

СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Г. А. Арзуманян

Исследование отхода производства монохромата натрия в качестве антисептика

I

Применяемые в настоящее время способы защиты от гниения деревянных элементов, работающих в условиях попеременного увлажнения, в частности в условиях грунта, заключаются в глубокой пропитке древесины антисептиками или поверхностной ее обработке антисептическими пастами. Оба эти способа из-за большой трудоемкости не всегда осуществимы.

Из облегченных способов защиты для указанных условий заслуживает внимание способ, заключающийся в устройстве вокруг деревянных элементов, закапываемых в грунт, засыпок в виде бандажей из огарков серного колчедана [1, 2]. Способ этот применялся для защиты от гниения деревянных опор линий электропередач. Однако, как показала практика, применение огарков достигает цели, когда последние содержат не менее одного процента серноокислой меди. Но, так как такое содержание последней в огарках имеется далеко не всегда, то от применения этого способа вскоре были вынуждены отказаться.

Наличие некоторого количества хромовокислого натрия в отходе, получающемся при его производстве, навело нас на мысль об использовании этого отхода для целей защиты древесины от гниения, так как хромовокислый натрий обладает токсичностью по отношению к дереворазрушающим грибам. Он хорошо растворяется в воде и не вызывает коррозии металла.

Сущность производства монохромата заключается в прокатке тонкоголового хромистого железняка с кальцинированной содой и мелом или известняком. В результате прокатки получается плав, состоящий, в основном, из хромата натрия, окиси железа и жженой извести. Из прокаленной массы хромат натрия выщелачивается водой.

Отход производства, представляющий собой выщелоченную массу, содержит от 2 до 4% монохромата натрия. По структуре он представляет собой баласт с диаметром частиц от 0,1 до 12 мм. Объемный вес его в воздушно-сухом состоянии равен 1,33. На производстве его принято называть отвалом.

Имеющиеся в литературе [3—7] сведения об антисептических свойствах хромовых соединений в большинстве получены в результате испытания этих соединений на искусственной питательной среде [8].

Данные об испытании стойкости древесины, обработанной раствором хромовокислого натрия, приведены в работе З. А. Демидовой [6]. Согласно этим данным, предельная доза хромовокислого натрия для гриба *Merulius domesticus* больше трех и меньше пяти процентов. В этих опытах при пропитке образцов вес последних увеличивался всего наполовину. На основании этого было принято, что концентрация антисептика в образцах равна половине величины концентрации раствора, в котором производилась пропитка образцов. Такой подход не совсем правилен, так как увеличение веса при пропитке всего наполовину указывает на неполную пропитку образцов. Отсюда, надо полагать, распределение антисептика в образцах в результате этого было неравномерным, что в свою очередь не могло не отразиться на полученных результатах.

С грибом *Coniophora cerebella* был поставлен только один опыт, по результатам которого не представляется возможным делать какой-либо вывод, между тем определение токсичности по отношению к этому грибу важно, поскольку он является стандартным для испытания антисептиков. Получаемые при этом показатели, по сравнению с результатами испытаний с другими видами грибов, оказываются наиболее устойчивыми, а поэтому легко сравнимыми для разных антисептиков.

В связи с этим нами был поставлен ряд опытов для определения токсических свойств хромовокислого натрия по отношению к грибу *Coniophora cerebella*.

II

Для проведения испытаний была принята методика ЦНИИМОД [9]. Среда в колбах заражалась грибом *Coniophora cerebella*. Штамм этого гриба имел вирулентность по отношению к фтористому натрию 0,3%. Образцы, предназначенные для испытаний, были изготовлены из заболони сосны. Они имели размеры $20 \times 20 \times 5$ мм (последний размер вдоль волокон).

Для получения различных концентраций антисептика в древесине была приготовлена серия растворов с различным содержанием монохромата натрия. Для избежания различий в концентрациях антисептика внутри образца, возможных даже при столь малых его размерах, было решено добиться максимального привеса при пропитке.

Перед пропиткой образцы выдерживались в сушильном шкафу до достижения постоянного веса. После этого они извлекались из шкафа, помещались в бюксу и взвешивались, вслед за этим сразу же погружались в пропиточный раствор.

Было приготовлено 7 растворов следующих концентраций: 0,3; 0,6; 1; 2; 3; 4 и 5%. В этих растворах пропитывалось по три образца.

Пропитка производилась путем выдерживания образцов в растворе в течение трех суток.

После пропитки образцы ставились на ребро и сушились в комнатных условиях. Далее производилась их укладка в заготовленные колбы. В каждую колбу укладывалось по три образца, пропитанных в одном и том же растворе и по одному не пропитанному образцу, который служил в качестве контроля.

Колбы с уложенными в них образцами хранились при температуре 20—23°C. Наблюдение за ними велось в течение 60 дней.

В табл. 1 приведена та часть результатов этих наблюдений, по которой можно судить о предельной дозе. Как можно усмотреть из таблицы, предельная доза с некоторым приближением может быть принята 1,5%.

К этому же выводу приводят показатели убыли веса этих же образцов к концу срока испытания, приведенные в табл. 2. Потеря веса контрольных образцов составляла в среднем 61%. Обращает на себя внимание наличие убыли веса образцов даже при высоких концентрациях антисептика, причем величина этих потерь несколько увеличивается с увеличением концентрации. Это может быть объяснено исключительно выщелачиванием антисептика, так как образцы, начиная с № 9, совершенно не имели признаков повреждения. Поэтому следует отметить, что широко рекомендуемый весовой метод, часто противопоставляемый визуальному, также не может быть признан точным.

Для проверки достоверности полученных результатов был поставлен повторный опыт. Были взяты растворы следующих концентраций: 0,8; 1; 1,5; 2%. Испытания были проведены по той же методике.

Результаты этих испытаний, длившихся также 60 дней, оказались аналогичными результатам предыдущего опыта.

III

Вопросу влияния хромовых соединений на физико-механические свойства древесины посвящена работа Ф. А. Соловьева [9]. Им было установлено, что образцы, пропитанные двуххромовокислым калием и двуххромовокислым натрием в концентрациях 3 и 5%, заметно не изменяют механических свойств. Испытания на торцевую твердость и на сжатие вдоль волокон показали некоторое повышение предела прочности.

В этих опытах образцы пропитывались по способу открытых ванн в течение 6 месяцев, после чего они выдерживались в комнатных условиях для уравнения влажности с контрольными непропитанными образцами. Продолжительное выдерживание образцов в пропиточных растворах делает условия опыта отличными от условий

Таблица 1

№№ образцов	Концентрация протиточного раствора в $\frac{0,0}{10}, \frac{0,1}{10}$	Концентрация антисептика в дрезине в $\frac{0,0}{10}, \frac{0,1}{10}$	Дни наблюдений за ростом гриба после укладки образцов в колбы							
			3	5	8	12	20	30	45	60
5	0,6	0,95	Роста нет	Роста нет	Слабый рост с края образца	Рост продол- жается	Обрастание большой части поверхности	Полное обра- стание	Полное обра- стание	Полное обра- стание
6	0,6	0,95	"	"	Роста нет	Появился пу- шок гриба	Рост продол- жается	Почти вся по- верхность об- раза	"	"
7	0,6	0,93	"	"	"	"	"	"	"	"
8 Контроль	—	—	Появился пушок гриба с края	Растет	Рост про- должается	Рост продол- жается	Полное обра- стание	Полное обра- стание	"	"
9	1,0	1,61	Роста нет	Роста нет	Роста нет	Роста нет	Роста нет	Роста нет	Роста нет	Роста нет
10	1,0	1,49	"	"	"	"	"	"	"	"
11	1,0	1,59	"	"	"	"	"	"	"	"
12 Контроль	—	—	Появился пу- шок гриба	Растет	Рост про- должается	Рост продол- жается	Полное обра- стание	Полное обра- стание	Полное обра- стание	Полное обра- стание
13	2,0	2,76	Роста нет	Роста нет	Роста нет	Роста нет	Роста нет	Роста нет	Роста нет	Роста нет
14	2,0	2,82	"	"	"	"	"	"	"	"
15	2,0	2,58	"	"	"	"	"	"	"	"
16 Контроль	—	—	"	Появился пу- шок гриба	Растет	Рост продол- жается	Рост продол- жается	Полное обра- стание	Полное обра- стание	Полное обра- стание
17	3,0	4,35	Роста нет	Роста нет	Роста нет	Роста нет	Роста нет	Роста нет	Роста нет	Роста нет
18	3,0	4,05	"	"	"	"	"	"	"	"
19	3,0	4,47	"	"	"	"	"	"	"	"
20 Контроль	—	—	"	Появился пу- шок гриба	Растет	Рост продол- жается	Рост продол- жается	Полное обра- стание	Полное обра- стание	Полное обра- стание

Таблица 2

№ образцов	Концентрация пропит. раствора в %	Вес сухого образца в г	Содержание антисептика в древесине		Вес сухого образца с антисептиком в г	Вес после испытания в г	Потеря веса в %
			в г	в %			
5	0,6	0,8647	0,0080	0,95	0,8727	0,3944	55,0
6	0,6	0,8867	0,0034	0,95	0,8951	0,3535	60,1
7	0,6	0,8297	0,0076	0,93	0,8373	0,3495	58,5
9	1,0	0,8087	0,0130	1,61	0,8217	0,8079	1,6
10	1,0	0,9492	0,0140	1,49	0,9632	0,9485	1,5
11	1,0	0,8764	0,0130	1,55	0,8894	0,8705	2,1
13	2,0	0,8957	0,0247	2,76	0,9204	0,9038	1,8
14	2,0	0,9312	0,0262	2,82	0,9574	0,9365	2,2
15	2,0	0,9567	0,0246	2,58	0,9813	0,9618	2,0
17	3,0	0,9087	0,0394	4,35	0,9481	0,9339	1,5
18	3,0	0,9697	0,0393	4,05	1,0090	0,9837	2,5
19	3,0	0,9767	0,0434	4,47	1,0201	0,9925	2,7

практики. Полученные результаты скорее характеризуют влияние на древесинное вещество 3 и 5% растворов указанных солей, но не самих солей, что могло быть получено, если образцы в течение 6 месяцев были бы выдержаны после пропитки.

В литературе данных о влиянии монохромата натрия на физико-механические свойства древесины вообще нет.

В связи с этим были произведены испытания образцов древесины, пропитанных в растворах монохромата натрия.

Из физических свойств был исследован объемный вес, а из механических свойств — предел прочности при сжатии вдоль волокон и торцевая твердость.

Испытания велись на образцах, изготовленных в соответствии с ГОСТ-6336-52. В качестве материала для образцов была взята сосновая заболонь.

Для пропитки были приготовлены растворы двух концентраций, 3% и 5%. Влажность образцов перед пропиткой составляла 9%. Пропитка производилась по способу вымачивания в открытой ванне. Благодаря малым размерам образцы пропитывались по всему сечению на всю глубину. Испытания были произведены через 6 месяцев после пропитки. В течение этого срока образцы хранились в комнатных условиях. Одновременно с пропитанными образцами в тех же условиях хранились непропитанные образцы, предназначенные для контроля.

Определение объемного веса производилось стереометрическим методом на образцах размером 20×20×30 мм с помощью штангенциркуля. Результаты определений приведены в табл. 3.

Таблица 3

Образцы	Концентрация пропитанного раствора в %	Влажность в %	Число образцов	Объемный вес	Ошибка ± m	Вариационный коэф. v %	Разница по отношению к контролю в %	Достоверность
Пропитанные	3	8,5	15	0,494	0,00335	2,62	+ 2,0	1,91
.	5	8,5	14	0,500	0,00393	2,48	+ 3,0	3,2
Контрольные	—	8,5	14	0,485	0,00331	2,56	—	—

Некоторое повышение объемного веса образцов, пропитанных в 3% растворе, как показывают результаты обработки сравнительных данных, не является еще достоверным. У образцов же, обработанных 5% раствором, увеличение объемного веса может быть признано достоверным. Если монокромат натрия не оказывает разрушающего действия на вещество древесины, в результате которого объемный вес последнего мог бы уменьшиться, то надо полагать, что в результате пропитки объемный вес древесины должен увеличиться, так как к весу древесины прибавляется вес поглощенного антисептика.

Испытание образцов на сжатие вдоль волокон было произведено на 10-тонном прессе Шоппера, имеющем переключение на 5 и 2 тонны. Результаты испытаний, пересчитанные на 15-процентную влажность, приведены в табл. 4.

Таблица 4

Образцы	Концентрация пропиточного раствора в %	Число образцов	Предел прочн. на сжатие вдоль волокон в кг/см ² при 15% влажн.	Ошибка ± m	Вариацион. коэф. v %	Разница по отношению к контролю в %	Достоверность
Пропитанные	3	15	496	8,0	6,25	+5,5	2,5
.	5	14	516	7,85	5,7	+9,8	4,2
Контрольные	—	14	470	7,55	6,0	—	—

Данные таблицы свидетельствуют о том, что имеет место некоторое повышение предела прочности на сжатие вдоль волокон. Наблюдаемое повышение прочности является достоверным у образцов, пропитанных в 5-процентном растворе.

Испытание твердости образцов производилось на том же прессе при переключении его на 2 тонны. Влажность пропитанных образцов и контрольных к моменту испытания была одинакова и составляла 8,5%.

В табл. 5 приведены результаты испытания.

Таблица 5

Образцы	Концентрация пропиточн. раствора в %/о/л	Число образцов	Торцевая твердость при 15°/о влажности, в кг	Ошибка ± m	Вариационный коэф. в %/о/о	Размер по отношению к контролю в %/о/о	Достоверность
Пропитанные	3	18	410	9,17	9,2	+38,6	32
"	5	21	423	4,82	5,25	+43,5	25,6
Контрольные	—	12	295	1,26	4,27	—	—

Как можно усмотреть из табл. 5, пропитка древесины монохроматом натрия приводит к существенному повышению торцевой твердости, причем обработка результатов методами вариационной статистики показывает, что полученная разница является вполне реальной.

Эффект повышения торцевой твердости и прочности на сжатие вдоль волокон должен быть объяснен прежде всего тем, что выкристаллизовавшийся из пропиточного раствора монохромат частично заполняет полости клеток древесины, в результате чего последняя становится более плотной.

IV

Достаточно высокая токсичность монохромата натрия и свойства его, удовлетворяющие требованиям, предъявляемым к антисептикам, сделали перспективным использование отхода, получающегося при его производстве, так как в этом отходе содержится определенное количество монохромата натрия.

Следует отметить, что последний довольно трудно подвергается вымыванию из отвала. Это является причиной того, что он выбрасывается вместе с отвалом, так как отделение его экономически не оправдывается.

Состояние монохромата в отвале и структура самого отвала навели на мысль, что если образец древесины поместить в отвал, то при наличии некоторого количества влаги монохромат из отвала начнет диффундировать в древесину.

Для проверки этого предположения были поставлены следующие опыты.

Было взято три крупных химических стакана. На дно каждого из них насыпался воздушно-сухой отвал ровным слоем толщиной в 2 см. На этот слой укладывалось плашмя по 6 образцов древесины, выпиленных из заболони сосны. Они имели размеры 20×20×5 мм (последний размер вдоль волокон). Далее в стакан, поверх образцов, снова насыпался отвал слоем в 2 см и слегка утрамбовывался.

В первый стакан были уложены комнатно-сухие образцы. После

засыпки второго слоя в стакан наливалась вода на высоту первого слоя.

Во второй стакан были уложены образцы, вымоченные в воде в течение трех суток. В стакан вода не наливалась.

В третий стакан были уложены комнатно-сухие образцы. Вода в стакан не наливалась.

Все три стакана были закрыты и оставлены в лаборатории, где они стояли в течение трех недель. По истечении этого срока образцы были извлечены из стаканов и уложены в колбы с грибом *Coniophora cerebella*. В каждую колбу укладывалось по 3 образца и по одному контрольному.

Опыт показал, что образцы из первого и второго стаканов оказались совершенно стойкими к воздействию гриба. Что же касается образцов, извлеченных из третьего стакана, то они обрастали грибом и разрушались почти наравне с контрольными.

Результаты опытов подтвердили предположение о том, что исследуемый отход может быть использован для целей защиты деревянных элементов от гниения. Что касается способа его применения, то, как можно усмотреть из поставленных опытов, защита от гниения должна осуществляться путем устройства вокруг деревянных элементов бандажей в виде засыпок, аналогично тому, как это делалось огарками серного колчедана [1, 2].

Относительно высокое содержание монохромата натрия в отвале и большая его способность глубоко проникать в органические ткани обеспечивают, при устройстве вокруг деревянных элементов бандажей в виде засыпок, достаточную концентрацию антисептика в древесине в результате диффузии.

Способ защиты от гниения с применением отвала, основанный на такой диффузии, должен быть рекомендован для таких деревянных элементов, как опоры линий электропередач и связи, шпалы, деревянные фундаменты и т. д., по следующей схеме.

Непосредственно под торцем опоры укладывается из отвала подстилающий слой. Вокруг зоны наибольшей загниваемости, на границе подземной и надземной частей („опасной зоны“), устраивается конусообразная засыпка.

Если требуется защищать опоры, установленные ранее, но не имеющие еще признаков загнивания, то подстилающий слой под торцем не делается, так как в этих случаях его устройство связано с определенными трудностями. Вокруг опоры делается конусообразная выемка указанных выше размеров, куда засыпается отвал.

Антисептирование отвалом должно быть рекомендовано также и для находящихся в эксплуатации опор, начавших подгнивать. С этой целью вокруг опоры, как и в предыдущем случае, следует устроить воронкообразную выемку и засыпать ее отвалом так, чтобы охватить всю пораженную зону.

Защита шпал от гниения при этом способе должна быть осуществлена следующим образом.

Под нижней постелью шпалы устраивается из отвала подстилающий слой. С боков и торцов шпала должна быть обсыпана на высоту утопленной части.

Способ этот особенно целесообразно применять при защите шпал городских трамвайных путей. В этом случае представляется возможным сделать обсыпку и по верхней постели шпалы и сверху устроить мощение.

Первые производственные опыты по применению отвала для защиты от гниения деревянных опор и шпал были произведены в 1953 году. Опыты эти дали положительные результаты. Они позволили установить размеры засыпок и подстилающих слоев. Были составлены „Указания по защите от гниения деревянных опор и шпал отходом производства монокромата натрия“ [10] для широкого внедрения способа.

Здесь необходимо отметить одну весьма существенную особенность описываемого способа защиты древесины.

Понятие о степени защищенности древесины является условным.

Если назвать отношение введенного в древесину антисептика к его предельной дозе, полученной испытаниями в колбах, запасом биологической стойкости и если считать, что эта величина выражает степень защищенности обработанного деревянного элемента, то она окажется неизменной лишь в тех случаях, когда агрессия среды, в которой протекает служба деревянного элемента, будет равна той, которая была в колбах.

Под агрессивней среды в данном случае мы понимаем насыщенность среды жизнедеятельными дереворазрушающими микроорганизмами (споры, грибки и т. д.), находящими в ней благоприятные условия для своего развития.

С переходом к конкретным условиям работы древесины, с изменением среды изменится степень защищенности древесины. С уменьшением силы агрессии среды, степень защищенности древесины возрастает.

В применяемых в настоящее время способах защиты древесины объектом антисейсмической обработки является только древесина. При защите деревянных элементов с помощью засыпок с водорастворимыми ингридентами, обладающими антисептическими свойствами, защищенность древесины возникает и со временем увеличивается как за счет диффузии в древесину антисептика из засыпки, так и его диффузии в грунт. Последняя не есть просто „утечка“, а является активным воздействием на окружающую среду, направленным на ее обеззараживание.

Примером того, как долговечность древесины повышается при одновременном воздействии и на среду, могут служить солевозные железнодорожные пути, где шпалы служат долго вследствие про-

солки пути, происходящей при движении поездов. При этом надо отметить, что поваренная соль не относится к числу сильных антисептиков.

Автор выражает благодарность доктору биологических наук, проф. А. А. Яценко-Хмелевскому за консультацию, данную им при выполнении настоящей работы.

Институт строительных материалов
и сооружений АН Армянской ССР

Поступило 31 I 1955

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Виноградов В. А. Защита от гниения опор линий электропередач и связи. „Торфяная промышленность“, № 11, 1949.
2. Клейн А. В. и Кулиш П. А. Новый способ сохранения древесины. „Электрические станции“, № 12, 1949.
3. Макринов. Отчет шпалопропиточной станции, вып. II, 1915.
4. Копытковский Б. Ф. Результаты испытаний некоторых антисептиков на искусственной питательной среде. Труды Научно-технического комитета НКПС. Пропитка шпал, вып. 18, 1926.
5. Мальке Ф. и Трошель. Консервирование древесины, М., 1930.
6. Демидова Э. А. Изучение токсических свойств двухромовых и хромовых соединений и стойкости обработанной ими древесины в отношении домовых грибов. Труды Института биологии Уральского филиала Академии наук СССР, вып. 3, Свердловск, 1949.
7. Соловьев Ф. А. Исследование антисептичности некоторых двухромовых солей и стойкости хромированной древесины. Труды Института биологии Уральского филиала Академии наук СССР, вып. 3, Свердловск, 1949.
8. Ванин С. И. Методы исследования грибных болезней леса и повреждений древесины. Гослестехиздат, 1934.
9. Миллер В. В. и Меер Е. И. Экспериментальная разработка методики сравнительных испытаний антисептиков для древесины. Труды ЦНИИМОД. Защита и хранение древесины. Вып. 2 (8). Гослесбумиздат, М., 1954.
10. Соловьев Ф. А. Механические свойства хромированной древесины. Труды Института биологии Уральского филиала Академии наук СССР, вып. 3, Свердловск, 1949.
11. Арзуманян Г. А. Указания по защите от гниения деревянных опор и шпал отходом производства монокромата натрия. Изд. АН Армянской ССР, Ереван, 1955.

Գ. Ա. Արզումանյան

ՆԱՏՐՈՒՄԻ ՄՈՆՈՔՐՈՍԱՏԻ ԱՐՏԱԴՐՈՒԹՅԱՆ ՄՆԱՑՈՒԿԻ՝ ՈՐՄԵՍ ՀԱԿԱՆԵԻԶԻ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Նատրիումի մոնոքրոմատի առքսիկ հատկությունների որոշումը ցույց է տվել, որ նրա սահմանային դոզան *Coniophera cerebella* սնկի նկատմամբ փայտանյութի վրա փորձարկելիս կազմում է մոտ 1,50% փայտանյութի ֆիզիկո-մեխանիկական հատկությունների վրա նատրիումի մոնոքրոմատի 3 և 5% ջրային լուծույթներով ազդեցության ուսումնասիրությունը ցույց

է ավել, որ ազդեցման հետեանքով որոշ չափով բարձրանում են փայտանյութի ծավալային կշիռը, թեկիկների ուղղութեամբ ստեղծման ամրութեան սահմանը և ճակատային ամրութեանը:

Նատրիումի մոնոքրոմատի հականեխիչ և այլ հատկութեանները, որոնք բավարարում են հականեխիչ նյութերին ներկայացվող պահանջներին, հնարավոր են դարձնում նրա արտադրության մեջ ստացվող մնացուկն օգտագործել փայտանյութը փտումից պաշտպանելու համար, որովհետև այդ մնացուկը պարունակում է որոշ քանակությամբ նատրիումի մոնոքրոմատ: Մնացուկը իրենից ներկայացնում է 0,1 մինչև 12 մմ խոշորությամբ հատիկային նյութ, որը կարող է օգտագործվել փայտե սյուները և շալոները փտումից պաշտպանելու համար: Այդ նպատակով գետնում թաղվող փայտե մասերի տակ դրվում է մնացուկից տնպաստող շերտ, իսկ կողքերում նույն նյութից լիցք է կատարվում: Գետնի խոնավության ազդեցության տակ մոնոքրոմատը թափանցում է փայտանյութի մեջ և ապահովում նրա հականեխումը: