY, PTT ve TEK dir.

3- Ülkemizde, diğer Avrupa ve Amerika ülkelerine kıyasla çok az miktarda emprenye maddesi üretilmekte ve kullanımları da belirli bir alanla sınırlanmış olup çok az tüketilmektedir.

4- Ayrıca bu maddeler çeşitli patentler altında ve ana materyali yurt dışından ithal edilerek ülkemizde formüle edilmektedir.

5- Emprenye maddeleri imalinde kullanılan ana kimyasal maddelerden sadece bor bileşikleri ile bazı krom bileşikleri ülkemizde üretilmekte olup diğerlerinin üretimi yapılmamaktadır.

6- Yapılan incelemelerde, ithal edilen diğer kimyasal bileşiklerin başlangıç maddeleri ülkemizde de üretilmesine rağmen bu maddelerden ilgili emprenye maddeleri üretilmesi gerçekleşmemiştir.

7- Emprenye maddeleri üreten firmalar sadece gereksinim kadar üretim yapmaktadırlar ve ihraç imkanları yoktur.

8- Kamuya ait emprenye fabrikaları halen eski bir teknoloji ile çalışmakta olup bunların yenilenmesi ve kapasite artımına gidilmesi gerekmektedir.

9- Devlet ağaç malzeme koruma hususunda herhangi bir sınırlaması ve zorlaması olmamakta ve ayrıca da bu konuda halkın aydınlatılması yolunda herhangi bir faaliyet görülmemektedir.

10- Özel sektör ise sadece ticari amaca yönelmiş ve bu konuda belirli bir araştırma yapmamakta ve çok küçük reklamlarla duyurma aşamasındadır.

11- Ayrıca özel sektör sadece kendisine ekonomik olarak uygun olabilecek yerlerde emprenye tesisleri kurmaktadır. Bu açığı kapatmak amacıyla devletin diğer mahallerde tesis kurma çalışmaları bulunmamaktadır. Türkiye'nin dört bir yanına dağılacak emprenye tesisleri ile hem halkımız emprenye olayını yakından tanıyacak hem de ağaç malzeme hemen yerinde emprenye edilebilecektir.

II. TEST YÖNTEMLERİ

Emprenye maddelerinin ağaç malzemenin kullanma alanlarında mantarlara ve böceklere etki sınırının ve ağaç malzemedeki koruyucu etkisinin yeterli olup olmadığının, emprenye maddesi bileşimine giren kimyasal madde oranlarının ve emprenye maddesinin ekonomik olup olmadığının bilinmesi büyük önem taşımaktadır. Bu nedenlerle çeşitli ülkelerde ve çeşitli kuruluşlarca ortaya konan test yöntemleri geliştirilmiştir. Sadece test yöntemleri amacına yönelik kuruluşlar tesis edilmiş olup daha önce uygun bulunan test yöntemlerinin dahi günümüz koşullarında yeterli olup olmadığı araştırılmakta ve böylece her yıl yeni düzenlemeler yapılmaktadır.

Her yıl yeni emprenye maddelerinin piyasaya arz edilmesi ancak bulunan bu yöntemlerle yapılan testler neticesinde gerekli yerini bulmaktadır. Emprenye maddeleri genelde açık alan denemeleri ve laboratuvar denemeleri olarak iki grupta toplanmaktadır. En başarılı ve hassas sonuçlar açık alan denemelerinde bulunmakla beraber, uzun zaman alması nedeniyle büyük bir işçilik istemektedir. Zira açık alanda yapılan denemelerde normal boyutlarda ağaç malzeme kullanılmakta ve çok değişik şartlarda yapılması gerekmektedir. Çünkü her açık alanın özellikleri farklı olabilmektedir. Bu nedenlerle laboratuvar testleri büyük önem arzetmektedir. Çünkü laboratuvar testleri kısa zamanda bir emprenye maddesi ve ağaç malzeme hakkında bilgi verebilmektedir. Fakat açık alan denemelerine göre hassas sonuçlar verememektedir.

1. EMPRENYE MADDELERİNE UYGULANAN TEST YÖNTEMLERİ

Her yıl emprenye endüstrisinin gösterdiği gelişmeye paralel olarak emprenye maddeleri üretimi de gelişmektedir. Bu emprenye maddelerinin ilk önce laboratuvar denemeleri ile kullanmaya elverişli olup olmayacağı test edilmektedir. Bu yöntemler, mantarlar ve böceklere karşı emprenye maddesinin etkisi, korozyon, yıkanma gibi benzeri etkilerin araştırılmasına yöneliktir.

1.1 Avrupa Ülkelerinde ve Amerika'da Uygulanan Testler

Avrupa'da bu konuda yayınlanmış bulunan standartlar British Standarts (BS), British Wood Preserving Association Standarts (BWPA) ve İskandinav ülkelerinde uygulanan Nordic Wood Preservation Council (NWPC) standartlarıdır.

Amerika'da uygulanan standartlar ise American Society for Testing and Materials (ASTM) ve American Wood Preserves' Association (AWPA) standartlarıdır.

Ayrıca bu konuda Alman, Fransız standartları da bulunmakla beraber bu standartların da orjinleri AWPA (Amerikan Wood Preserves' Association) ve BWPA dır. Avrupa'da ayrıca ortak olarak European Norm (EN) standartları kullanılmakta ve EN'e üye ülkelerin görüşleri alınarak kabul edilmektedir.

1.1.1 Katran Yağları ve Petrol Çözücülerine Uygulanan Standart Test Yöntemleri

1.1.1.1 Spesifikasyonlar

AWPA P1-78'de kreozotun tanımı ve sınırlamaları verilmektedir. Buna göre kreozot tümüyle, bitümlü taşkömürünün karbonizasyonu esnasında elde edilen taşkömürü katranından elde edilmelidir. Bu standartta kreozot, taze ve emprenye işleminde kullanılan olmak üzere ikiye ayrılmış ve sınırlar konmuştur. AWPA P1-78'de verilen kreozota ilişkin ayrıntılı sınırlar tablo 28'de verilmiştir. Kreozotun uygunluk testleri AWPA A1'e göre yapılmaktadır.

ASTM D 390-67'ye göre kreozotun özellikleri tablo 3'de verilmiştir.

BS 144:1973 kreozotla ilgili olup burada da kreozotun özellikleri ayrı ayrı belirtilmiştir. Buna göre; kreozot, iki tipe ayrılmıştır. Birinci tip genel amaçlar için, ikinci tip ise telefon, telgraf ve aktarma direkleri ile yapı kerestesinin emprenyesi için uygun olan ve destilasyon dağılımı oldukça sınırlı bir alanda tarif edilen

Tablo 28. AWPA P1-78'e göre Kreozota ait ayrıntılı sınırlamalar

	Taze Kreozot	Kullanımdaki Kreozot
Su (Hacim % si)	max 1.5	max 3.0
Ksilende çözünmeyen madde (% ağ.)	max 0.5	max 1.5
15°C'de suya kıyasla 38°C deki özgül ağırlık		
Bütün kreozot	min 1.050	min 1.050
235°-315°C fraksiyonu	min 1.027	min 1.027
315°-355°C fraksiyonu	min 1.095	min 1.095
Destilasyon(susuz ağırlığa göre)		
210°C ye kadar	max 2.0	max 2.0
235°C ye kadar	max 12.0	max 12.0
270°C ye kadar	10.0-35.0	10.0-35.0
315°C ye kadar	40.0-65.0	40.0-65.0
355°C ye kadar	60.0-77.0	60.0-77.0

bir tiptir. Bu standarda göre; her iki tip de taş kömürü katranının tam bir karışımından oluşmalı ve petrol yağları ile kömür katranından elde edilen herhangi bir yağ içermemelidir. Özgul ağırlığı 38°C'de 1.003 gr/ml'den düşük ve 1.108 gr/ml'den büyük olmayacaktır. Üreticiden sağlanan kreozot içerisinde su her iki tipte de hacimce % 1.5'den fazla olmayacaktır. Kullanımdakinde ise % 3.0'den fazla olmayacaktır. Destilasyon aralığı 205°C, 230°C, 315°C ve 355°C sınırları içinde olacak ve tablo 29'daki değerlerde olacaktır.

Toluen'de çözünmeyen madde miktarı her iki tipte de % 0.4'den fazla, kullanımdakinde ise % 0.6'dan fazla olmayacaktır. Her iki tip materyalde sıcak uygulamalar için 32°C'ye soğutulduktan sonra 2 saat içinde tamamen sıvı halde kalmalıdır. Soğuk uygulamalarda her iki tip kreozot 15.5°C'ye soğutulduktan sonra 2 saat içinde tamamen sıvı halde kalmalıdır.

Tablo 29. BS 144'e göre Kreozotun Destilasyonu

Sıcaklık (°C) Toplam (%)	Tip 1	Tip 2
205	max 6	max 5
230	max 40	5-30
315	max 78	40-78
355	min 60	73-85

Ekstrakte edilebilir fenol miktarı, 315°C'deki her 100 gr destilatta 20 ml'den daha fazla olmamalıdır. 38°C'deki özgül ağırlığı 1.06 gr/ml'den daha düşük olan kreozotlar 5 ml'den daha fazla (100 gr'da) ekstrakte edilebilir fenol içermemelidir.

ASTM D 391-74 standardı kreozot-taşkömürü katranı karışımının spesifikasyonunu vermektedir. Bu standart AWPA P2-68'de olduğu gibi kreozot-taşkömürü katranı çözeltilerini dört dereceye (A, B, C, D veya Deniz) ayırmıştır.

AWPA P4-70 standardı kreozotla karıştırılan petrol yağlarının özelliklerini kapsamakta, AWPA P3-67 standardı ise kreozot-petrol yağları çözeltilerinin oranlarıyla ilgilidir. Buna göre kreozot-petrol yağı çözeltisi % 50'den az kreozot ve % 50'den fazla petrol yağı içermemelidir. ASTM D 1858-63'de esas itibariyle AWPA P3-67 ile aynıdır. Bu standartlara göre kreozotla karıştırılacak petrolün özellikleri şöyle olacaktır:

Özgül ağırlık, 16/16°C'de	min 0.96
Su ve sediment	max %1
Parlama noktası (°C)	min 79
Kinematik viskozite 99°C'de	min 4.2
	max 10.2

AWPA P11-70 standardı kreozot-Pentaklorofenol çözeltisinin spesifikasyonunu kapsamakta olup, AWPA P12-68 de deniz inşaatlarında kullanılacak kreozot taşkömürü katranı çözeltisinin sepesifikasyonu ile ilgilidir.

1.1.1.2 Analiz Standartları

Kreozot ve yağlı emprenye maddelerinin analizi için AWPA A1-80 standardı bulunmaktadır. Bu standart, P1 ve P2 standartlarında belirtilen özellikleri belirlemek için uygulanmaktadır.

Bu standart; kok artığı, kreozotun destilasyonu, ksilende çözünmeyen madde miktarı, özgül ağırlık, fraksiyonların özgül ağırlıkları, su bileşeni, dehidrasyon, kreozotta mevcut petrol yağlarının tespiti ve kreozot, kreozot-maden kömürü katranı çözeltisinin destilasyon fraksiyonlarının özgül ağırlığı ve kreozot ile kreozot-kömür katranının 5-ball colon yöntemiyle destilasyonunu kapsamaktadır.

ASTM standartlarında bu konular ayrı ayrı standartlarda (D 168-73, D 246-73, D 368-73 vb.) ele alınmıştır. British Standartlarında ise BS 144:1973 nolu standart bu konu ile ilgilidir.

AWPA A1-80 standardına göre birinci bölümde kreozot taşkömürü katranı ve kreozot-taşkömürü katranı karışımlarında kok artığının tespiti yapılabilinmektedir.

1.1.1.2.1 Kok Artığının Tespiti

ASTM D 168-67'ye göre, destilasyon deneyinden sonra kalan artık 355°C'de iyice karıştırılırken 1 gr numune özel bir platin krozeye alınır. Kroze ondan sonra 950 ∓ 20°C'de (sürekli) fırına yerleştirilir ve orada 7 dakika süreyle tutulur. Bu süre sonunda krozede kalan kokun ağırlığından kok artığı yüzdesi bulunur. AWPA A1-80 de bu yöntemle tamamen aynıdır.

1.1.1.2.2 Kreozotun Destilasyonu

ASTM D 246-73'e göre test yönteminin uygulanışı:

Destilasyon kabı 0.05 gr duyarlıkta tartıldıktan sonra içerisine 100.0 ∓ 1 gr örnek konur ve ısıtılmaya başlanır. 45 saniye sonra ilk damla soğutucudan damlar. Destilasyon hızı dakikada 80-100 damladır. Eğer nümune % 1'den fazla su içerirse destilasyona

başlamadan önce buhar sıcaklığı 170°C'ye ulaşıncaya kadar dikkatli bir şekilde destilasyon kabı ısıtılır. Soğutucu içerisindeki katı destilatların toplanmasını önlemek için gerektiği zaman soğutucu ısıtılır. Destilat fraksiyonları darası alınmış toplama kablarında toplanır ve her toplama kabı, termometrenin maksimum sıcaklığı gösterdiği anda değiştirilir. Bu maksimum sıcaklıklar destilasyon aralıklarının üst sıcaklığıdır. Bunlar:

210°C'ye kadar
235°C'ye kadar
270°C'ye kadar
315°C'ye kadar
355°C'dır.

Destilasyon esnasında termometrenin pozisyonu değiştirilmemeli ve termometre sıcaklıkları bulunulan yerin denizden yüksekliğine göre düzeltilmesi gerekmektedir. Maksimum sıcaklığa ulaşıldığında derhal ısı kaynağı ve ısı koruyucusu kaldırılmalı ve buhar oluşmayıncaya kadar cihaz soğutulmaya bırakılmalıdır. Hesaplama aşağıdaki gibidir.

210°C fraksiyonu için

% (susuz)=(Fraksiyonun ağırlığı-W)x100/(100-W)

Burada W=210°C deki destilattaki gr olarak su

Diğer fraksiyonlarda su bulunmayacaktır. Rapor kümulatif olarak ve % 0.1 duyarlıkta yazılmalıdır.

Bu standart AWPA A1-80 ile aynıdır.

1.1.1.2.3 Benzen veya Ksilende Çözünmeyen Madde Miktarının Tespiti

ASTM standartlarında (D 367-73) benzende çözünmeyen, AWPA A1-80 standardında ise ksilende çözünmeyen madde miktarı dikkate alınmıştır. Fakat her ikisinde de işlem aynıdır. Yöntemin uygulanışı: Kroze (ince gözenekli,40 ml. kapasiteli) destile suyla yıkanır,

kurutulur ve yaklaşık 800°C'de 1 saat kadar ısıtılır. Kroze, çatlamaması için yavaşça soğutulur ve desikatöre konur. Sonra kroze HCl (1+1) içerisinde kaynatılarak süzme yerindeki gözeneklerden bütün kül artıkları atılır. Destile su içerisinde kaynatılır, destile suyla tamamen yıkanır, kurutulur ve yüksek sıcaklıkta tutulur. Bu işlemler yapıldıktan sonra temiz bir krozeye 0.45-0.55 gr çok ince taneli diatomaceous silika (AWPA'da Celite) konur ve düz bir şekilde kroze dibinde dağıtılır. Fırında 105-110°C'de 30 dakika kurutulur, desikatörde soğutulur ve tartılır. Krozenin ve diatomaceous silikanın ağırlığı toplam olarak kaydedilir. Suyu alınmamış orijinal örnek alınır ve gerekirse ısıtılır ve çözeltide bir kristal oluşmayıncaya ve örnek homojen hale gelinceye kadar karıştırılır. Su yüzdesi ASTM D 370 yada AWPA A1-80 6.bölüme göre tayin edilir. Örnek miktarı taze kreozotta 10 ∓ 1 gr, kullanılmış kreozotta 5 ∓ 0.5 gr ve kreozot çözeltilerinde 2 ∓ 0.1 gr alınır. 50 ml benzen (Ksilen) 50-60°C'ye ısıtılır ve karıştırma sırasında nümuneye ilave edilir. Örnek iyice karıştırılır ve içinde numune bulunan beher yada balon kaynamaya bırakılır.

Sonra süzme balonuna adaptörlü süzme tüpü konur ve önceden hazırlanmış ve darası alınmış kroze adaptör içine yerleştirilir. Benzen ile kroze doldurulur ve benzen emilmeden önce kroze içerisine nümuneyi içeren karışım yavaşça dökülür. Kroze ile içindekiler sıcak benzen ile renksiz bir süzüntü oluşuncaya kadar yıkanır. Sonra vakum azaltılır ve aseton ile bileşenler yıkanır. Kroze kaldırılır ve benzen ile ıslatılmış bir kağıt mendil yardımıyla krozenin dış tarafı temizlenir. Süzme krozesi 105 ∓ 5°C'de kurutma fırınına yerleştirilir ve sabit ağırlığa gelinceye kadar kurutulur. Süzme krozesi ve muhtevası tartılarak hesaplamalar yapılır. Aşağıdaki formüle göre benzende çözünmeyen madde yüzdesi hesaplanabilir.

$$\text{Benzende çözünmeyen madde \% si} = \frac{A-B}{C} \times 100 \times \frac{100}{100-D}$$

Burada A= Süzme krozesi + Diatomaceous silika + benzen (yada ksilen) de çözünmeyen madde miktarı.

B= Kurutulmuş diatomaceous silika içeren süzme krozesinin ağırlığı.

C= Numunenin ağırlığı.

D= Örnekteki suyun yüzdesi.

BS 144: 1973 standardında ise toluende çözünmeyen maddeler miktarı dikkate alınmaktadır.

1.1.1.2.4 Özgül Ağırlık

AWPA A1-80 standardının 4.bölümünde tanımlanan metod ASTM D 368-67'de de aynıdır. Bu standartlara göre; cihazlar 1.000-1.050, 1.050-1.100 ve 1.100-1.50 arasında dağılıma sahip üç hidrometre takımı, hidrometre silindiri ve termometreden oluşmaktadır. Hidrometre silindirinin uzunluğu yaklaşık 300 mm ve çapı en az 32 mm dir. Yöntemin uygulanışı aşağıdaki gibidir:

Hidrometreyi yüzdürmeye yetecek derinlikte silindire yağ konur ve homojen olması için karıştırılır. Sıcaklığı 38°C'ye yada tamamen sıvı değilse tamamen sıvı olabilecek sıcaklığa ayarlanır. Hidrometre daldırılır ve aletin dengeye gelmesi sağlanır. Sonra 0.1°C duyarlılıkla hidrometrenin sapından sıvının yüksekliği okunur. Skala üzerinde 1 mm'ye eşdeğer bir özgül ağırlık artması okunur. Sonra düzeltme tabloları kullanılarak gözlenen bu özgül ağırlık ölçme sıcaklığında 38/15.5°C'de özgül ağırlığa düzeltme yapılır.

BS 144 de esas itibariyle aynıdır.

1.1.1.2.5 Destilasyon Fraksiyonlarının ve Artıklarının Özgül Ağırlık Tayini

Bununla ilgili standartlar AWPA A1-80 ve ASTM D 369-67 dir ve birbirinin aynıdır. Bu standartlarda ayrıntılı bilgi bulmak mümkündür. Bu standartlara göre; Piknometre (Gay-Lussac tipi), su banyosu, termometre ve terazi kullanılmaktadır. Bu standart 38°C'nin

altında tamamen sıvı olan fraksiyonlara ve 38°C'de katı olan fraksiyonlara uygulanmaktadır.

1.1.1.2.6 Yağlı Emprenye Maddelerinin Dehidrasyonu

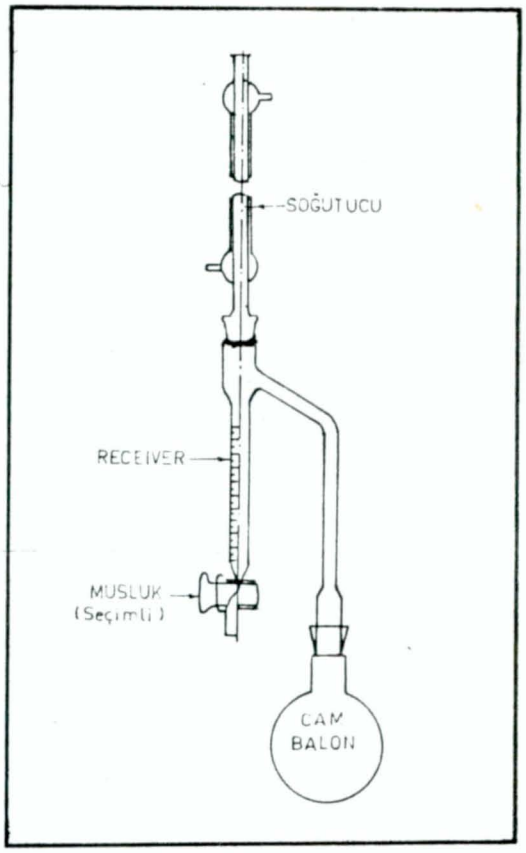
AWPA A1-80 ve ASTM D 370-67 standartları bu amaç için kullanılabilmekte olup her iki standart birbirinin aynıdır. Buna göre, 200-300 ml numune bakırdan yapılmış özel destilasyon kabına konur ve ağzı kapatılıp gerekli bağlantılar yapıldıktan sonra ısıtmaya başlanır. Buhar sıcaklığı 205°C ye ulaşıncaya kadar devam edilir. Destilasyon tamamlandığında ve ayırma hunisinde toplanan su ile yağ açık olarak görüldüğünde hafif olan yağ su üzerinden alınarak destilasyon kabına tekrar konarak iyice karıştırılır. Böylece susuzlaştırma işlemi tamamlanmış olur.

1.1.1.2.7 Su Miktarının Tespiti İçin Metodlar

ASTM D 95-70, AWPA A1-80 (Section 6) ve BS 144 (Appendix D) bu amaç için uygulanmaktadır. ASTM ve AWPA standartları yaklaşık birbirlerinin aynıdır. Reaktif olarak ksilen, % 20 benzen ve % 80 ksilenden oluşan bir karışım, petrol veya taşkömüründen elde edilen nafta (susuz), petrol destilatı (% 5'i 90-100°C arasında kaynayan ve % 90'ı 210°C'nin altında destillenen), kaynama noktası 100-120°C olan petrol fraksiyonu ve % 95 saflıkta olan izooktandır. Su miktarının tayini: numune destilasyon cihazına (Şekil 26) konup üzerine 100 ml reaktif ilave edilerek ısıtılmaya başlanır. Yoğunlaşarak cihazın dereceli kısmında toplanan suyun hacmi 5 dakika süreyle sabit kalıncaya kadar destilasyona devam edilir. Suyun ayrılması tamamlandığında cihaz soğutulmaya bırakılır.

Toplayıcıdaki suyun hacmi okunarak hesaplamalar yapılır. Suyun yüzdesi aşağıdaki formüle göre hesaplanır.

$$\text{Su } \% = \frac{\text{Toplayıcıdaki suyun hacmi}}{\text{Örnek ağırlığı (veya hacmi)}} \times 100$$



Şekil 26. Dean ve Stark tipi katran yağlarında ve petrol ürünlerinde su tayin düzeneği

1.1.2 Organik Çözücülerde Çözünen Emprenye Maddeleri İle İlgili Standartlar

1.1.2.1 Spesifikasyonlar

Bu konuda AWPA P8-77, P9-84 spesifikasyon standardı, ASTM D 1272-70, D 2604-71, D 2605-71 standartları ve BS 5707:1979 standardı bulunmaktadır.

AWPA P8-77 standardında organik çözücülerde çözünen emprenye maddeleri sınıflandırılmış ve özellikleri verilmiştir. P9-84 standardında ise organik çözücülerin özellikleri ve bu özelliklerin tespiti için uygulanması gereken standartlar verilmiştir.

ASTM D 1272-70 standardı AWPA P8-77 ile aynı olup pentaklorofenol ile ilgilidir. Bu standartta PCP'nin özellikleri ve kimyasal analizine ilişkin esaslar verilmiştir. Bu standarda göre susuz PCP, klorlanmış fenollerden min % 95, sodyum hidroksitte çözünmeyen

çözünmeyen maddelerden max % 1 içermesi gerekmekte olup, donma noktası min 170°C olmalıdır. Ayrıca AWPA P8-77'de bakır naftenat ve çözünebilen Cu-8-kinolinolat ve TBTO'nun özellikleri hakkında bilgiler verilmiştir.

BS 5707: 1979 standardında, genel amaçlar için uygulamalarda kullanılan organik çözücülerde çözünen emprenye maddeleri çözeltilerinin karekteristikleri verilmektedir. Standardın ikinci kısmı PCP ile ilgilidir. üçüncü kısmı ise muamele yöntemlerine temas etmektedir.

1.1.2.2 Analiz Standartları

Bu grup emprenye maddelerinin gerekli özelliklere sahip olup olmadığının tespiti için çeşitli standartlar geliştirilmiştir.

AWPA A5-83 standardı bu amaçla hazırlanmış olup PCP, Cu-naftenat ve TBTO'nun analizleriyle ilgilidir. Ayrıca ASTM D 1274-71 özellikle PCP ile ilgili bir analiz standardıdır. BS 5666: 1979'un 4, 5, 6 ve 7. kısımları organik çözücülerde çözünen emprenye maddelerinin (Cu-naftenat, Zn-naftenat, PCP, Pentaklorofenol laurate ve TBTO) kantitatif analizleriyle ilgili metodları ve uygulamaları içermektedir.

1.1.2.2.1 Kuru Haldeki PCP'de Toplam Asiditenin Tespiti

Bu konuyla ilgili AWPA A5-83 ve ASTM D 1274-71 standardı birbirinin aynıdır. Burada; numune alınarak metanolde çözündürülür ve daha sonra 0.1 N NaOH ile titre edilir ve aşağıdaki formüle göre toplam asidite hesaplanır.

$$D = \frac{(A-B) x C x 133.2}{W}$$

Burada: D= Ağırlık % si olarak hesaplanan PCP'nin toplam asiditesi

A= Titrasyonda sarfedilen 0.1 N NaOH'in ml hacmi

B= Metanolde çözündürülmüş numunenin titrasyonu için kullanılan 0.1 N NaOH'ın ml hacmi (Dört tespitin ortalaması)

C= NaOH'in normalitesi

W= Numunenin gram ağırlığı

1.1.2.2.2 PCP'de Alkalide Çözünmeyen Madde Miktarının Tayini

AWPA A5-83 ve ASTM D 1274-71'e göre alkalide çözünmeyen madde miktarının tespiti için 1 gr PCP'ye 50 ml % 4'lük NaOH ve 50 ml su ilave edilerek 60 ∓ 5°C'da 15 dakika kadar ısıtılır. Daha sonra Gooch krozesinden süzülerek su ile yıkanır ve 100°C'de sabit ağırlığa kadar kurutulur. Hesaplama:

Alkalide çözünmeyen madde % si= $\frac{A}{B}$ x 100

burada;

A= Kalan artığın gr miktarı

B= Kullanılan örnek miktarıdır.

1.1.2.2.3 PCP'nin Donma Noktası Tayini

ASTM D 1274-71 de 7.kısımda ve AWPA A5-83 de donma noktasının tayini için yöntem verilmiştir.

Bu standarda göre, emaye kroze yada nikel bir tüpe örnek konularak Bunsen bekinde direkt olarak alevde eritilirken standart termometre (160-190°C) ile karıştırılır. Ergimiş örneğin sıcaklığı tahmin edilen donma noktasının yaklaşık 10°C üzerinde bulunduğu zaman örnek devamlı surette karıştırılırken soğumaya bırakılır. En az 15 saniye sabit sıcaklıkta kalan en yüksek sıcaklık donma noktası olarak belirlenir.

1.1.2.2.4 PCP'nin Çözücülüğünün Tespiti

AWPA A5-83'e göre bu yöntem PCP için A Tipi Hidrokarbon çözücüsünün yeterli çözücülük özelliğine sahip olup olmadığının belirlenmesi amacıyla kullanılır.

1.1.2.2.5 Çözeltide ve Odunda PCP Miktarının Belirlenmesi İçin Klorür Tayini

AWPA A5-83 standardına göre PCP içeren çözeltilerin ve PCP ile emprenye edilen ağaç malzemenin $Ca(OH)_2$ (Kalsiyum hidroksit) ve $K(NO_3)_2$ (Potasyum nitrat) ile **lime-ignition** yöntemine göre yakılması sonucu numunedeki mevcut klor klorüre dönüşür ve daha sonra klorür geleneksel bir Volhart titrasyonuna göre tiyosiyanat ile titre edilir.

1.1.2.2.6 Bakır-Piridin Metoduyla Ağaç Malzemede ve Organik Çözücülerde PCP'nin Tespiti

AWPA A5-83'e göre, bakır piridin metodu suda çözünmeyen fakat kloroformda kolayca çözünen ve kahverengimsi sarı renk oluşturan bir bakır-piridin-klorofenol kompleksinin oluşturulmasına dayanmaktadır.

1.1.2.2.7 Bakır-Naftenat Çözeltilerinde (veya Emprenyeli Ağaç Malzemede) Bakır Tespiti

İmkânların sınırlı olduğu yerlerde kullanılabilen oldukça süratli sonuçlanabilen ve hassas neticeler verebilen bu yöntem AWPA A5-83'de verilmiştir. Buna göre, 3 gr numune bir behere konarak toluen, ksilen yada benzeri solventlerde çözündürülür ve süzülür. Çözüntü yıkanır ve iyice karıştırılır. Çözücü ısıtıcıda tamamen buharlaştırılır ve ondan sonra bütün organik maddeler tamamen yok oluncaya kadar güçlü bir şekilde ısıtılır ve 5 dakika soğutulur. 2 ml H_2SO_4 ve 3 ml HNO_3 ilave edilerek bir saat-camı ile kapatılıp numune tamamen çözününceye kadar hafifçe ısıtılır. Nitrik asitle yıkanır, SO_3 oluşuncaya ve geride kalan çözeltinin renksiz veya hafif yeşil çözeltisi görününceye kadar ısıtılır ve sonra 5 dakika soğutulur. NH_4OH ile nötralize edilir. Oluşan çökelti çözününceya kadar H_2SO_4 ilave edilir, soğutulur ve 125 ml'ye sulandırılır. % 20'lik KI ve % 20 lik sodyum tiyosiyanat ilave edilir ve iyice karıştırılır ve çözelti 0.01 N sodyum tiyosülfat ($Na_2S_2O_3.5H\ O$) ile titre edilir.

$$\% \ Cu = \frac{\text{Tiyosülfatın ml hacmi x 0.0635}}{\text{Numunenin gr ağırlığı}}$$

1.1.2.2.8 TBTO Tespiti

AWPA A5-83'e göre TBTO içeren numune 200 ml propan-2-ol ile çözündürülür ve 0.5 N HCl ile titre edilir.

$$((C_4H_9)_3Sn)_2O \ \% \ si = \frac{\text{14.9 x 0.5 N HCl'in titrasyon için gereken ml hacmi}}{\text{Numunenin gr ağırlığı}}$$

1.1.3 Suda Çözünen (Water-borne) Emprenye Maddeleriyle İlgili Standartlar

1.1.3.1 Spesifikasyonlar

AWPA P5-83 suda çözünen emprenye maddelerini sınıflandırmış ve özelliklerini vererek bunların testi için yöntemler belirlemiştir. Bu standartta bu grup emprenye maddeleri 7 sınıfa ayrılmış ve analitik sınır değerleri verilmiştir. Emprenye maddeleri (Water-borne), ACC, ACA, ACZA, CCA (Tip A, B, C), CZC, FCAP ve PAS (PCP-Amonyak solvent system) olarak ayrılmıştır.

ASTM standartlarında ise suda çözünen emprenye maddeleri ayrı ayrı standartlarda incelenmiş ve yine ayrı ayrı standartlarda test metodları verilmiştir. ASTM D 1032-76, D 1034-76, D 1325-64, D 1624-68, D 1625-71 standartları her bir grup emprenye maddesinin spesifikasyonunu vermiştir.

BS 1282:1975'de belirtilmiş odun zararları, emprenye maddelerinin sınıflandırılması, spesifikasyonları, emprenye yöntemleri verilmektedir. BS 4072:1974 standardı ise CCA tipi emprenye maddeleriyle ilgilidir.

1.1.3.2 Suda Çözünen Emprenye Maddelerinin Analizi

Bu grup emprenye maddeleriyle ilgili kimyasal analiz standartları AWPA A2-85, ASTM D 1033-76, D 1035-76, D 1326-70, D 1627-71, D 1628-71 dir. BS 5666:Part 3:1979 CCA tipi emprenye maddelerinin kalitatif analizleriyle ilgilidir.

BS 5666:Part 3:1979'da CCA tipi emprenye maddelerinin atomik absorpsiyon spektrometri ve kolorimetri yöntemiyle analiz esasları verilmiştir. Atomik absorpsiyon spektrometri yönteminin esası;bakır-krom ve arsenik bileşikleri seyreltik sülfürik asit ve hidrojen peroksit karışımıyla muamele edilir. Oluşan çözeltiye sodyum sülfat ilave edilerek oluşan çözeltilerin atomik absorpsiyon spektrometresinin kullanılmasıyla analiz edilmesine dayanmaktadır.

Kolorimetrik metodda prensip, emprenye maddesinin seyreltik sülfürik asit ve hidrojen peroksit çözeltisi ile emprenye maddesi muamele edilir ve oluşan çözeltinin bazı kısımlarında bakır ve krom çinko dibenzil ditiyocarbomate ve difenilkarbazit'le reaksiyona tabi tutulur. Arsenik ise gümüş dietil ditiyokarbonat ile reaksiyona sokularak arsine dönüştürülür ve oluşan renkli komplekslerin konsantrasyonları spektrofotometrik olarak ölçülür.

1.1.3.2.1 ACA ve Yangın Önleyici Formülasyonlarda Amonyak Tespiti

ASTM D 1326-76 ve AWPA A2-85'e göretespit deneyi şekil 27'de görülen düzenekte gerçekleştirilmektedir. Buna göre örnek bir destilasyon balonuna konulur ve sulandırılır. Üzerine 20 ml % 10'luk NaOH ilave edilir ve hemen lastik tıpa ile kapatılarak püskürtme tutucusuna bağlanır. Bir erlen içerisine 0.1 N H_2SO_4'den 100 ml konularak soğutucunun ucu H_2SO_4'ün tam içerisine girecek şekilde ayarlanır. Sonra H_2SO_4 içerisine 4 ile 5 damla metil kırmızısı damlatılır. Bütün bağlantıların sızdırmaz şekilde bağlanmasından sonra NaOH ve numune karışımı ısıtılmaya başlanır. Destilasyon başlangıçta yavaş sonra güçlü biçimde yürütülür. İndikatörün rengi değişmeye başladı-

ğında tekrar 0.1 N H_2SO_4 ilave edilir. Asit fazlalığı 0.1 N NaOH çözeltisi ile titre edilir.

$$\% NH_3 = \frac{AB-CD}{E} \times 1.703$$

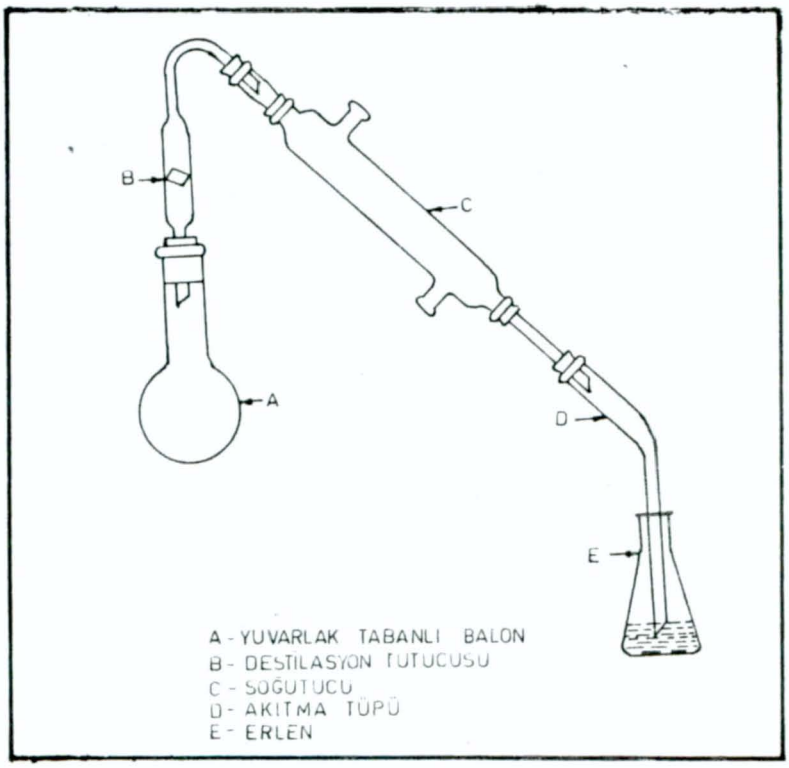
Burada; A= Toplama kabına ilave edilen H_2SO_4'ün ml hacmi

B= H_2SO_4'ün normalitesi

C= Asit fazlalığının titresinde kullanılan NaOH'in ml hacmi

D= NaOH'ın normalitesi

E= Kullanılan numunenin gram ağırlığı



Şekil 27.ACA'da NH_3 (Amonyak) tespitinin yapıldığı düzenek

1.1.3.2.2 ACA, CCA ve FCAP'de Arsenik Tespiti

Numune erlene konarak 50 ml'ye sulandırılır ve 50 ml HCl ve 20 ml H_3PO_4 ilave edilir. Bundan sonra çökelti oluşuncaya kadar buhar banyosunda ısıtılır. Dikkatli bir şekilde 15 dakika hafif şekilde kaynatılır. Sıcak çözelti vakum yardımıyla süzülür ve çökelti suyla iyice yıkanır. Çökelti içeren kroze aynı behere konarak süzüntü atı-

lır ve beher içerisine 10 ml H_2SO_4 konur ve beyaz duman çıkıncaya kadar bekte ısıtılır. Sonra soğumaya bırakılır ve soğuduktan sonra yavaşça ve dikkatli bir şekilde 100 ml su ilave edilir. Daha sonra 5 ml HCl ve 2damla metil oranj indikatörü ilave edilir ve bundan sonra $KBrO_3$ ile hemen titre edilir. Çökeltinin rengi kaybolduğunda titrasyon sona erdirilir.

$$\% \ As_2O_5 = \frac{A}{B} \times 0.5746$$

Burada; A= Numune titrasyonu için gerekli olan $KBrO_3$ çözeltisinin ml hacmi

B= Kullanılan numunenin gr ağırlığı

1.1.3.2.3 ACC, CCA, CZC ve FCAP'de Krom (6 değerlikli) Tespiti

Kuru numune yada süzülmüş kromlu çözelti erlene konarak 200 ml'ye sulandırılır. Sonra 3 ml H_3PO_4 ve 6 ml H_2SO_4(1:1) ilave edilerek çözelti iyice karıştırılır. Buna 25 ml demir (II) amonyum sülfat ve baryum difenilamin sülfonat indikatöründen 10 damla ilave edilir. Çözelti koyu pembe yada yeşil renge dönüşünceye kadar 0.2 N $K_2Cr_2O_7$ ile titre edilir. Ayrıca kör denemede yapılır.

$$\% \ CrO_3 = \frac{A-B}{C} \times 0.6668$$

Burada: A= Kör denemede gereken $K_2Cr_2O_7$'nin ml hacmi

B= Numunenin titrasyonu için gerekli 0.2 N $K_2Cr_2O_7$ çözeltisinin ml hacmi

C= Kullanılan numunenin gr ağırlığıdır.

1.1.3.2.4 CZC'de Çinko Tespiti

Kuru örnek yada süzülmüş çinkolu çözelti erlene konarak 50 ml'ye sulandırılır. Bu çözeltiye 8 ml % 50'lik H_2SO_4 ilave edilerek iyice karıştırılır. Çözelti dikkatlice karıştırılırken rengi porta-

kaldan yeşile dönüşünceye kadar $NaHSO_3$ damlatılır. Son renk değişiminden sonra 10 damla $NaHSO_3$ ilave edilerek SO_2'in hepsinin çıkması için hacmi 20-25 ml'ye azalıncaya kadar çözelti kaynatılır. Bundan sonra oda sıcaklığına soğutularak 50 ml su ilave edilir. NH_4OH ile çözelti nötralize edilir. Sonra 25 ml H_2SO_4 ilave edilir ve 150 ml'ye sulandırılır. Yaklaşık 10 gr $(NH_4)_2SO_4$ ilave edilerek çözününceye kadar karıştırılır. Daha sonra 6 damla difenilamin indikatörü ve 3 damla $K_3Fe(CN)_6$ ilave edilerek $K_4Fe(CN)_6$ çözeltisiyle titre edilir. Orjinal mavi renk krom beyazı yada uçuk yeşile dönüşünce titrasyon tamamlanmış olur. Hesaplama;

% Zn=0.597 AB/C şeklinde olur.

Burada: A= Numunenin titrasyonunda kullanılan $K_4Fe(CN)_6$ çözeltisinin ml hacmi

B= Düzeltme faktörü

C= Kullanılan numunenin gr ağırlığı

1.1.3.2.5 ACC, ACA ve CCA'da Bakır Tespiti

Standarda göre bakır tesbiti katı emprenye maddeleri ve taze çözeltilerde yapılmaktadır. Bir miktar numune erlene konarak üzerine 10 ml su ve 10 ml derişik HCl konur, kaynatılır ve sürekli bir çözelti oluşuncaya kadar NaOH ile nötralize edilir. Sonra çözelti çözününceya kadar damla damla HCl ilave edilir ve 20°C'den daha düşük derecelere soğutulur. Daha sonra 10 ml KI çözeltisi ilave edilerek tamamen karıştırılır ve 2 ml nişasta indikatör çözeltisi ilave edilerek 0.05 N $Na_2S_2O_3$ ile titre edilir. Koyu mavi rengin krem rengine dönüştüğü anda titrasyona son verilir. Hesaplama aşağıdaki gibidir.

$$\% \ CuO = \frac{AB}{C} \times 7.96$$

Burada: A= Numunenin titrasyonu için gereken ayarlı tiyosülfat çözeltisinin ml hacmi

B= $Na_2S_2O_3$ çözeltisinin normalitesi

C= Kullanılan numunenin ağırlığı (gr)

1.1.3.2.6 Bor Tespiti

AWPA A2'de yangın önleyici emprenye maddelerinde bor tespitine ait bu yöntem bulunmaktadır. Bir behere numune konarak 100 ml'ye sulandırılır. 1 ml derişik HCl ilave edilerek kaynama noktasına yaklaşıncaya kadar ısıtılır. Sonra % 10'luk $BaCl_2.2H_2O$'den 25 ml ilave edilir ve çökelmeye bırakılır. Çökelti süzülür ve sıcak su ile yıkanır. Süzüntü ve yıkama suları erlene alınarak yaklaşık 200 ml'ye sulandırılır ve % 10'luk NaOH ile hafif bazik yapılır. Soğuk çözelti içerisinden 20 dakika süre ile H_2S geçirilir. 15 dakika kadar çökmeye bırakılır, süzülür ve su ile yıkanır. Doymuş $Ba(OH)_2$ çözeltisi ilave edilerek ortam bazik yapılır. Amonyak tamamen çıkıncaya kadar kaynatılır, süzülür, yıkanır ve 150 ml'ye düşünceye kadar kaynatılır. 0.5 N HCl ile hafifçe asidik olması sağlanarak üzerine saat camı kapatılır ve 5 dakika kaynatılır, soğutulduktan sonra 3 damla metil kırmızısı ilave edilir ve NaOH çözeltisiyle renk pembeden sarıya tam dönüşünceye kadar nötralize edilir. Daha sonra 2 gr mannitol ve 4 damla fenolfitalein indikatörü ilave edilir ve pembe renk oluşuncaya kadar ayarlı NaOH ile titre edilir.

$$\% \; H_3BO_3 = \frac{\text{NaOH'ın ml hacmi x NaOH'ın normalitesi x 6.18}}{\text{Numunenin ağırlığı (gr)}}$$

1.1.3.2.7 Dinitrofenol Tespiti

Tartılmış numune bir behere konarak 150 ml suda çözündürülerek ayırma hunisine alınır ve sonra 1 ml derişik H_2SO_4 ilave edilir ve tamamen karıştırılır. Daha sonra 10 ml eter ilave edilerek kuvvetlice sallanır. İki fazın ayrılmasından sonra alttaki faz bir behere alınır. Her keresinde 10 ml eter kullanılarak ekstraksiyon 4 defa tekrarlanır. Eter fazı su banyosunda buharlaştırılır. Beher sonra 4 saat soğutulur ve geriye kalan madde dinitrofenol olarak tartılır. Hesaplama;

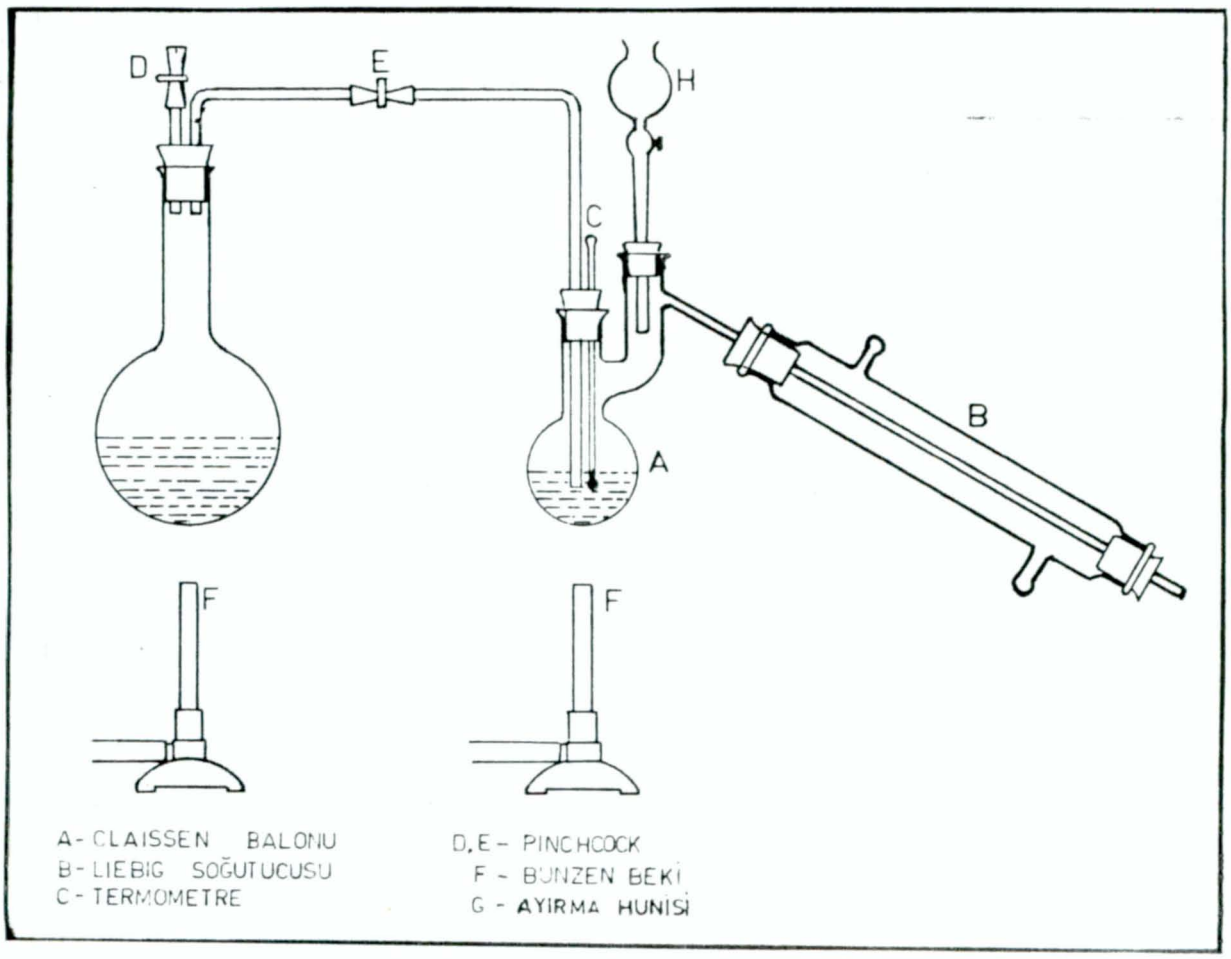
Dinitrofenol % si = Artık ağırlığı (gr) x 100

Na-pentaklorofenat % si = $\frac{\text{Artık ağırlığı (gr)}}{\text{Numune ağırlığı (gr)}}$ x 1.8

1.1.3.2.8 FCAP İçeren Çözeltilerde ve Emprenyeli Odunlarda Florür Tespiti

ASTM D 1035-76 ve AWPA A2-85'e göre florür içeren numune Claissen balonuna konarak (Şekil 28) üzerine 5 damla $KMnO_4$ (Potasyum permanganat, doymuş) ilave edilerek su ile toplam hacim 30 ml'ye tamamlanır ve 35 ml derişik H_2SO_4 ilave edilir. Düzenek kuruduktan sonra ısıtılmaya başlanır. 300 ml destilat toplanıncaya kadar destilasyona devam edilir. Sonra 8 damla sodyum alizarin sülfonat indikatör çözeltisi ilave edilir. 1 damla tampon çözeltisi (9.4 gr monokloroasetik ve 2 gr NaOH 100 ml suda çözündürülür) ilave edilip 0.1 N $Th(NO_3)_4 \cdot 4H_2O$ (Toryum nitrat) ile titre edilir.

$$\% F = \frac{0.1\ N\ Th(NO_3)_4\text{'un hacmi(ml)} \times Th(NO_3)_4\text{'ün normalitesi} \times 0.018}{\text{Kullanılan numunenin ağırlığı (gr)} \times 0.4} \times 10$$



Şekil 28. FCAP'ta florür tespit düzeneği

1.1.3.2.9 Yangın Önleyici Formülasyonlarda Fosfat Tespiti

Fosfatın tespiti için AWPA A2-85 standardında iki metod bulunmakta olup bunlar volumetrik ve gravimetrik metoddur.

Volumetrik metodun uygulanışı; 10 ml numuneye 30 ml derişik HNO_3 ve 5 ml derişik HCl ilave edilip, kahverengi dumanlar buhara dönüşünceye kadar kaynatılır. Kaynama, geride 5 ml çözelti kalıncaya kadar devam edilir. 38°C'ye kadar soğutulur. Sonra 5 ml derişik NH_4OH ilave edilir. Derişik HNO_3 ile turnusol kağıdı kırmızıya dönüşünceye kadar asitlendirilir. Fazladan 3 damla derişik HNO_3 ilave edilir. Çözelti konsantrasyonu % 15'den az olması halinde 50 ml, % 16-25 arasında 75 ml ve daha fazla konsantrasyonlar için 100 ml amonyum molibdat (% 15'lik) ilave edilerek çözelti yarım saat süreyle karıştırılır, süzülür ve çökelti % 1'lik HNO_3 ile % 1 NH_4NO_3 ve daha sonra su ile yıkanır. Çökelti behere alınarak 25 ml 1 N NaOH ilave edilir ve karıştırılarak çözündürülür. 3 damla fenol fitalein ilave edilerek 1 N HCl ile kırmızı renk kaybolunceya kadar titre edilir. Bununla beraber kör deneme de yapılır.

$$\text{Diamonyum fosfat \% si} = \frac{(A-B) \times 0.05744 \times C}{D}$$

Burada A= Kör titrasyon için gereken hacim (ml)

B= Numunenin titrasyonu için gereken hacim (ml)

C= HCL'in normalitesi

D= Çözeltinin özgül ağırlığı

Gravimetrik metodun uygulanışı aşağıdaki gibidir. Volumetrik metodda olduğu gibi numune derişik HNO_3 ve HCl ile işlem gördükten sonra ısıtılma muamelesi görür. Yıkanır ve sodyum molibdat ilavesiyle metoda devam edilir ve zaman zaman sallanır. Birbuçuk saat sonra Gooch krozesi vasıtasıyla süzülür. Sarı renkli çökelti tamamen Gooch krozesine geçinceye kadar % 1'lik HNO_3 ile yıkanır. Gooch krozesine sarı çökeltinin dolmasıyla % 1'lik HNO_3 ile beş kere yıkanır. Sonunda Gooch krozesi destile suyla doldurulur ve mümkün olabilecek kuruluğa kadar emilir. Kroze ve çökelek 105°C'de 2 saat kurutulur ve

ve tartılır. Sonuç aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$\text{Diamonyum fosfat \% si} = \frac{\text{Sarı çökeltinin ağırlığı x 0.704}}{\text{Çökeltinin özgül ağırlığı}}$$

1.1.3.2.10 Yangın Onleyici Formülasyonlarda Sülfat Tespiti

AWPA A2-85'e göre; 100 ml'ye sulandırılmış numuneye 5 ml derişik HCl ve 20 ml alkol ilave edilerek alkol uçuncaya ve çözelti rengi yeşil oluncaya kadar hafifçe kaynatılır 200 ml'ye kadar sulandırılır, kaynayıncaya kadar ısıtılır (Tip C 6 değerlikli krom içermediği için buna gerek yoktur) 20 ml % 10'luk $BaCl_2$ ilave edilip güçlü bir şekilde karıştırılır ve üzeri kapatılıp 1 saat kadar saat camı ile çökelmeye bırakılır. Soğuduktan sonra süzülür. Oluşan çökelek süzüntüde klorürden arınıncaya kadar sıcak su ile yıkanır. Kağıda alınarak bir krozeye konur, kurutulur ve elektrik fırınında yakılır. Soğutulur ve baryum sülfat olarak tartılır.

$$(NH_4)_2SO_4 \text{ \% si} = \frac{BaSO_4 \text{ ağırlığı x 56.62}}{\text{Numunenin ağırlığı}}$$

1.1.3.2.11 pH Tespiti

ASTM D 1627-71 ve AWPA A2-85'e göre çözeltilerin pH'sı cam elektrot kullanan metod yada aynı sonucu sağlayabilecek 0.1 pH hassasiyette ölçebilecek başka bir yöntem kullanılmalıdır. pH tayini ASTM için ASTM E 70 referans verilmektedir.

1.2 Türkiye'de Uygulanan Standartlar

Ülkemizde standartların hazırlanması Türk Standartları Enstitüsü tarafından gerçekleştirilmektedir. Daha önceki konularda bahsedildiği gibi Türkiye'de emprenye endüstrisi yeni gelişmekte olan bir sanayi kolu olduğundan ilgili standartlar da yeni yeni düzenlenmektedir. Ayrıca emprenyeli ağaç malzeme kullanan kuruluşlar tarafından şartnameler ortaya konmuştur. Bunlar da genelde kreozotla ilgili olmaktadır.

Türk Standartları Enstitüsünün TS 788 nolu standardı Ahşap Emprenye Maddeleri adı altında şu anda uygulamada bulunmaktadır. Ayrıca TS 116, 126, 127, 134, 343, 344, 345 (Revizyonda), 4329, 4392, 4393 ve 4394 nolu standartları emprenye maddeleri, ahşap emprenye maddelerinin muayene yöntemlerine ilişkin standartları bulunmaktadır.

1.2.1 Yağlı Emprenye Maddeleri

1.2.1.1 Spesifikasyon

Ülkemizde uygulamada bulunan TS 788 standardı emprenye maddelerini gruplandırmıştır. Bu standarda göre 2.10 maddesinde yağlı maddeler; ana maddeleri karbolinlen, katran, klor-naftalin preparatları ve diğer karışık yağlı maddeler, kokunun istenmediği yerlerde kullanılmayan özellikle kuru ahşabın emprenyesinde kullanılan yıkanmaya dayanıklı yağlı emprenye maddeleri olarak tarif edilmiştir.

TS 4329/1985 nolu standart kreozotla ilgili olup, kreozot damıtma verimleri, kullanım amaçları ve yerlerine göre 2 tipe ayrılmıştır.

Tip 1. Haber ve enerji nakil hatlarında, kanamanın istenmediği yerlerde kullanılan kreozottur.

Tip 2. Deniz inşaatlarında ve demiryolu traverslerinin emprenyesinde kullanılan kreozottur.

Bu standarda göre kreozot, maden kömürünün yüksek sıcaklık karbonizasyonuna tabi tutulması sonunda oluşan maden kömürü katranının damıtılmasıyla 200°C ile 355°C sıcaklıklar arası elde edilen destilatlardan oluşur. Sıcak uygulamada kullanılan kreozot 32°C'a soğutulduğunda 2 saatlik bir sürede tamamen sıvı olarak kalmalıdır. Soğuk uygulamada kullanılan kreozot ise 15.5°C'a soğutulduğunda 2 saatlik bir bekleme süresi sonunda sıvı olarak kalmalıdır. Diğer fiziksel ve kimyasal özellikler tablo 30'da verilmiştir.

Tablo 30. TS 4329'a göre kreozotun diğer fiziksel ve kimyasal özellikleri

Özellikleri	Tip 1	Tip 2
Özgül ağırlık 38°C/15.5°C		
Sıvı kreozot	min 1.05	min 1.08
235°C-315°C arası	min 1.027	min 1.03
315°C-355°C arası	min 1.095	min 1.110
355°C üzeri	-	min 1.160
Destilasyon % (ağırlıkça)		
210°C ye kadar	max 2.0	max 2.0
235°C ye kadar	max 12.0	max 12.0
270°C ye kadar	20.0-40.0	20.0-40.0
315°C ye kadar	45.0-65.0	45.0-65.0
355°C ye kadar	65.0-82.0	65.0-75.0
Su miktarı % (hacimce) üretimde	max 1.5	max 1.5
kullanımda	max 3.0	max 3.0
Benzende çözünmeyen madde miktarı % (ağırlıkça) üretimde	max 0.5	max 0.5
kullanımda	max 1.5	max 1.5

Tablo 30 incelendiğinde; bu standarda göre kreozotun özellikleri ASTM D 390-67 standardında mevcut özelliklerin aynısı olduğu görülecektir. Sıvılık özellikleri ise BS 144:1973 ile aynıdır.

Ülkemizde esas kreozot tüketicileri olan DDY, TEK, PTT ve Jandarma Kuvvetleri Komutanlığının emprenye yapan firmalar için koydukları şartnamelerde kreozot'a ait ayrıntılı özellikler verilmiştir. Bu şartnamelerde BS 144 esas alınmıştır. Bunlara göre kreozotun özellikleri tablo 31'de görülmektedir.

1.2.1.2 Test Yöntemleri

Şartnamelerde kreozotun BS 144 ve TS 116, 126, 127 ve 134'e göre teste tabi tutulması istenmektedir. Bu standartlar şu amaçlarla kullanılmaktadır.

TS 116 kreozotun yoğunluk tayini

TS 126 kreozotta bulunan su miktarının tayini

TS 127 kreozotta bulunan benzende çözünmeyen madde miktarının tayini

TS 134 kreozotun destilasyonu

BS 144: 1973 kreozotun yoğunluğu, sıvılığı, su miktarı, destilasyon aralıkları, ekstrakte edilebilen fenol miktarı ve toluende çözünmeyen madde miktarının tayinini kapsamaktadır.

1.2.1.2.1 Su Miktarının Tespiti

TS 126 standardı bu amaç için kullanılmaktadır. Bu standart ASTM D 370-67 standartının aynısı olup kullanılan cihazlarda aynısıdır.

TS 126'ya göre test metodu 3'e ayrılmıştır:

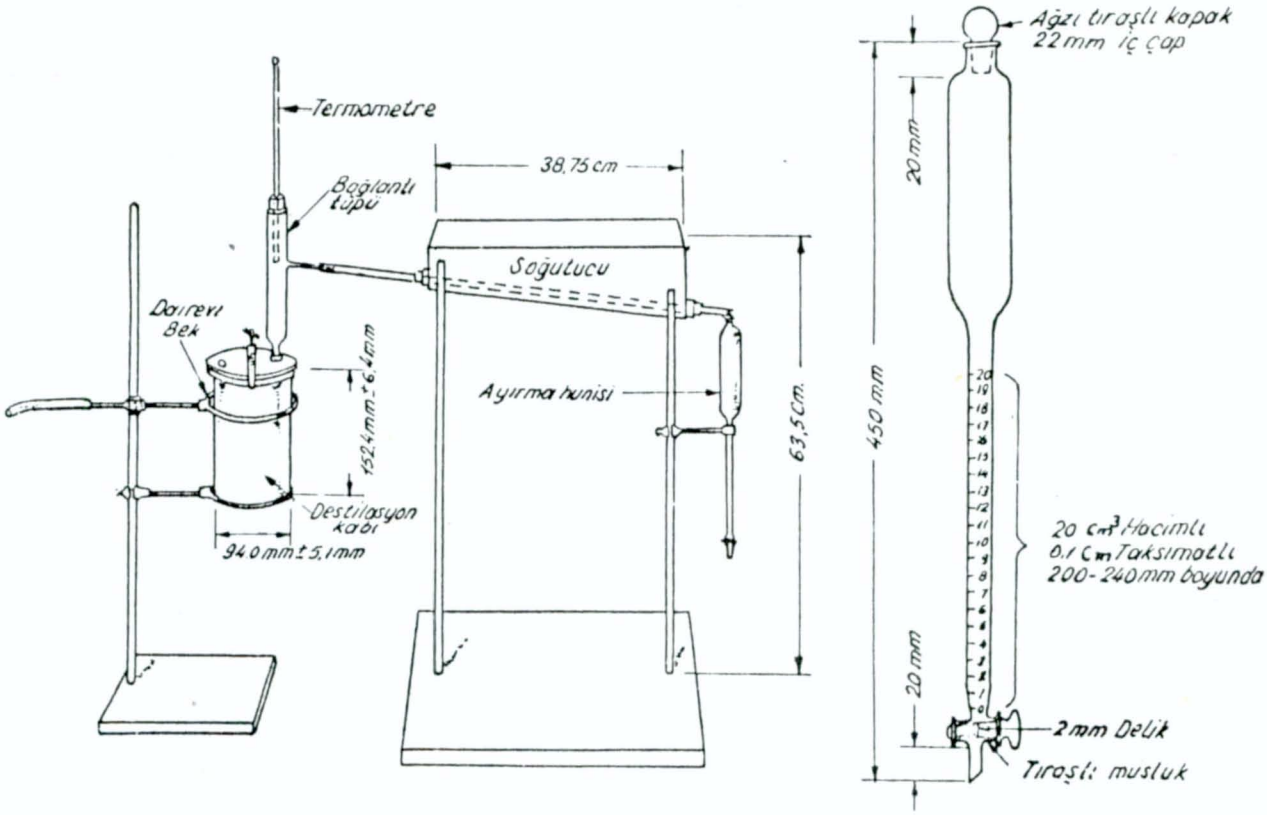
Birinci Metot; Kreozot numunesi TS 134'e göre destile edildiğinde 210°C'nin altında geçen destilatta ölçülebilecek miktardaki su bir mezur ile ölçülür.

Tablo 31. Şartnamelere göre kreozotun özellikleri

Özellikleri	DDY	PTT ve Jandarma K.K.
Özgül ağırlık, 38°C da	1.003-1.108	1.003-1.108
Su miktarı % (hacimce)		
üretimde	max 1.5	max 1.5
kullanımda	max 3.0	max 3.0
Destilasyon % (ağırlıkça)		
205°C ye kadar	max 6	max 5
230°C ye kadar	max 40	5-30
315°C ye kadar	max 78	40-78
355°C ye kadar	min 60	73-85
Fenol miktarı, 315°C ye kadar olan destilatında	5 ml-20 ml/100 gr	5 ml-20 ml/100 gr
Toluen'de çözünmeyen madde miktarı % (ağırlıkça)	max 0.06	max 0.06
Benzende çözünmeyen madde miktarı % (ağırlıkça)	-	max 0.5
Test standartları	BS 144:1973	TS 116 TS 126 TS 127 TS 134

İkinci Metot; Bu metot örnekte sadece su tayininin istendiği yerlerde uygundur.

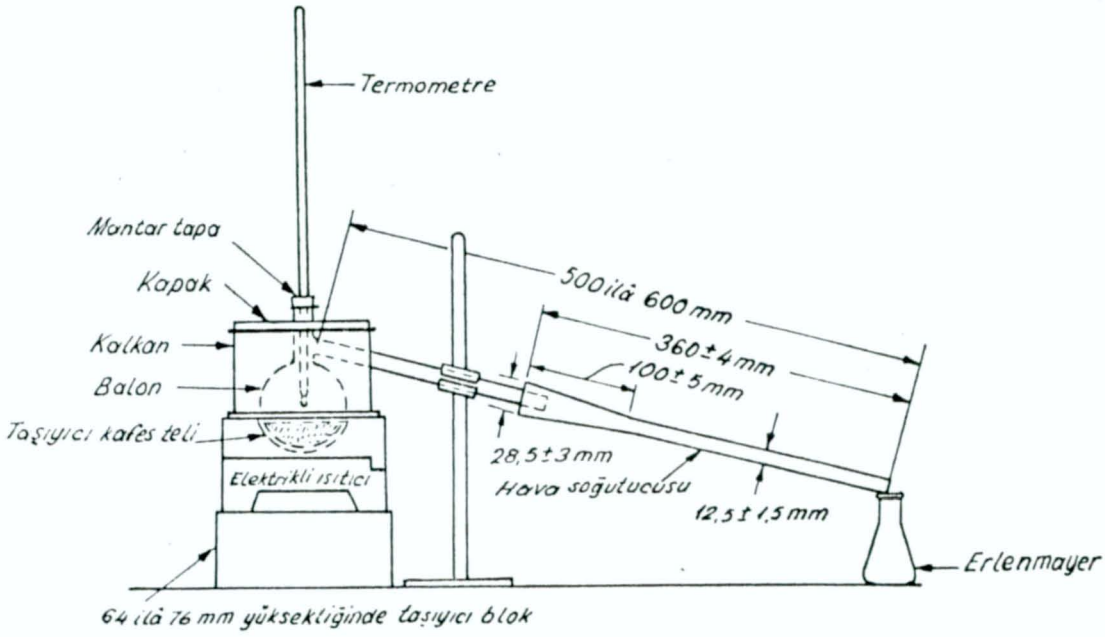
Üçüncü Metot; Kreozot numunesi destilasyon ile diğer testlere tabi tutulacak ise ve % 3'den de fazla su içeriyorsa su tayini aşağıda olduğu gibi yapılır. Destilasyon cihazı; bakırdan yapılmış destilasyon termometre, soğutucu ve ayırma hunisinden oluşmaktadır. Su tayini aynen ASTM D 370-67 ve AWPA A1-80'de olduğu gibi yapılır.



Şekil 29. Su tayin düzeneği ve ayırma hunisi

1.2.1.2.2 Kreozotun Destilasyonu

TS 134/1983 standardında ele alınan bu konu esas itibariyle ASTM D 246-73 ve AWPA A1-80 standartlarında olduğu gibidir. Bu standarda göre kullanılan cihazlar destilasyon balonu, soğutucu, kalkan, kafes tel, bunzen beki bacası, toplama kapları, ısı kaynağı (elektrikli ısıtıcı veya bunzen beki),terazi ve termometredir. Damıtma düzeneği şekil 30'da gösterilmiştir.



Şekil 30. Kreozot damıtma düzeneği (Elektrikle ısıtılan)

Standarda göre damıtma işlemi: Deney numunesi % 3'den fazla su içeriyorsa TS 126'ya göre suyu alınır ondan sonra deneye tabi tutulur. % 3'den fazla su içermeyen 100 gr numune balona konarak damıtmaya başlanır. Destilasyon kabı ve numune 0.05 gr duyarlıkta tartılmalıdır. Damıtma başlangıçtan 45 saniye sonra damlacıkların oluşmasından belli olmaktadır. Başlangıçta destilasyon hızı ilk 2 dakika içerisinde 90 ile 100, daha sonra deney boyunca 80 ile 100 damla olmalıdır. Gerektiğinde, soğutucu içerisinde katılaşmayı önlemek amacıyla soğutucu hafifçe ısıtılır. Destilatlar destilasyon sıcaklıklarına ulaşıldığında alınarak yerine temiz bir toplama kabı konur. İstenilen en yüksek sıcaklığa erişildiğinde ısıtmaya son verilerek soğutucu içerisinde biriken destilatlar son toplama kabı içerisine akıtılır. En yüksek sıcaklığa ulaşıldığında destilasyon balonu hemen ısı kaynağından alınır. Balondaki kalıntı, buhar çıkışı duruncaya kadar kapalı bırakılır ve sonra tartılır.

Deney boyunca termometre ilk durumunda kalmalıdır. Destilasyon fraksiyonlarının sıcaklık aralıkları şunlardır:

210°C ye kadar
210°-235°C arası
235°-270°C arası
270°-315°C arası
315°-355°C arası
355°C üzeri

Hesaplama aşağıdaki gibi yapılır.

Eğer numune su içeriyorsa

210°C ye kadar

% (susuz numuneye göre) % si=(F-W) $\frac{100}{100-W}$

İkinci ve kalıntı da dahil olmak üzere diğer fraksiyonlarda (susuz numuneye göre) % =F $\frac{100}{100-W}$

Burada:

F= Fraksiyon kütlesi gr olarak

W= 210°C ye kadar geçen su miktarı gr olarak

Deneyin yapıldığı yerde barometrik basınç (deniz seviyesindekinden) farklı ise sıcaklık düzeltmeleri yapılmalıdır.

1.2.2 Diğer Emprenye Maddeleriyle İlgili Türk Standartları

1.2.2.1 Spesifikasyon

TS 788 standardı bu grup emprenye maddelerini çeşitli kullanış yerlerine ve kimyasal maddelere göre sınıflandırmıştır. Bu standarda göre emprenye maddeleri tablo 32'deki gruplara ayrılmıştır.

TS 788'de ayrıca emprenye maddeleri kullanış yerlerine göre aşağıdaki sınıflara ayrılmıştır.

a- Ahşabın mantarlara karşı korunmasında ve mücadelesinde ve işlenmiş ahşabın böceklere karşı korunmasında kullanılan,

b- Yapıdaki ahşaba arız olan böceklere karşı mücadelede kullanılanlar,

c- Ahşabın güç tutuşur hale getirilmesinde kullanılan,

Tablo 32.TS 788'e göre suda ve organik çözücülerde çözünen emprenye maddeleri grupları ve ana maddeleri

Grup	Ana maddesi
Çinko bileşikleri	Çinko bileşikleri (çinko fluorosilikatlar hariç)
NF tuzları	Dinitrofenollü ve dinitrofenolsüz alkali florürler
U tuzları	Dinitrofenollü ve dinitrofenolsüz alkali florürler ve dikromatlar
UA tuzları	Dinitrofenollü ve dinitrofenolsüz alkali florürler, alkali arsenat ve alkali dikromatlar
SF tuzları	Siliko florür
BF tuzları	Biflorür (Hidrojen florür)
Bor preparatları	İnorganik bor tuzları
Karışık preparatlar	Ana maddeleri çok farklı olan bu grup preparatlar kristal, toz veya çözelti halinde CCB, CCA gibi tuzlardır
Yağ ve tuz karışımları	Önceki gruplarda belirtilen (Florürler hariç) bileşikleri içeren tuzlarla yağlı maddelerin karışımlarından oluşur
Fosfatlar	İnorganik fosfatlar
Silikatlar	Silikatlar
Köpük yapıcılar	Organik esaslı bileşikler
Mavi lekeye ve mantarlara karşı kullanılan maddeler	Özel preparatlar
Kayının ardaklanmasına karşı kullanılan maddeler	Özel preparatlar
İşlenmiş ahşaba arız olan böceklere karşı kullanılan	
Tuzlar	Biflorürler (Hidrojen florürler)
Yağlı maddeler	Katran ürünleri
Gazlar	Akrilonitril sınıfından olan gazlar

d- Özel amaçlar için kullanılan emprenye maddeleri,

Bundan başka bu sınıflarda bulunan emprenye maddeleri de ayrıca tiplere ayrılmıştır. Bu tipler daha önce belirtilen bileşikler ve tuzlardan oluşmakta ve iyice karmaşık bir durum almaktadır.

1.2.2.2 Analiz Standartları

TS 788'de verilen emprenye maddelerinin kimyasal analizlerine ilişkin herhangi bir standart verilmemiş olup sadece kimyasal, fiziksel ve biyolojik etkilerine ait olan ve halen revizyonda bulunan TS 345 standardı bulunmaktadır. Gelecek bölümlerde incelenecektir.

2. EMPRENYE MADDELERİNİN ETKİLERİNE AİT STANDART TEST YÖNTEMLERİ

Emprenye maddelerinin bileşimlerinin ve kimyasal özelliklerinin bilinmesi yanında etkilerinin de kullanıcılar tarafından bilinmesi önemli olmaktadır. Bu amaçla etkilerinin muayenesi amacıyla kullanılan çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemler, laboratuvar, alan ve servis testleri olarak ayrılmıştır. Laboratuvar muayene yöntemlerinde emprenye maddesi ya doğrudan zararlıya karşı test edilmekte yada emprenye edilmiş ağaç malzeme numuneleri teste tabi tutulmakta ve alan ile servis muayenelerinde ise emprenyeli ağaç malzeme denemeye tabi tutulmaktadır.

En önemli ve hassas sonuçlar, servis ve alan denemelerinde elde elde edilmekle beraber uzun zaman alması nedeniyle laboratuvar denemeleri önem kazanmaktadır. Bu amaçla laboratuvarda uygulanabilecek test yöntemleri geliştirilmekte ve uygulanmaktadır.

2.1 Avrupa'da ve Amerika'da Uygulanan Standart Testler

Bu konuda da yine AWPA, ASTM, BS, BWPA, NWPC, DIN ve EN standartları uygulamada bulunmaktadır. Genelde bu standartlar esas itibariyle birbirinin aynı olmaktadır.

2.1.1 Laboratuvar Denemeleri

2.1.1.1 Emprenye Maddelerinin Mantara Karşı Etki Derecesini Ölçmede Kullanılan Standartlar

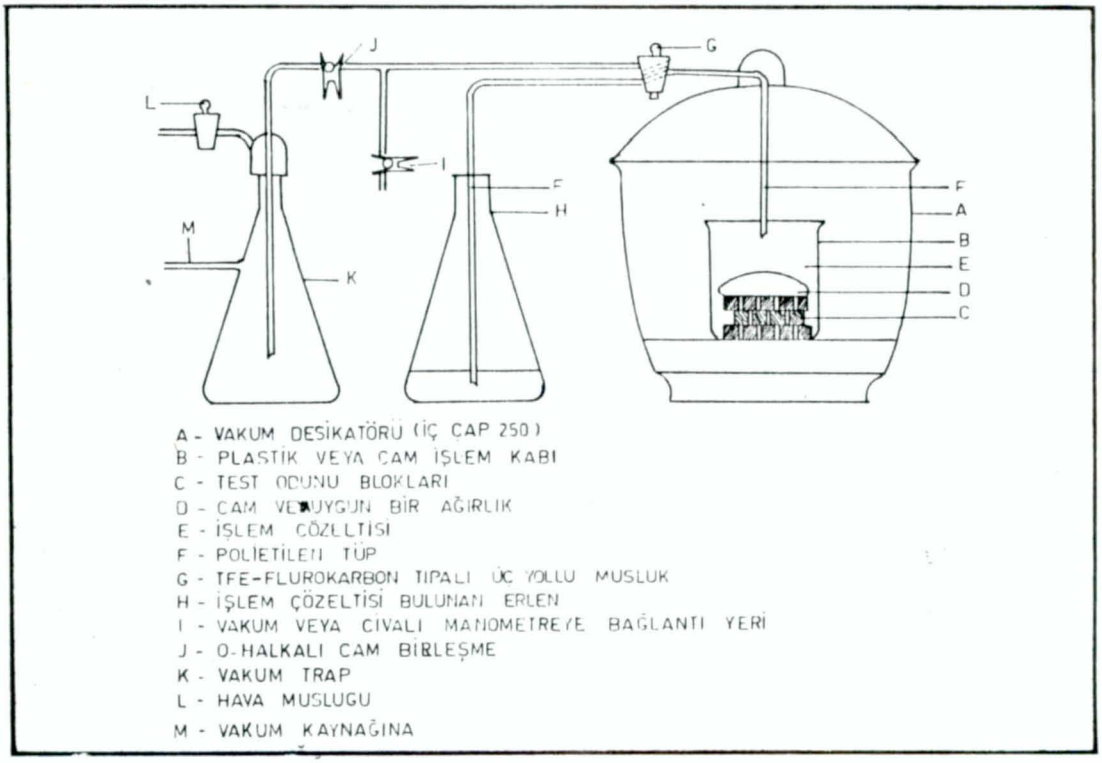
Her yıl araştırma laboratuvarlarında, yüzlerce emprenye maddesi mantarların etkilerine karşı eleme testinden geçirilmekte fakat bunlardan ancak çok az bir kısmı laboratuvar testlerine seçilir. Ondan sonra da belki de daha çok azı alan testlerine seçilebilmekte olup bunların ancak bir veya ikisi servis testlerine geçebilmektedir (Wilkinson, J.G., 1979). Bu nedenlerle emprenye maddesi öncelikle laboratuvar denemelerinden geçirildikten sonra diğer testlere tabi tutulmaktadır.

BS 6009:1982 (EN 113) standardı emprenye maddelerinin mantarlara karşı toksik değerlerinin tespitine aittir. Bu standart, emprenye maddelerinin bir agar besin ortamında Basidiomycetes türü mantarlara karşı dolu hücre yöntemiyle emprenye edilmiş odunda toksik değerinin tespiti amacını taşımaktadır. Metot test örnekleri olsa da olmasa da, suda çözünmeyen maddelere, suda çözünmeyen organik emprenye maddelerine, suda çözünen maddelere uygulanabilmektedir.

Prensip, hassas odun türü örneklerinin emprenye maddesinin çeşitli konsantrasyonlardaki çözeltisi ile emprenye edilerek Basidiomycetes mantarlarına karşı toksik değerlerinin saptanmasıdır.

Bütün durumlarda testlerde kullanılan mantarlar; iğne yapraklı ağaç odunu için Conioptiora puteana (Schumacher ex Fries) Karstan ve yapraklı ağaç odunu için Polyporus versicolor L. ex Fries'dir. Emprenye maddesi türüne göre; kreozot ve benzeri ürünler için Lentinus lepideus Fries ex Fries, diğer ürünler için ise Poria monticola Murrill mantarları kullanılır. Standarda göre; 15 mm x 25 mm x 50 mm boyutlarında Pinus sylvestris L. ve Fagus sylvatica odunları işleme tabi tutulmaktadır. Testlerde emprenyeli, emprenyesiz ve test numunelerinin kontrolu için hazırlanan odun örnekleri kullanılmaktadır. Test yöntemi aşağıdaki gibidir:

Emprenyeden önce test numuneleri numaralanarak fırına yerleştirilir ve 18 saat (105 ∓ 2°C'de) bırakılır. Desikatörde soğutulduktan sonra başlangıç ağırlığı tartılır (m_o) ve tekrar desikatöre konarak emprenye edilinceye kadar orada muhafaza edilir. Emprenye çözeltisi en az beş seri konsantrasyon halinde hazırlanır, sonra kuru tartıları alınan numuneler her seri çözeltiye konarak vakum altında emprenye işlemleri yapılır (Şekil 31).



Şekil 31. Ağaç numunelerin vakumla emprenye edilmesi için kullanılan düzenek

Bundan sonra numuneler kurutulur ve kondisyonlanarak son tartıları yapılır (m_1). Sterilize bir ortamda 7 haftadan fazla olmamak üzere kültür kaplarındaki kültür ortamında mantarlar aşılanır. Aşılama 1 haftalıktan az olan kültürden sağlanır. Kültür ortamının yüzeyi tamamen mantar miselleri ile kaplanır. Bu ortam hazırlandıktan sonra her bir kültür kabına biri emprenyeli diğeri ise emprenyesiz (kontrol) olmak üzere iki test numunesi konur. Test 16 hafta devam eder. Testin sonunda numuneler yapışan misellerden temizlenir ve kültür kabından alınır. Her bir örnek 0.05 gr duyarlıkta tartılır (m_2). Sabit ağırlığa kadar kurutulduktan sonra 0.01 gr duyarlıkta

tartılır (m_3) ve hesaplamalar yapılır, toksik değerler saptanır. hesaplama sonunda % 3 den daha az ağırlık kaybına sahip numuneler atılır. Eğer toksik değerin tespitinde, kesin olarak aksi gösterilmedikçe işlem konsantrasyonlarında olan birden fazla test numunesi atılırsa, test bu konsantrasyonlarda geçersiz sayılır ve test tekrarlanmaktadır. Toksik değer sınırı, her bir numunedeki ağırlık kayıpları hesaplanarak başlangıç ağırlığı ile oranlanır ve düzeltme faktörü kullanılarak bu değer düzeltilir. Eğer herhangi bir test numunesinde düzeltilmiş ağırlıkta bir artış bulunursa takip eden herhangi bir hesaplama sıfır kabul edilerek bu artış kaydedilir.

ASTM D 1413-76 standardında emprenye maddesinin optimal laboratuvar koşullarında seçilen mantarlarla seçilen odun örneklerinin çürümesini önlemede etkili olan minimum önleyici doz miktarı belirlenmektedir. AWPA M10-77 standardı da aynı koşulları sağlamaktadır.

ASTM D 1413-76 standardına göre; kondisyonlanmış odun örnekleri suda veya organik çözücülerde çözünen emprenye maddeleri çözeltileriyle belirli konsantrasyon serilerinde emprenye edildikten sonra kondisyonlanır ve bir veya daha fazla odun çürütücü mantar türlerinin (Her biri seri için tek bir mantar türü) etkisine maruz bırakılır. Seçilen mantar türü için emprenye maddesinin koruyucu minimum dozu ve absorpsiyon miktarı belirlenir. Test mantarları, iğne yapraklı odunlar için; Lentinus lepideus Fr., Gloeophyllum trabeum Pers. ex Fr. (Lenzites trabea Pers. ex Fr.) Poria placenta (Fr) Cook (Paria monticolar Murr.) yapraklı ağaçlar için ise; Coriolus versicolor (L.) Quel. (Polyporus versicolor L. ex Fr.) dir.

Kültür ortamı, malt agar ve toprak tabakalı bir ortam olup deneyin tamamlanmasından sonra test blokları kontrol edilerek ağırlık kaybı hesaplamaları yapılır ve çürüme olarak bloklardaki eğilme, daralma ve yumuşamalar dikkate alınır.

AWPA M10-77 standardı ASTM D 1413-76 standardı ile aynıdır.

NWPC 1.4.1.1/1970 ve NWPC 1.4.1.2/1970 standartları toprak blok testleriyle mikolojik testlerin yapılmasını içermektedir.

2.1.1.2 Emprenye Maddelerinin Böceklere Karşı Etki Derecesini Ölçmede Kullanılan Standartlar

BS 5217:1975 (EN 20), BS 5218:1975 (EN 21) ve BS 5437:1977 (EN 491) standartları emprenye maddelerinin laboratuvar yöntemleriyle böceklere karşı koruyucu toksik değerlerinin tespiti amacıyla Avrupa ülkeleri tarafından kabul edilmiş ve uygulamada bulunmaktadır

EN 20 standardına göre emprenye maddelerinin Lyctus brunneus (Stephens) erginine karşı etki derecesi emprenyeli numuneler vasıtasıyla tespit edilir.

EN 21 standardında ise Anobium punctatum (De Geer) larvalarıyla emprenye maddelerinin etki dereceleri laboratuvarda tespit edilmektedir.

EN 49 ise Anobium punctatum (De Geer) yumurta ve larvalarına karşı emprenye maddelerinin toksik değerinin laboratuvar ortamında tespit amacını gütmektedir.

Bu standartlarda kullanılan cihazlar genelde aynı olmakla beraber bazıları farklı olmaktadır ve çeşitli ağaç türleri kullanılmaktadır.

EN 20 standardına göre, test numunelerinin boyutları 100 mm x 40 mm x 15 mm olup uzunluğuna yüzey alanı teorik olarak 110 cm^2 dir. Test numunelerinin enine kesitleri suda çözünen emprenye maddesi test edilecekse parafin vaksı ile, organik solvent emprenye maddeleri içinse jelatin ile kapatılarak numuneler çözelti serileriyle daldırma yöntemiyle emprenye edilir, kurutulur ve kondisyonlanır. Bu arada birim yüzeye alınan emprenye maddesi miktarı da tespit edilir. Emprenye işleminden sonra numuneler 2 hafta süre ile kondisyon odasında kondisyonlanır. Daha sonra test numuneleri böcek etkilerine maruz bırakılır. Normal olarak 12-16 haftada yumurtlama sağlanır. Bununla beraber tek bir emprenye maddesi test edilirse 8 hafta sonra deney son bulur.

Test numuneleri kontrol edilerek oluşan delikler ve erginler sayılır. Kontrol örneklerinden ilk erginlerin çıkmasından iki hafta

sonra erginlerin çıkış miktarı maksimuma ulaşmıştır.Burada deneme durdurulur ve çıkış delikleri görülmeyen örnekler kesilerek larva delikleri incelenir. Yaşayan ve ölmüş böcekler sayılır ve onların gelişme safhası not edilir. Bu yöntem Radyografisiz yöntem olarak bilinir. Bir de Radyografili yöntem vardır. Bu yöntemde X ışınları kullanılmaktadır. X ışınları böcek tasallutuna uğramış odunların incelenmesinde kullanılmaktadır. Bütün test numuneleri böceklerin yumurtlamasına maruz bırakıldıktan 2 ay sonra böcek tasallutu gözlenir. Kontrol örneklerinde böcek tasallutu yoksa test tekrarlanır. Testin sonunda örnekler kesilerek çıkış delikleri sayılmalı ve sonuçlar not edilmelidir. Not edilmesi gereken hususlar şunlardır;

- larvaların görünüşü,
- yaşayan ve ölmüş larvaların durumu,
- larva deliklerinin durumu,
- hayat devresinin tamamlanması

Test sonunda test edilen maddenin toksik değeri; aşağıdaki iki konsantrasyon ile ifade edilir.

- hiç bir larva gelişmesinin olmadığı veya hafif bir delme faaliyetinden sonra larvaların öldüğü en düşük konsantrasyon
- önemli ölçüde delme veya ergin çıkışı ile kendini gösteren larvaların hayatını sürdürebildiği daha sonraki düşük konsantrasyon

EN 21 standardına göre; testte kullanılan odun Pinus sylvestris L. olup boyutları 25 mm x 15 mm x 50 mm'dir. Bunların geniş yüzeylerine 10 adet 5 mm derinliğinde delikler açılmakta ve bu deliklere larvalar konularak test edilmektedir. Sonuçlar testin başlamasından 25 hafta sonra ya radyografisiz yöntemle yada X-ışını kullanarak radyografik yöntemle değerlendirilmektedir. Sonuçta öldürücü konsantrasyon ile larvaların yaşamını sürdürebildiği en düşük konsantrasyon belirlenir. Kontrol örneklerinde larvaların en az % 70'i yaşamalıdır. Aksi halde test yeniden tekrarlanmalıdır.

2.1.1.3 Emprenye Maddelerinin Korozifliğinin Tespiti

Laboratuvar testleri, emprenye maddesinin tesisdeki metalik kısımları ile ahşap malzemede kullanılan metalik bağlantı elemanlarına nasıl etki ettiğinin çok iyi bilinmesi yönünden önemli olmaktadır (Wilkinson, 1979).

Korozyon denemeleri emprenye maddelerinin emprenye işlemlerindeki konsantrasyonunda olan çözeltileri içerisine tartılmış hafif çelik, aliminyum ve diğer metallerin batırılması ile yapılır. 6 aylık deneme sonunda numuneler temizlenir, tartılır ve korozyonluk derecesi ölçülür. Böylece ilgili emprenye maddesinin korozif konsantrasyonu belirlenir. Denemelerde belirli boyutlarda ve ağırlıklarda belirli materyaller kullanılarak mukayese imkanı sağlanır. Bununla ilgili olarak AWPA M14-72 standardı uygulamada bulunmaktadır.

2.1.2 Alan Denemeleri

Bu çalışmalarda çürümeye sebep olan mantar türünü ve böcekleri seçmek mümkün değildir. Bu nedenle sonuçlar laboratuvar sonuçlarından daha az tekrarlanabilmektedir. Bu denemeler emprenye maddeleri hakkında çok az bilgi vermekle beraber daha gerçek sonuçlara ulaşılmasını sağlamaktır.

Alan denemelerinde üç önemli bozunma bulunmaktadır. Toprakla temasta olmayan ağaç malzemedeki çürüme, toprakla temastaki ağaç malzemenin çürümesi ve taze biçilmiş kereste üzerinde yetişen mantarların yapmış olduğu bozunmalardır (Wilkinson, 1979). Toprakla temastaki ağaç malzemenin denemelerinde kullanılan başlıca standartlar ASTM D 1758-74 ve AWPA M7-83 standardıdır.

Bu standartlara göre belirli boyutlarda hazırlanmış ve çeşitli retensiyonlarda emprenye maddesi içeren kazıklar alan denemelerine tabi tutularak çeşitli yıllarda kontrol edilir ve sonuçlar raporla bildirilir. ASTM D 2278-66 ve AWPA M8-56 standardı direklerle alan denemelerini kapsamakta ve yaklaşık aynı yöntemi içermektedir.

NWPC 1.4.2.1 1971 standardı alan denemeleriyle emprenye maddelerinin mikolojik testlerinin nasıl yapılacağını açıklamaktadır. Böylece büyük boyutlu numunelerle emprenye maddeleri hakkında bir bilgi elde edilebilecektir.

Bu denemelerde her türlü çevre şartları dikkate alınarak ona göre değerlendirme yapılmalıdır.

2.1.3 Deniziçi Denemeleri

ASTM D 2481-70 (AWPA M19-67) standardı küçük boyutlu odun örnekleri ile deniz içinde emprenye maddesinin etki derecesini ölçmek için kullanılmaktadır. Buna göre küçük boyutlu odun paneller veya bloklar belirli bir emprenye maddesinin bir seri konsantrasyondaki çözeltileriyle emprenye edilir, belirlenmiş yöntemlere göre işleme tabi tutulur ve deneme sonuçları çevre şartlarına göre değerlendirilir.

Kullanılan ağaç türü güney veya Ponderosa çamı yada Duglas göknarının diri odunudur. Numune boyutları paneller için (mm): 6 x 38 x 152 yada 19 x 76 x 460. Bloklar için (mm): 19 x 19 x 19 dir. Numune boyutlarının denemelerde ve serilerde sabit kalması gerekmektedir.

Test numuneleri çeşitli konsantrasyonlarda emprenye edildikten sonra bloklar paslanmaz çelik yada plastik kaplı tellerle bağlı durumda deniz suyuna sokularak denemeye tabi tutulur. Deneme süresi 6, 12, 18, 24 ve 36 ay'dır. Süre sonunda her deneme materyali ayrı ayrı incelenerek aşağıdaki sembollere göre değerlendirilir.

Sembol	Değer
10	Mantar etkisi hiç yok
9	Hafif tahribat
7	Orta derecede tahribat
4	Ağır tahribat
0	Tamamen tahrip olmuş

Daha sonra her derecedeki materyal sayısı belirlenerek ağırlıklı ortalama bulunur.

NWPC 1.4.2.2/1973 standardına göre,yöntem, deniz suyunda kullanılan ve basınç yöntemleri uygulanarak farklı emprenye maddeleriyle muamele edilen ağaç malzemenin deniziçi zararlılarına karşı test edilmesini kapsamaktadır. Bu standarda göre, 25 x 75 x 200 mm boyutlu Pinus sylvestris L. diri odunu kullanılmakta olup çıtanın ortasında 25 mm çapında bir delik bulunmaktadır. Test numuneleri ilk beş yıllık peryot esnasında bir yıllık aralıklarla kontrol edilir. Deniz zararlılarının etkisini değerlendirmek için aşağıdaki sistem kullanılmalıdır.

Koşul	
Zarar rastlanmadı	0
Hafif tahribat	1/3
Orta derecede tahribat	2/3
Tamamen tahrip edilmiş	1

Deneme materyali X ışınlarıyla incelenerek değerlendirilir.

2.1.4 Emprenye Maddelerinin Yangın Önleyici Etkisinin Muayenesi

Emprenye maddelerinin,özellikle yangın önleyici emprenye maddelerinin etki derecelerini ölçmek amacıyla bazı standartlar yayınlanmıştır (ASTM E69-50, E160-50 ve BS 476 (Part 7):1971). Bu testlerle yangın önleyici emprenye maddeleri ile muamele edilmiş ve emprenyesiz ağaç malzemenin yanmaya karşı dayanımı ve tutuşma eğilimi ölçülmektedir.

ASTM E 69-50'ye göre ağaç malzemenin tutuşabilme özelliğini azaltmak için emprenye edilen ağaç malzemenin tutuşabilme özelliklerini test etmek amacıyla ateş borusu deneyi uygulanmakta ve iki metod geliştirilmiş bulunmaktadır. Birinci metoda göre ateş borusunda denemeye tabi tutulan ağaç malzemenin ağırlık kaybının yüzdesi zamana göre devamlı surette tespit edilmektedir. Ikinci metoda göre

ise ağaç malzemenin ağırlık kaybı % si deney sonunda belirlenmektedir. Deney sonunda yapılan hesaplamalarla ağırlık kayıpları belirlenerek rapor edilir.

Crib test yöntemi (ASTM E 160-50) en fazla kullanılan standart metodlardan birisi olup esas itibariyle basınçlı yöntemlerle yangın önleyici emprenye maddeleri kullanılarak emprenye edilen ağaç malzemenin yanma özelliklerinin tespiti için uygun bulunmaktadır (Berkel, 1972). Crib test olarak adlandırılan ASTM E 160-50'ye göre belirli boyutlardaki çıtacıklar yığın haline getirilerek tutuşturulmakta ve belirli bir zaman sonra deneye son verilerek numunelerdeki ağırlık kayıpları tespit edilmektedir.

2.2 Türkiye'de Uygulanan Standart Testler

Ülkemizde emprenye maddelerinin etki derecelerini ölçmede kullanılan standartlar, TS 345 ve TS 788 nolu standartlar olup TS 788 standardı emprenye maddesinin yangını önleyici ve geciktirici özelliğinin test edilmesi amacıyla geliştirilmiştir.

TS 345 nolu standart emprenye maddelerinin mantarlara, böceklere, yıkanmaya ve korozyona karşı etki derecelerini ölçmek için hazırlanmıştır. Fakat bu standart şu anda revizyonda olduğu için ne gibi değişiklikler içerdiği hakkında bir bilgi edinilememiştir.

2.2.1 Emprenye Maddelerinin Mantarlara Karşı Etki Derecelerinin Muayenesi

TS 345'e göre bu amaçla kullanılan metodlar, çeşitli kuruluşlarca üretilen emprenye maddelerinin etkilerini ve mukayeselerini kapsamaktadır. Buna göre; kolay emprenye edilebilen bir dizi ahşap numune çeşitli konsantrasyonlarda emprenye çözeltileriyle muamele edildikten sonra saf kültür mantarı tahribatına maruz bırakılır. Böylece ahşapta oluşan tahribatla emprenye maddesinin önleyici etki sınırı belirlenir.

Muayenede kullanılan odun numuneleri 50 x 25 x 15 mm boyutlarında Pinus sylvestris L. diri odunudur. Odun reçinesiz, budaksız ve muhtelif deneyler için aynı özellikte hazırlanmış olmalıdırlar.

Deney mantarları iğne yapraklılar için Coniophora cerebella, Polyporus vaporarius (Poria vaporaria), Lenzites abietina, Lentinus aguamosus (Lentinus lepideus) ve Merilius lacrimans (Merilius domesticus), meşe için, Daedalea quercina ve Coniophera cerebella, kayın ve diğer yapraklılar için, Polystictus versicolor ve Coniophora cerebella'dır.

Numuneler, 105°C'de ağırlığı sabitleşinceye kadar kurutulur ve bir desikatörde soğutulduktan sonra 0.1 gr duyarlıkta tartılır. Tartımdan sonra numuneler 110-160 mm Hg'ya eşit vakumla 20 dakika süre ile emprenye maddesi (çözeltisi) ile emprenye edilerek üzerleri kurutma kağıdı ile silinir ve hemen tartıları alınarak alınan emprenye maddesi miktarı tespit edilir. Numuneler emprenye işleminden sonra organik çözücülerde ve uçucu maddelerde çözünen emprenye maddeleri ile emprenye edildiği takdirde 4 hafta açık havada, suda çözünen emprenye maddeleri ile emprenye edildiğinde ise 14 gün süre ile kapalı bir cam kapta kurutulur.

Besin ortamı; yoğunlaştırılmış 50 gr malt hülasası ve 30 gr agar ufalanmak suretiyle 1000 cm^3 damıtılmış su ile bir kaba konarak maddeler iyice çözününceye kadar buhar veya su banyosunda ısıtılır.

Besin maddesi steril kaplarla saklanmalıdır. Her bir deney için kullanılacak kültür kaplarına 45 cm^3 besin çözeltisi konur ve ağzı pamukla kapatıldıktan sonra 1,2 atu basınç altında buharla yaklaşık yarım saat süre ile steril hale getirilir. Soğutulduktan sonra besin ortamına kuruma çatlakları oluşmadan önce mantarlar yerleştirilerek deneye hazır zemin oluşturulur.

Kuruma işleminden sonra emprenye edilmiş numuneler ve kontrol numuneleri steril bir altlık üzerinde besin ortamına yerleştirilir. Ortamın steril hale getirilmesi için kaplar ve altlık bir kaç kere aleve yada kapalı bir kap içinde buhara tutulur. Numuneler kültür kaplarına yerleştirildikten sonra ağzı steril bir pamukla kapatılır.

Deney koşulları % 60-70 nisbi rutubet ve 20°C sıcaklıkta ve direkt güneş ışını almayan bir yerdir. Deneyin süresi 4 ay'dır. Bu süre sonunda deney numuneleri kültür kaplarından çıkarılarak misellerden temizlenir. Tırnak batırma suretiyle numunelerin tahrip şekli 1 ile 4 b sembolleri arasında belirlenir:

1- Mantar tahribatı hiç yok,

2a-Mantarların yer yer, az etkisi altında kalmış,

2b-Bütün yüzeylerde az etki altında kalmış,

3a-Yer yer, çok etki altında kalmış,

3b-Bütün yüzeylerde çok etki altında kalmış,

4a-Yer yer tamamen tahrip olmuş,

4b-Numune tamamen tahrip olmuş,

Numuneler 1-2 gün havada bırakılır ve 105°C'de ağırlığı sabit hale gelinceye kadar kurutulduktan sonra soğutulup tartıları alınarak ağırlık kaybı tespit edilir. Ağırlık kaybı % si deney numunesinin deneyden önceki ağırlığı (A2) ile deney sonrası ağırlığı (A3) arasındaki farkın deney numunesinin ilk emprenyesiz ağırlığa (A1) oranının 100 ile çarpımıdır.

$$\% \text{ ağırlık kaybı} = \frac{A_2 - A_3}{A_1} \times 100$$

Suda çözünen emprenye maddelerinde % 1, yağda çözünen emprenye maddelerinde % 2'den fazla konsantrasyonlarda yapılan hesaplamalarda hatalı sonuçlar elde edilecektir. Bu nedenle, bu amaçla yapılan denemelerde aynı özellikteki kontrol örnekleri bu mantarların etkisine tabi tutulmadan aynı şartlarda kapalı bir kapta saklanarak mukayese yoluyla işleme tabi tutulan örneklerin son ağırlıkları bulunur.

Çeşitli konsantrasyonlardaki emprenye maddeleri çözeltisi ile emprenye edilmiş parçalarda tahribatın tespit edildiği en yüksek konsantrasyonu takip eden, tahribatın tesbit edilmediği en küçük konsantrasyon emprenye maddesinin koruma sınırı olarak kabul edilir ve kg/m^3 olarak ifade edilir.

2.2.2. Emprenye Maddelerinin Böceklere Karşı Etki Derecelerinin Muayenesi

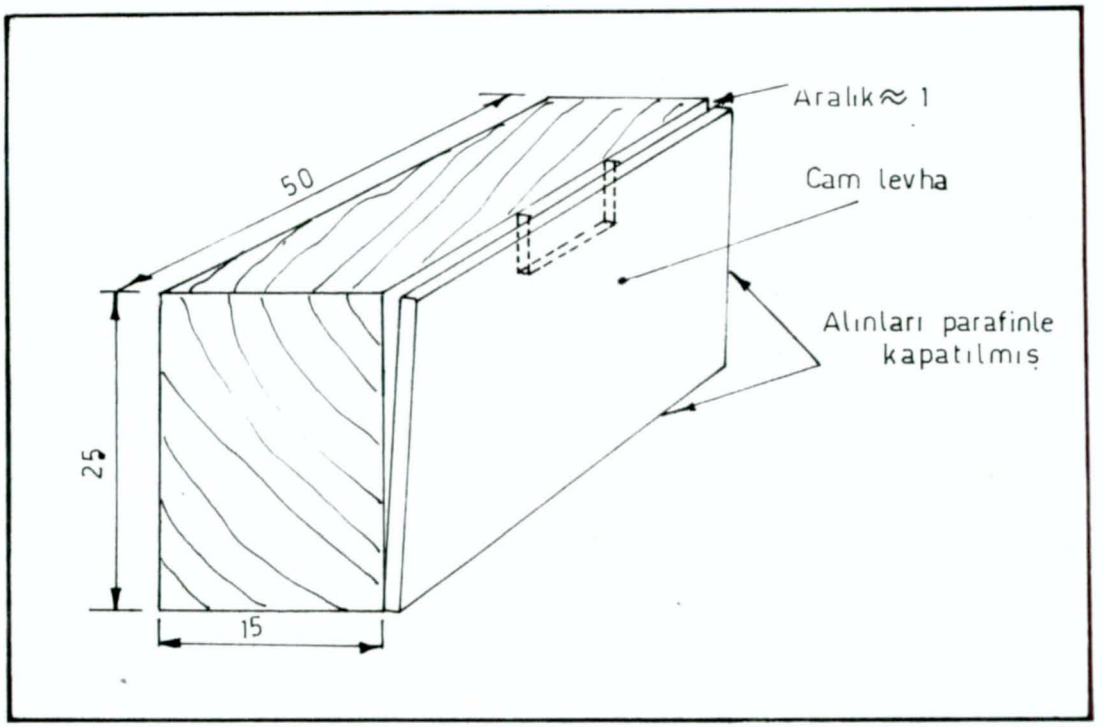
TS 345'de bu amaç için detaylı bilgi verilmiştir.

2.2.2.1 Önleyici Etkilerin Tespiti

Bu standarda göre Hylotrupes bajulus kurtları kullanılmakta ve ahşabı delip delmediğine bakılmaktadır. Numuneler sarıçam diri odunundan hazırlanmakta olup 50 x 25 x 15 mm boyutlarındadır. Ayrıca 1 mm kalınlığında 25 x 50 mm boyutunda cam levha kullanılır. Her emprenye metodu ve her emprenye süresi için 4'ü emprenyeli 2'si emprenyesiz kontrol örneği, emprenye maddesinin etki derecesini ölçmek için yapılan denemelerde her deney için 6'sı emprenyeli 4'ü emprenyesiz 10 adet numune kullanılır. Standart aşağıdaki gibi uygulanır:

Numunelerin alın yüzeyleri parafin veya parafin mumu ile kapatıldıktan sonra 20°C sıcaklıkta ve % 60-70 bağıl nemde bir hafta süreyle bırakılır. Emprenye edilecek numuneler beşer saniye sürelerle bir kaç kere daldırılarak emprenye edildikten sonra fazlasının süzülmesi için cam çubuklar üzerine konarak akması sağlanır. Emprenyeli numuneler 20 ∓ 2°C sıcaklıkta ve % 60-70 nisbi rutubette 4-5 hafta bekletilir.

Deney kurtları yeni yumurtadan çıkmış 10 adet kurt olup bunlar % 97-98 nisbi rutubette ve 28 ∓ 1°C sıcaklıkta oluşmuş olmalıdırlar. Bunlar en fazla üç gün beklemiş olmalıdır. Daha sonra numunelerin geniş yüzeylerinden birisinin üzerine cam levha ve arasına 1 mm kalınlığında dikine cam çubuk konarak sıcak parafine daldırıldıktan sonra soğutulur ve cam çubuk çekilerek arada boşluk oluşması sağlanır (Şekil 32). Bu boşluğa kurtlar yerleştirilerek 20 ∓ 2°C sıcaklık ve % 70-75 nisbi rutubetteki bir ortamda, Hylotrupes'lerde ise NaCl çözeltisi üzerinde bırakılır.



Şekil 32 .Deney için hazırlanan odun numunesi ile cam arasında boşluk oluşması

Deneyin başlamasından itibaren dördüncü hafta 2 emprenyeli 1 emprenyesiz numune yarılarak yaşayan kurt bulunup bulunmadığına bakılır yaşayan kurt varsa 12 hafta sonra bütün örnekler yarılarak ölen kurtların miktarı, tahrip şekli belirlenerek rapor edilir. Emprenye maddesinin kullanılabilmesi için kurtların tamamının 12 hafta sonra ölmesi gerekmektedir. Bu amaçla, emprenye maddesinin konsantrasyonu ve absorpsiyonu ona göre ayarlanmalıdır.

Uzun süreli denemelerde numuneler normal çatı altında $20 \mp 2^{o}C$' de ve % 60-70 nisbi rutubette 3,6 ve 10 sene bırakılır. Deney sonunda numuneler incelenerek tahribat sonuçları değerlendirilir.

2.2.2.2 Kurtarıcı Etkinin Tespiti

Bu denemelerde 120 x 100 x 200 mm boyutlarında öz odunu az çam kalasları kullanılır. Her emprenye maddesi ve her emprenye metodu için en az 4 numune kullanılır ve bu metod emprenye işlemine tabi tutulmuş ağaç malzemelerden temin edilir. Numunelerin enine kesitle-

rine 10 adet 30 mm derinliğinde ve 3-5 mm çapında delik delinerek bu deliklere Ev teke böceği kurtları konur ve % 95-98 rutubette ve 28 °C sıcaklıktaki bir ortamda 3-6 ay süre ile muhafaza edilerek süre sonunda tahribat ve öldürücü miktar belirlenir.

2.2.2.3 Zehirlilik Derecesinin Tespiti

Standart boyutlu sarıçam diri odunundan her değişik konsantrasyon, bekleme ve deney süresi için 6-10 adet emprenyeli ve 2-3 adet emprenyesiz numune kullanılır. Deney süreleri 4 ve 12 haftadır. Deney numuneleri daha önce açıklandığı gibi vakum altında emprenye edilir. Emprenyeden önce ve sonra deney numunelerinin tartıları alınarak alınan emprenye maddesi miktarı tespit edilir ve 4 hafta süre ile 20 ∓ 2°C'de % 60-70 nisbi rutubette bekletilir.

Deneme böceği olarak Hylotrupes bajulus (Ev teke böceği) yumurta yada kurtları ve Anobium punctatum De Geer kurtları kullanılır. Bunlar da 28 ∓ 1°C'de ve % 97-98 nisbi rutubette oluşmuş ve en fazla 3 gün muhafaza edilmiş olmalıdırlar. Deney kurtları deney numunelerine uygun şekilde delinmiş deliklere konarak delikler pamuk veya kağıt tıkaçlarla tıkanır. Kurtların deliklerde serbest olmasına dikkat edilmelidir. Deney, 20 ∓ 2°C sıcaklık ve uygun nisbi rutubette yapılır. Her deney için ayrı bir ortam kullanılır.

4 ve 12 haftalık deney süresi sonunda numuneler incelenerek rapor edilir.

2.2.3 Emprenye Maddelerinin Yıkanma Derecelerinin Tespiti

Emprenye maddeleri, su içerisinde yada suyla temasta olan yerlerde kullanılan ahşap malzemenin emprenyesinde kullanıldığında ağaç malzemeden yıkanabilmekte ve bu nedenle de yeterli koruma sağlayamamaktadır. Bunun için bir emprenye maddesinin, kullanılmadam önce yıkanma derecesinin bilinmesinde fayda görülmektedir. Yıkanma derecesini tespit etmek amacıyla TS 345'de iki metod standart hale getirilmiştir.

2.2.3.1 Mikolojik Yöntem

Bu yönteme göre emprenye edilmiş numuneler yıkama işleminden sonra mantarların etkisine bırakılır ve etki derecesindeki düşmeye göre değerlendirilir.

Yıkama işlemi şöyle olmaktadır: Hava kurusu emprenye edilmiş numunelerin hücre boşluklarına 20 ∓ 2°C sıcaklıktaki bir odada mümkün olduğu kadar damıtık su doldurulur. Böylece difüzyon yoluyla emprenye maddesi damıtık su içerisine geçer. Yıkama işleminde 10 kadar numune 1 litre hacmindeki şişelere 600 ml'lik damıtık su ile konur. Şişeler 5 gün oda sıcaklığında çalkalanarak muhafaza edilir. Bu sürede hergün iki kez su yenilenir. İki gün kurutulmayı takiben tekrar 5'er günlük yıkama ve 2 günlük kurutma işlemi 3 hafta devam ettikten sonra numuneler 2-3 gün havada kurutulur. Bu arada yıkama ağırlık kayıpları da tespit edilir. Ağırlık kaybı % 1'i bulmalıdır. Daha sonra bu numuneler mikolojik deneye tabi tutularak koruma sınır değerleri tespit edilerek yıkanma kabiliyeti bulunur.

$$\text{Yıkanma kabiliyeti} = \frac{\text{Yıkanmış ahşapta koruma sınır değeri}}{\text{Yıkanmamış ahşapta koruma sınır değeri}}$$

2.2.3.2 Kimyasal Yöntem

Bu yönteme göre, emprenye edilmiş numuneler parçalanarak kademeli olarak yıkanmaktadırlar.

Bu yöntemde de kullanılan odun türü, çam diri odunu olup emprenyeden sonra 3 mm kalınlığında parçalara ayrılır. Parçalara ayrılan çıtacıklar bir kavanoz içinde dikine şekilde istif edildikten sonra 14 gün süreyle kavanozun ağzı kapalı bir şekilde bırakılır. Bu süre sonunda çıtacıklar tamamen kuru olacak şekilde kavanozun kapağı yavaş yavaş açılır. Sonra çıtacıkların, vakum altında 600 ml su içinde tamamen su ile doygun hale gelmesi sağlanır. Çıtacıklar daima 1. günde 2 ve 4 saat, 2. ve 3. günlerde 8'er saat, nihayet daha sonraki 3 gün süresince 72 saat 600 ml damıtık su içinde bırakılır.

Yukarda açıklandığı şekilde yıkanan çıtacıklardan dışarı alınan emprenye maddesi toplamının yıkanmadan önceki emprenye maddesine bölünüp 100 ile çarpımına "Yıkanma Hızı" denir.

2.2.4 Emprenye Maddelerinin Korozyon Etkilerinin Tespiti

TS 345 standardı bu hususu da kapsamaktadır. Bu standarda göre, korozyon etkisinin tespiti için iki yöntem vardır.

2.2.4.1 Saçlarla Yapılan Kısa Süreli Daldırma Yöntemi

Bu yöntemde, saç levhalar 20 ∓ 1°C sıcaklıkta ve 80 ∓ 2°C'de emprenye çözeltisi içerisinde tutulur. Deney süresi 20°C'de 14 gün, 80 ∓ 2°C'de 24 saattir. Eğer korozyon oluşumu zamana bağlı olarak tespit edilecekse 7,14 ve 28, ve 24, 48 ve 96 saattir.

Kullanılan saç levhalar, çelikten 1 mm x 50 mm x 30 mm boyutlarında olup deneyden önce zımparalanır ve işaretlenerek CCl_4 veya trikloroetilen ile yıkanarak yağları giderilir ve tartıları alınır.

Kontrol çözeltisi olarak;

a- pH değeri 6-7 olan damıtık su

b- Analiz için % 1'lik Sodyumflorür çözeltisi

c- % 10'luk Mağnezyumflorosilikat ($MgSiF_6.6H_2O$) çözeltisi kullanılır.

Çözelti kabı 1.25 litre hacminde olmalıdır.

Saç levhalar çözelti içerisine dikine olarak kıskaçlarla sacın üst yüzeyi su yüzeyinden 10 mm derinliğe kadar batırılır. Aynı zamanda paralel deneyler yapılmalıdır. Deney sonunda saçlar çözeltiden çıkarılarak yıkanır. Eğer korozyon artıkları saca yapışıksa yıkanmadan 105°C'de kurutulur. Sonra korozyona uğramış kısımlar içerisinde inhibitör bulunan % 20'lik HCl çözeltisi yada katodik bir işlemle % 10'luk NaOH çözeltisi ile giderilir ve tartılır.

Yapılan gözlemlerde gözle fark edilen delik şeklinde korozyonun olması emprenye maddesinin reddedilmesini sağlar. 14 günlük deneme sonunda 60 gr/m^2'den büyük korozyona sebep olan emprenye

maddelerinin etkilerinin şiddetli olduğu kabul edilir.

$20^{o}C$ ve $80^{o}C$'deki sürekli daldırma deneylerinin sonuçları arasında büyük farklılıklar olduğu takdirde pratik kullanım şartlarına en fazla uygun olan deneyin sonucu esas alınır. Ayrıca deneylerde koruyucu tabaka meydana getiren emprenye maddelerinin bu amaç için özellikle elverişli olduğu hükmüne varılır.

2.2.4.2 Vidalı Numunelerle Yapılan Korozyon Deneyi

Bu yöntemde, ağaç numuneler vidalanmadan önce veya sonra emprenye edilmekte ve ondan sonra sabit sıcaklıkta ve rutubetli bir ortamda deneye tabi tutulmaktadır.

Deneyde TS 61'e göre yapılmış 5 x 25 mm boyutunda vidalar ve 50 x 32 x 15 mm boyutunda sarıçam diri odunu kullanılır. Deneyden önce vidalar numuralanır, CCl_4 veya trikloretilen ile yıkanarak yağı giderilir ve tartılır. Emprenyeli ve vidalı numuneler 4 hafta süreyle deneye tabi tutularak, ilk 2 hafta kapalı bir ortamda tutulur, daha sonra ise kapaklar azar azar açılır. Yağlı emprenye maddelerinde deney numunesi açık havada bekletilir. Vidalı numuneler sentetik bir iple deney kabının ortasına asılır. Deney kaplarında % 97'lik değişmez bir nisbi rutubetin olması sağlanmalıdır. Bunu sağlamak için 1.25 litrelik deney kabının tabanına 100 ml kadar $CaSO_4$ çözeltisi konulur ve deneyler $20 \mp 1^{o}C$'de yapılır.

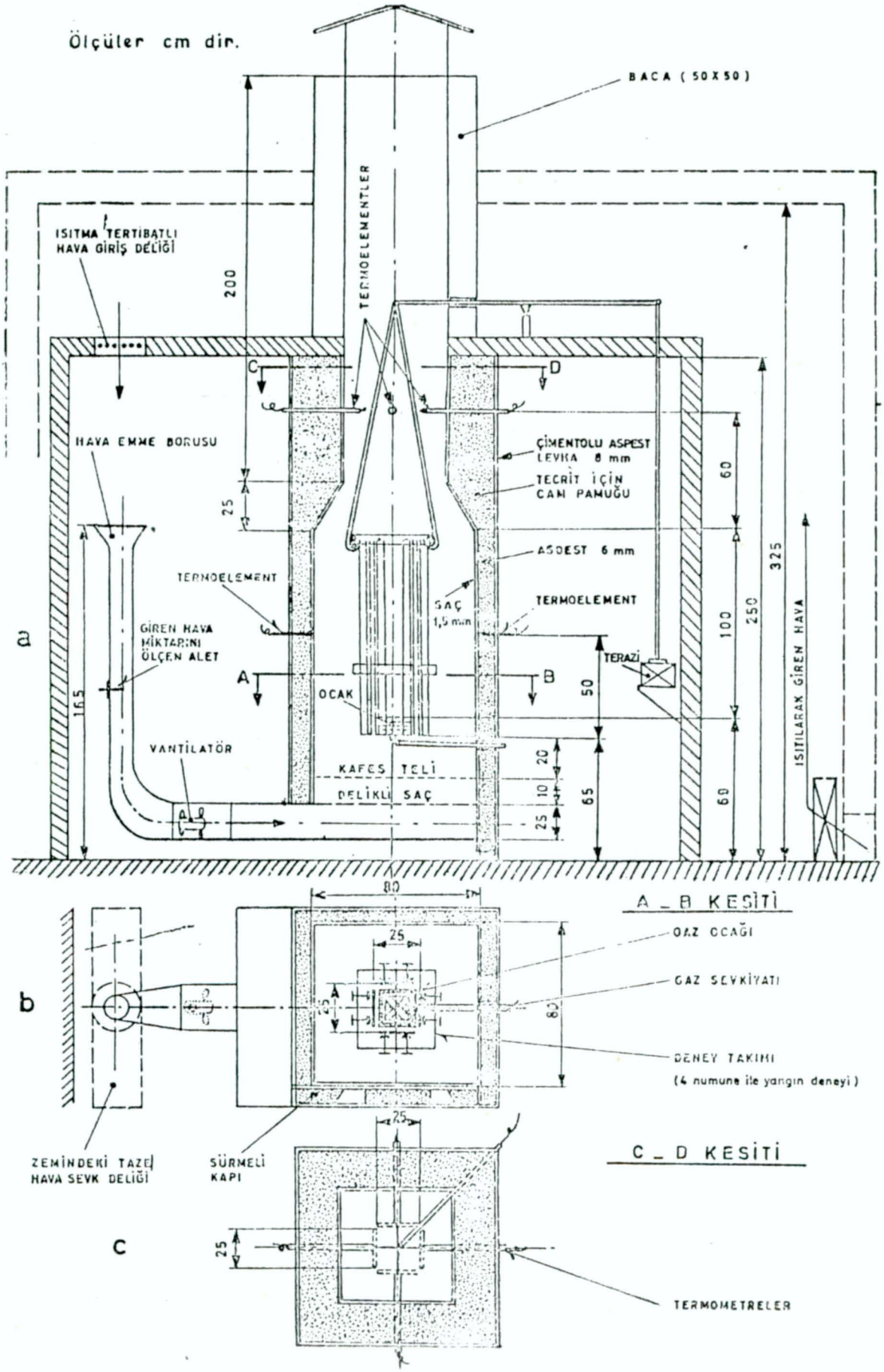
Deney numunelerinin sayısı deney sonunda en az iki vidalı numune elde kalacak şekilde ayarlanır. Kontrol deneyleri de aynı şartlarda uygulanır. Deney süreleri 6 hafta, 3 ay, 6 ay ve 12 ay olarak alınır. Deney sonucu vidalar dikkatle çıkarılarak yıkanır, kurutulur ve tartılır. Sonuçlar madde 2.2.4.1'deki gibi değerlendirilir.

2.2.5 Emprenye Maddelerinin Tutuşmayı Önleyici Etkilerinin Tespiti

Bu konuda, TS 788 madde 2.2.2.6'da detaylı bilgi verilmiştir. Bu standarda göre; 2 x 19 x 100 cm boyutlarında 8 adet Göknar tahtası kullanılır. Deney tahtaları kondisyonlanır ve ağırlıkları bulunur. Emprenye çözeltisi fırça ile tahta yüzeyine uygulandıktan sonra kurumaya bırakılır ve tekrar ağırlıkları bulunur.

Hazırlanan tahtalar şekil 33'deki düzeneğe yerleştirilerek deneye tabi tutulur. Yanma deneyinde kullanılacak gazın kalorisi 350 kcal olacak şekilde sabit tutulur. Deneye başlamadan önce ocak duvarlarının 40°C'da olması sağlanır. Deneyde verilecek havanın sıcaklığı 22°C ve akış hızı 10 m^3/dak olmalıdır. Bu şartlar sağlandıktan sonra yakma deneyine geçilerek 10 dakika devam edilir ve her dakika gözetleme deliklerinden alevin durumu, ulaşılan alev yüksekliği ve numunelerdeki ağırlık kaybı terazilerden devamlı kontrol edilerek not edilir. Aynı zamanda baca gazlarının sıcaklığı da termoelementler yardımıyla devamlı kaydedilir. Alev yüksekliğinin 100 cm'ye ulaşması halinde yada 10 dakika süre dolunca deneye son verilir. Bununla beraber yakma sonunda tahtadaki kıvılcımlar ve alevin kaybolma süresi tespit edilir. Daha sonra deney tahtaları ocaktan çıkarılarak soğumaya bırakılır. Soğumadan sonra deney numunelerinin resimleri çekilerek durumları incelenir. Tahtaların üst kısımlarından itibaren 60 cm'ye kadar olan yüzeyleri silinerek incelenir ve kömürleşme sınırı tespit edilir.

Aynı işlem emprenye edilmemiş tahtalarla ve aynı şartlarda yapılır. Bundan sonra zamanla ilgili olarak kömürleşme, yanma hızı, ısı değişimi ve ağırlık kaybı grafikleri çizilir. Ayrıca resimler de raporlarda gösterilir.



Şekil 33.Baca metodu ile yangın deneyinde kullanılacak ocak

3. SONUÇLAR

Yapılan inceleme ve araştırmalar sonucu standart test yöntemleri ve testlerle ilgili aşağıdaki sonuçlara varılmıştır.

1- Avrupa, İskandinav ülkelerinde ve Amerika'da yeteri kadar önem verilen ahşap koruma ve emprenye endüstrisi hakkında her türlü spesifikasyonlar ve standart test metodları geliştirilmiş ve günümüzde de bu konudaki çalışmalar devam etmektedir.

2- Çok sayıda standart yayınlanmasına rağmen farklı ülkeler arasında büyük farklılıklar bulunmamaktadır.

3- Avrupa ülkelerinde bu konuda yapılan ortak çalışmalarla müşterek standartlar (European Standard) yayınlanmış ve uygulamaya konulmuştur.,

4- Amerika Birleşik Devletleri'nde ASTM ve AWPA ortak çalışmalar yaparak standartlar oluşturmakta ve böylece standartlar arasında bir uyum sağlanmaktadır.

5- Avrupa ve Amerikan standartları pratiğe uygun bir şekilde hazırlanmış olup uygulaması kolay olmaktadır.

6- Ülkemizde Türk Standartları Enstitüsü konu ile ilgili standartların hazırlanması ve yayınlanmasını üstlenmiş olan bir kuruluştur. Henüz yayınlanmış olan standartlar yeterli sayıda ve düzeyde değildir.

7- Emprenye maddelerinin spesifikasyonu ile ilgili olan TS 788 standardı güç anlaşılır olup yeterli düzeyde olmadığı için bu standartla birlikte buna bağlı olarak hazırlanan standartların da uluslararası standartlar dikkate alınarak yeniden düzenlenmesi gerekir.

8- Bazı Türk Standartları Avrupa,özellikle Alman Standartlarından kaynaklanmıştır. Türkiye şartlarının da incelenerek bu standartların ona göre hazırlanmasında fayda olacağı ortaya çıkmaktadır.

9- Emprenyeli ahşap kullanan tüketicilerin şartnamelerinde farklılıklar bulunmaktadır. Ortak çalışmalar yapılarak hiç değilse şartnameler arasında bir uyumun sağlanması gerçekleştirilebilir.

10- Şu anda revizyonda olan TS 345 nolu standartın son şekli halen belirlenmemiştir. Bu standart eski haliyle oldukça karmaşık olup bazen mantar veya böcek isimlerinin bile yanlış yazıldığı göze çarpmaktadır. Yeniden düzenlenen bu standardın hazırlanmasında bunların da dikkate alınacağı beklenmektedir.

11- Türk Standardında deney koşulları olarak bağıl nem % 60-70 olarak belirlenmiştir. Ülkemizde, özellikle Doğu Karadeniz yöresinde oldukça zarar gören ahşap malzeme % 85-90'a varan bağıl neme maruz kalmakta ve böylece mantar ve böcek zararlılarına kolayca besin olabilmektedir. Bu nedenlerle standartlar yapılırken bu şartların da gözönünde bulundurulması önemli olacaktır.

KAYNAKLAR

American Society for Testing and Materials. Philadelphia, Part 22, 1978.

ASTM D 38-79: Methods of sampling and testing wood preservation

ASTM D 95-70 (75): Test method for water in petroleum products and bituminous materials by distillation

ASTM D 168-67 (73): Test method for coke residue of creosote

ASTM D 246-73: Method for distillation of creosote

ASTM D 347-73 (76): Volume and specific gravity correction tables for creosote and coal tar

ASTM D 347-33 (76): Volume and Specific gravity correction tables for creosote and coal tar

ASTM D 367-73: Test method for benzene-insoluble matter in creosote

ASTM D 368-67 (73): Test method for specific gravity of creosote and oil-type preservatives

ASTM D 369-67 (73): Test method for specific gravity of creosote fractions and residue

ASTM D 370-67 (73): Method for dehydration of oil-type preservatives

ASTM D 390-67: Specification for coal-tar creosote for the preservative treatment of piles, poles, and timbers for marine, land, and fresh water use

ASTM D 391-74: Specification of creosote-coal tar solution

ASTM D 453-73: Test method for tar acids in creosote coal tar solutions

ASTM D 1032-76 (81): Specification for chromated zinc chloride

ASTM D 1033-76: Methods of chemical analysis of chromated zinc chloride

ASTM D 1034-76: Specification for fluor-chrome-arsenate-phenol

ASTM D 1035-76: Methods for chemical analysis of fluor-chrome-arsenate-phenol

ASTM D 1272-56 (76): Specification for pentachlorophenol

ASTM D 1274-71 (76): Methods for chemical analysis of pentachlorophenol

ASTM D 1325-76a: Specification for ammoniacal copper arsenate

ASTM D 1326-76: Methods for chemical analysis of ammoniacal copper arsenate

ASTM D 1413-76: Methods of testing wood preservatives by laboratory soilblock cultures

ASTM D 1624-71 (76): Specification for acid copper chromate

ASTM D 1625-71 (76): Specification for chromated copper arsenate

ASTM D 1627-71 (76): Methods for chemical analysis of acid copper chromate

ASTM D 1628-71 (77): Methods for chemical analysis of chromated copper arsenate

ASTM D 1758-74 (80): Method of evaluating wood preservatives by field tests with stakes

ASTM D 1858-63 (76): Specification for creosote-petroleum solution

ASTM D 1859-71 (76): Specification for petroleum for blending with creosote

ASTM D 2278-66 (74): Method for field evaluation of wood preservatives in round post-size specimens

ASTM D 2481-70 (77): Method of accelerated evaluation of wood preservatives for marine services by means of small-size specimens

ASTM D 2604-73: Specification for high-boiling hydrocarbon solvent for preparing oil-borne preservative solutions

ASTM D 2605-71 (76): Specification for volatile petroleum solvent (LPG) for preparing pentachlorophenol solutions

ASTM D 2606-73: Test method for solubility of pentachlorophenol in heavy petroleum solvents

ASTM E 69-50 (75): Test methods for combustible properties of treated wood by the fire-tube apparatus

ASTM E 160-50 (75): Test method for combustible properties of treated wood by the crib test

American Wood Preservers' Association, Maryland, 1985

AWPA P1-78: Creosote

Not:P2, 3, 4, 7, 11, 12 ve 13 standartları da kreozot ve kreozot karışımlarıyla uygulamalarına aittir.

AWPA P5-83: Waterborne preservatives

AWPA P8-77: Oil-borne preservatives

AWPA P9-84: Standart for solvents for organik preservative systems

AWPA A1-80: Analysis of creosote and oil-type preservatives

AWPA A2-85: Analysis of waterborne preservatives and fire retardant formulations

AWPA A4-80: Sampling wood preservatives

AWPA A5-83: Analysis of oil-borne preservatives

AWPA A10-82: Analysis of CCA treating solutions and CCA treated wood by colorimetry

AWPA M7-83: Standard method of evaluating wood preservatives by field tests with stakes

AWPA M8-56: Standard method for field tests with posts

AWPA M10-77: Standard method of testing wood preservatives by laboratory soil-block culture

AWPA M11-66: Standard method to determine the comparative leachability of wood preservatives

AWPA M12-72: Standard method for laboratory evaluation to determine resistance to subterranean termites

AWPA M14-72: Standard method of conducting controlled velocity laboratory corrosion tests

AWPA M19-67: Standard method of evaluating wood preservatives for marine service by means of small size specimens

AWPA F1-51: Volume and specific gravity correction tables for creosote, creosote-coal tar solution and coal tar

AWPA F4-51: Volume correction factors for creosote-petroleum solutions

AWPA P5-51: Volume correction factors for preservative salt solution

Berkel, A. 1972. Ağaç Malzeme Teknolojisi, Cilt 2, Ağaç Malzemenin Korunması ve Emprenye Tekniği, İ.Ü.Orman Fak. Yayın No:183, İstanbul.

Bozkurt, M. 1977. Kömür Katranının Destilasyonu. Demir Çelik Dergisi, Mart 1977.

British Standards Institution, London

BS 144:1973: Specification for coal tar creosote for the preservation of timber

BS 913:1973: Specification wood preservation by means of pressure creosoting

BS 1282:1975: Guide to the choice, use and application of wood preservatives

BS 4072:1974: Specification for wood preservation by means of water borne copper/chrome/arsenic compositions

BS 5217 (EN 20) (DIN EN 20):1975: Wood preservatives, determination of the preventive action against Lyctus brunneus (Stephens) (Lab.met.)

BS 5218 (EN 21) (DIN EN 21):1975: Wood preservatives, determination of the toxic values against Anabium punctatum (De Geer) by larval transfer (Lab.met.)

BS 5437(EN 49) (DIN EN 49):1977: Wood preservatives, determination of the toxic values against Anabium punctatum (De Geer) by egg-laying and larval survival (Lab.met.)

BS 5666:1978: Methods of analysis of wood preservatives ant treated timber (Part 1, 2, 3, 4, 6 ve 7)

BS 5707:1979: Solutions of wood preservatives in organic solvents (Part 1, 2 ve 3)

BS 5761:1979: Wood preservatives. Accelerated ageing of treated wood prior to biological testing

Part 1: (EN 73): Evaporative ageing procedure

Part 2: (EN 84): Leaching procedure

BS 6009 (EN 113) (DIN EN 113):1982: Wood preservatives, determination of the toxic values against wood destroying Basidiomycetes cultured on an agar medium

BWPA 1970. Wood preservation. The use of creosote oil for wood preservation, Wood preservatives of the organic solvent type, water repellent wood preservatives, protecting wood against fire, London

Carr, D.R.,1955. Comparative tests with wood preservatives, Forest Research Institute, Tech. paper No:4, New Zealand.

Civelekoğlu, H., 1982. Sinai Kimya II Ders Notları, İ.T.Ü. Kimya Fak.,İstanbul.

Cockcroft, R., 1971. Timber Preservatives and Methods of Treatment, Timberlab Papers, No:46, Princes Risborongh Laboratory,London.

Cockcroft, R. and Levy, J.F. 1973. Bibliography on the Use of Boron Compounds in The Preservation of wood, Wood Science, Number 33.

Cockcroft, R. 1977. Preservative Treatments for Constructional Timber, Princes Risborough Laboratory, BRE, CP 17/77, London.

Cockcroft, R. 1979. Wood Preservation in the United Kingdom STU information Nr 153, Stockholm-Sweden

DPT, 1977. Dördüncü Beş Yıllık Kalkınma Planı Bor Bileşikleri Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Yayın No:DPT 1566-ÖİK:254,Ankara

Erdoğmuş, E. 1982. Ahşap Emprenyesi ve Türkiye, Barbaros Bulvarı No 133/1 Koç Apt. Balmumcu-Beşiktaş/İstanbul.

Etibank, 1985. Etibank Ürünleri, Ankara.

Güven, B. PTT İşletme Genel Müdürlüğü, Teknik İşler Daire Başkanlığı Grup Başmühendisi, Ankara.

Hafızoğlu, H. 1986. Emprenye Maddeleri Kimyası ve Test Teknikleri. Yayınlanmamış Ders Notları,K.Ü. Trabzon.

HEMEL, .Vac-Vac Yöntemi ile Ahşap Malzeme Emprenyesi, Broşür,Barbaros Bulvarı No:133/1 Koç Apt. Balmumcu-Beşiktaş/İstanbul.

HEMEL, .Antiblu, Ahşabın Mavileşmesine Karşı Koruyucu Sistemler, Broşür, Barbaros Bulvarı No:133/1 Koç Apt. Balmumcu-Beşiktaş/İstanbul.

HEMEL, .Imersol-WR Kullanma Talimatı, Broşür, Barbaros Bulvarı No:133/1 Koç Apt. Balmumcu-Beşiktaş/İstanbul.

Henglein, F.A. 1969. Chemical Technology,(Tr. by Lang, R.F) Pergamon Press, New York.

İleri, Ö. ve Karacaoğlu, A. İ. Karabük D.Ç. İşletmeleri, Kimya Yük. Mühendisi, Karabük.

İlhan, R. 1969. Ahşap Koruma Tekniğinin Sağladığı Faydalar ve Bu Sahada Kullanılan Önemli Kimyasal Koruyucu Maddeler, OAE Dergisi, Cilt 15, Sayı 1, Ankara.

İlhan, R. 1980. Ağaç Malzeme Koruma ve Emprenye Tekniği, K.T.Ü. Orman Fak. Yayın No:85, Trabzon.

İlhan, R. 1982. Wood Preservation in Turkey, STU information nr 294, Stockholm-Sweden.

İlhan, R. 1985. Wood Preservation in Turkey, Western European Institute for Wood Preservation 35th Annual Conference, İstanbul.

İlhan, R. 1985. Emprenye Maddeleri Kimyası ve Test Teknikleri, Yayınlanmamış Yüksek Lisans Ders Notları, Trabzon.

İlhan, R. 1985. Prefabrik Konut Yapımında Yangına Karşı Alınması Gereken Önlemler, MPM, Tebliğ.

Jermer, J. and Nilsson, K. 1984. Impregneringsstatistik 1984, Träskydd aktuellt, NR1, Svenska Träskyddsinstitutet,Stockholm.

J.K.K., Mart 1983. Teknik Şartname, Sayı:500-K-7.

Kromer, F. ve Karayazıcı, F. İ. 1979. Krom,TSKB.A.Ş. Kimya Sektör Araştırması, Kimya Yayın No:12, İstanbul.

Kuznetsov,B.1969.General Metallurgy, Mir Publishers, Moscow.

McNeil, D. 1969. Tar and Pitch,inKirk-Othmer Encylopedia of Chemical Technology, Vol.19, Interscience, N.Y.

MTA, 1976. Dünya'da ve Türkiye'de Metal ve Mineral Kaynaklarının Potansiyeli, Ticareti, Beklenen Gelişmeler, BAKIR, Yayın No: 159, Ankara.

MTA, 1982. Dünya'da ve Türkiye'de Metal ve Mineral Kaynaklarının Potansiyeli, Ticareti, Beklenen Gelişmeler, BOR MİNERALLERİ, Yayın No:187, Ankara.

Nicholas,D.D. 1973. Wood Deteriaration and its Prevention by Preservative Treatments, a: Volume I: Degradation and Protection of Wood, Volume II: Preservatives and Preservative Systems, Syracuse University Press, New York.

NWPC 1.4.2.1/1971. Mycological test. Field test-a field test with stakes.

NWPC 1.4.2.2/1973. A test against marine wood boring organisms in sea water

Okuyucu, M. 1985. Bitirme Ödevi, K.Ü. Kimya Böl., Trabzon.

Richardson, B.A. 1977. Developments in Wood Preservation, IRG, Document No:IRG/WP/393, Aylesburg-England.

Richardson,B.A. 1978. Wood Preservation, The Construction Press, New York.

Smith, D. N. 1954. Field Tests on Wood Preservatives Used for Pressure Treatment, Forest Products Research, Bulletin No:32.

Steer, H. B. 1947. Wood Preservation Statistics, AWPA

TCDD, 1983. "Kreozot" teknik şartnamesi No:8076-E.

Thoor, T.J.W.V. 1968. Material and Technology, Vol.I: Air, water, inorganic chemicals and nucleonics, Longmans, Green and Co Ltd., London.

Türk Standartları Enstitüsü, Necatibey Cad. Ankara.

TS 126/1964: Kreozotta su deneyi için metod

TS 134/1983: Kreozotun destilasyon deneyi için metod.

TS 343/1977: Ahşap koruma (Terimler ve tanımlar).

TS 344/1981: Ahşap koruma genel kuralları.

TS 345/1974: Ahşap emprenye maddeleri etkilerinin muayene metodları.

TS 788/1969: Ahşap emprenye maddeleri.

TS 4329/1985: Kreozot (Ahşap malzemenin emprenyesinde kullanılan).

Tulgar, H. E. 1974. Demirden Gayri Metaller Metalürjisi, İ.T.Ü. Kütüphanesi Sayı 1000, İstanbul.

Teworte, W. und Rabben, H. S. 1978. Kupfer-Verbindungen in Ullmanns Encyklopädie der technischen chemie, Band 15, Verlag Chemie GmbH Weinheim.

Whiteside, T. 1970. Deparment of amplification, The New Yorker. June 20.

Wilkinson, J. G. 1979. Industrial Timber Preservation, Associated Business Press, London.

Winnacker, K. 1970. Chemiche Technologie, Band 2:Anorganische Technologie II, Verlag München.

Winter, E. A., Montesinos, Mary J. and Singley, J.E. 1969. Copper Compounds, Kırk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol.6, Interscience, N.Y.

.....1981. Wood Preservation Statistics, AWPA.