

Г. М. ЖАБРОВА

ТЕПЛО БЕЗ ПЛАМЕНИ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

1948

А К А Д Е М И Я Н А У К С О Ю З А С С Р

С О В Е Т П О Н А У Ч Н О - Т Е Х Н И Ч Е С К О Й П Р О П А Г А Н Д Е

Г. М. ЖАБРОВА

Т Е П Л О Б Е З П Л А М Е Н И

Б Е С П Л А М Е Н Н Ы Й О Б О Г Р Е В

П О Д Р Е Д А К Ц И Е Й И С П Р Е Д И С Л О В И Е М
Ч Л Е Н А - К О Р Р Е С П О Н Д Е Н Т А А Н С С С Р
С . З . Р О Г И Н С К О Г О

И З Д А Т Е Л Ъ С Т В О А К А Д Е М И И Н А У К С С С Р

М о с к в а

1 9 4 5

Л е н и н г р а д

ПРЕДИСЛОВИЕ

Современную войну называют войной моторов. Самолеты и танки, самоходные орудия и мотопехота в большой мере определяют ее характер.

Значительная часть Великой Отечественной войны с фашистским зверьем протекала зимой в морозы и метели. Между тем эксплуатация моторов в условиях русской суровой зимы — нелегкая задача: снижается напряжение пусковых аккумуляторов, смазка делается почти твердой от повышения вязкости, понижается упругость паров жидкого горючего и т. д. Любое из этих явлений мешает запуску мотора и его нормальной эксплуатации.

Мотор — не единственный прибор, требующий особого обращения в зимние холода; в определенной мере это справедливо и для оптических приборов, прочно вошедших в обиход армий. Даже обычные фотоаппараты могут подвести в большие морозы.

Зимние бои выдвигают ряд специальных задач и в области обогрева человека. Раненые, перевозимые на значительные расстояния, летчик на самолете и боец на передовой позиции нуждаются в индивидуальных средствах обогрева, позволяющих без активных движений и демаскировки выдерживать крепчайшие морозы.

Опыт первого же года войны показал, какое значение имеет приспособление машин и людей к зимним условиям. Пути, которыми при этом приходится идти, в силу своеобразия задач и различия масштабов существенно отличаются от путей большой промышленной и бытовой энергетики.

Понятия доступности и массовости в промышленном городе, в тылу и на фронте могут быть совершенно раз-

личными. Нередко транспортные или организационные соображения берут при этом верх над экономическими. Ярким примером может служить использование осажденными ленинградцами в холодную зиму 1941/1942 г. грелок, работающих на таком дефицитном материале, как медные соли, или широкое применение на аэродромах легких авиабензинов для обогрева, когда с успехом можно было бы применять керосин или тяжелые бензины, просто хотя бы потому, что бензин под рукой.

В военных условиях нередко решающую роль играет портативность обогревательного прибора, отсутствие демаскирующего пламени и т. д.

В задаче обогрева машин и обогрева людей в военных условиях имеются существенные различия.

Применение грелок понижает сопротивляемость организма к морозу и делает его менее закаленным. По прекращении действия грелки мороз воспринимается особенно резко, поэтому там, где это возможно, лучше согреваться движением, теплой одеждой и т. д. При обогреве машин это отпадает, но нередко возникают другие затруднения, связанные с наличием в машине деталей и материалов, портящихся от нагревания. Поэтому наряду с обогревателями применяют и другие методы обеспечения нормальной эксплуатации машин на морозе. Для этой цели имеются специальные незагустевающие смазки, незамерзающие жидкости для жидкостных радиаторов, горючее с повышенной упругостью пара и т. д. Однако большинство этих приемов дороже применения грелок или требует использования редких и дефицитных материалов.

Уже не первый год советские инженеры и ученые, а также летчики, танкисты и полярники ищут новых, улучшенных средств для защиты от мороза и для обогрева в полевых условиях.

Результатов этой работы ни в коем случае не следует недооценивать. По отдельным показателям наши способы обогрева лучше зарубежных: примером могут служить хотя бы катализаторы, применяемые для каталитических

бензиновых обогревателей у нас и за границей. Наши катализаторы приспособлены к работе на более тяжелом и более загрязненном горючем, их срок работы дольше и их составные части менее дефицитны и более дешевы.

Однако работы в этой области еще непочатый край.

Многое из того, что сделано у нас за время войны, несомненно найдет широкое применение в мирной обстановке, так как при континентальном климате большей части нашей страны и суровых морозах Урала, Сибири и Северного края химические методы обогрева могут быть хорошо использованы в хозяйственной деятельности человека, не говоря уже о полярниках, альпинистах и т. д. Поэтому следует приветствовать издание этой брошюры, посвященной химическому беспламенному обогреву.

Г. М. Жаброва в доступной и занимательной форме осветила основные вопросы, проделав попутно большую и очень полезную работу по систематизации большого материала, в значительной части нигде ранее не опубликованного.

Журнальная и патентная литература, а также опыт наших научно-исследовательских институтов использованы достаточно полно и с ясным пониманием физико-химических основ этой «малой энергетики». Нет сомнения, что книга заинтересует нашего читателя и будет способствовать популяризации достижений науки и техники в этой малозаметной и своеобразной области.

В заключение необходимо предостеречь от невольного искажения перспективы, которое может получиться из-за особенностей плана брошюры, не затрагивающей нехимические и пламенные методы обогрева. Обогрев горячей водою, электрическим током, выхлопными газами, пламенными печурками в определенных условиях может иметь преимущество перед химическим теплом без пламени. На практике происходит соревнование разных методов, ведущееся с переменным успехом и в сильнейшей мере способствующее прогрессу средств обогрева.

Член-корреспондент АН СССР С. З. Рогинский

ВВЕДЕНИЕ

Северный ветер проносится над необъятными равнинами. Он вздымает снежную пыль с сугробов, кружит снежные облачка на дороге и тысячами игл пронизывает тело. От его жгучих уколов не спасает даже самая теплая одежда.

Мороз крепчает, постепенно руки и ноги коченеют, одежда покрывается белым инеем, и кажется, что все тепло, еще сохранившееся в каком-либо уголке тела, уносит с собой пронизывающий ветер.

Чего бы только ни дали сейчас озябшие люди, чтобы подсесть к пылающему огню и протянуть заочевенные руки к живительному теплу.

Но огня нет и не будет.

Надвигаются сумерки.

Танки, автомашины, тяжелые орудия, повозки продолжают продвигаться вперед. Вместе с ними движутся заиндевелые, неясные в сумерках фигуры. Даже когда часть остановится на отдых, огня все же нельзя будет зажечь. Огонь выдаст людей, его могут заметить сверху, с самолетов противника, и тогда сорвется план ответственной, тщательно продуманной операции.

И потому отдан приказ костров не зажигать.

В тщательно укрытой походной кухне (огня там не видно) будет разогрет ужин, люди же расположатся на отдых без огня. И как бы ни крепчал мороз, как бы ни злился северный ветер, люди огня не зажгут.

Они будут согреваться, тесно прижимаясь друг к другу, кутаясь в полушубки, походные одеяла, плотно закрывая полы палаток.

Трудно и тяжело воевать зимой в лютые морозы и ледяную стужу. История нашей страны знает немало примеров героических сражений, решавших судьбу нашей родины, которые русским войскам приходилось вести именно зимой.

Так было в 1812 г., когда наши войска, предводительствуемые замечательным полководцем Кутузовым, разгромили армию Наполеона. В снежные бураны и метели русские войска безостановочно гнали разбитую армию Наполеона прочь от Москвы, от Смоленска, далеко за пределы нашей родины.

В Великую Отечественную войну нашим войскам пришлось вести кровопролитные сражения с своим заклятым врагом — немецкими фашистами — также и в суровое зимнее время.

Зимой 1941 г. Красная Армия остановила немецких захватчиков, рвавшихся к столице нашей родины — Москве, и могучим ударом отбросила вражеские орды.

В ноябре—декабре 1942 г. и январе 1943 г. грандиозные сражения развернулись под Сталинградом. Эти сражения показали всему миру мощь и выдержку нашей Армии, сумевшей в чрезвычайно трудной обстановке, в самые суровые зимние месяцы, одержать величайшую победу над фашистскими захватчиками.

А между тем зима с ее морозами бесконечно осложняет ведение военных операций.

Бездорожье, глубокие сугробы, метели затрудняют движение транспорта и войск. Мороз сковывает движение людей. Окоченевшие руки плохо справляются с рулем автомашины, затвором винтовки, гашеткой пулемета. Снайпер утрачивает меткость, пулеметчик и артиллерист с трудом справляются со своими орудиями. Дать замерзшему бойцу удобный и компактный источник тепла, не связанного с пламенем и в то же время длительно и надежно действующего, — это большое и нужное дело.

Имея при себе горячую грелку, действующую непрерывно много часов подряд, боец сможет отогреть себе

руки и ноги и меньше будет чувствовать свирепый мороз.

Но от мороза страдают не только люди. К морозу, оказывается, крайне чувствительным и сложнейшим механизмом современной техники — мотор.

Нынешняя война — война техники, война моторов. Самолеты, танки, автомашины, оснащенные мощнейшими моторами, насыщают в огромных количествах современные армии.

В боевых условиях эти мощные машины оставляются не в теплых гаражах и ангарах, а в открытом заснеженном поле, где они быстро остывают. И вот, вскоре после остановки двигателя «замерзают»: загустела смазка, замерзла вода.

Тщетно будет стараться танкист запустить танк, простоявший ночь на 30—40-градусном морозе (а в северных районах морозы бывают еще сильнее). Мотор замерз. Приходится жечь около танка костер, вводить в систему охлаждения двигателя кипящую воду, проделывать ряд утомительных и долгих манипуляций, чтобы вернуть мотор к жизни.

На следующий день повторяется та же история. Естественно, что при таком положении вещей маневренность машин автобронетанкового парка резко снижается.

Самолет, совершивший посадку не на хорошо оборудованном аэродроме, снабженном утепленными ангарами, а в поле, также подвергается обмерзанию. От мороза загустевает смазывающее масло, падает напряжение в аккумуляторных батареях. Если мотор самолета имеет водяное охлаждение, то вода замерзает в трубопроводах, в радиаторе, в водяной рубашке. Все эти явления могут привести к довольно серьезным авариям и вывести из строя мотор.

Для того, чтобы запустить такой «замерзший» мотор, требуется интенсивный прогрев его. В хорошо оборудованном аэродромном хозяйстве имеются различного рода передвижные подогреватели, обогревающие моторы

за счет теплоты сгорания бензина в горелках. Такие подогреватели снабжены вентиляторами, подающими горячий поток воздуха вместе с продуктами сгорания к моторам и радиаторам. Однако, пламенные обогреватели всегда представляют известную опасность в пожарном отношении, что делает применение их в ряде случаев весьма нежелательным.

В полевых же условиях, где все описанные средства обогрева отсутствуют и где зачастую нет возможности зажигать огонь, проблема обогрева моторов самолетов, танков и автомашин делается особенно острой.

Поэтому в современной военной технике придается большое значение вопросу создания компактных и интенсивно действующих источников беспламенного обогрева. В то же время беспламенный обогрев имеет чрезвычайно большое значение и в мирное время, особенно в нашей стране, характеризующейся суровым континентальным климатом. В северных районах страны крайне существенно применение беспламенного обогрева для авиации, так как прогрев авиамоторов в холодное время года — необходимое условие для нормальной работы самолетов.

Очень важное значение имеет также беспламенный обогрев для автотранспорта.

Ручные каталитические обогреватели могут быть незаменимым предметом обихода наших полярников, альпинистов и т. д.

В зависимости от способа и места применения, к источникам тепла без пламени предъявляются различные требования в смысле интенсивности, длительности действия, размеров, способов запуска и пр. Так, например, запуск замерзшего мотора самолета или танка требует применения мощного, быстро действующего обогревателя. Для поддержания той же машины в работающем («теплом») состоянии нужны обогреватели длительного действия и меньшей мощности. Совершенно другие требования предъявляются к индивидуальным приборам, служащим для обогрева людей и т. д.

Учитывая все эти требования, научная творческая мысль создала различные типы беспламенных обогревательных приборов. Несмотря на большое разнообразие конструкций беспламенных обогревателей, по принципу действия они представляют в основном два типа:

1) обогреватели, использующие теплоту химических реакций,

2) обогреватели, работающие за счет тепла электрического тока.

Обогреватели второго рода имеют сравнительно ограниченное применение вследствие своей громоздкости и необходимости постоянно иметь под рукой источники электроэнергии. Напротив, обогреватели первого рода являются основными средствами беспламенного обогрева.

Химические реакции, лежащие в основе действия беспламенных обогревателей, могут быть самых различных видов, включая сюда и каталитические реакции, т. е. процессы, идущие с заметной скоростью только при прибавлении ускорителей — катализаторов.

В дальнейшем для удобства изложения мы будем отдельно рассматривать химические обогреватели, использующие теплоту любого химического процесса, за исключением каталитического, и химические каталитические обогреватели, базирующиеся исключительно на реакциях, протекающих в присутствии катализаторов.

ГЛАВА I

ХИМИЧЕСКИЕ ОБОГРЕВАТЕЛИ

ОБЩИЕ ПРИНЦИПЫ ПОДБОРА РЕАКЦИЙ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ОБОГРЕВАТЕЛЯХ

Творческая мысль химиков уже давно работала над идеей использования теплоты химических реакций для обогрева. Идея эта казалась заманчивой и простой. Кажется, стоило только выбрать реакцию, идущую с достаточным выделением тепла, поместить реагирующие вещества внутри оболочки любой формы и размеров, и химический обогреватель (грелка) готов.

Действительно, в принципе любая экзотермическая реакция, т. е. любая реакция, идущая с выделением тепла, может служить источником тепловой энергии.

Однако, для работы грелки в реальных условиях можно использовать далеко не всякую экзотермическую реакцию, так как, кроме величины теплового эффекта, от реакции требуется еще соблюдение следующих условий:

1. Реакция должна происходить между веществами, которые находятся в твердой или жидкой фазе. Единственным газообразным компонентом реакции может являться воздух (точнее, кислород воздуха).

2. Реагирующие вещества должны быть дешевы и удобны для транспортировки.

3. Продукты реакции не должны содержать вредных для здоровья паров и газов.

4. Реакция между компонентами греющей смеси должна начинаться при низких температурах (от послед-

него условия иногда возможны некоторые отступления).

Соблюдение этих условий ограничивает круг химических реакций, которые можно использовать для обогрева. Например, реакция между газообразным фтором и аморфным бором проходит с большим выделением тепла — 258 000 калорий на грамм-моль. Однако, ни один изобретатель не предложил бы сконструировать грелку, действие которой основывалось бы на реакции такого редкого и дорогостоящего материала, как бор, с таким необычайно реакционноспособным и трудно транспортабельным веществом, как фтор. Реакции между двумя веществами в жидкой фазе для использования в грелке тоже неудобны.

Таким образом, остается довольно узкий круг реакций, удобных для применения в обогревателе. Это, в основном, реакции между твердыми веществами и водой (или твердыми веществами и раствором другого вещества) и реакции окисления твердых веществ и жидкостей, идущие с участием кислорода воздуха. Кроме того, для обогрева может также использоваться теплота, выделяющаяся при кристаллизации некоторых солей.

В табл. 1. приводятся тепловые эффекты реакций, которые протекают с соблюдением упомянутых условий и могут быть использованы при работе химических обогревателей (грелок).

Из данных табл. 1 ясно, что одной из самых эффективных была бы грелка, работающая за счет теплоты окисления металлического бериллия или аморфного бора. Однако, такая экзотическая грелка по своей дороговизне не имела бы никаких шансов на массовое распространение.

Многообещающими являются реакции окисления (горения) бензинов, спиртов, углей, причем по калорийности первое место принадлежит бензину. Действительно, все эти реакции в настоящее время широко используются при работе обогревателей. Подробно о бензиновых обогревателях будет рассказано в следующей главе. Таким образом, приводимые в табл. 1 мате-

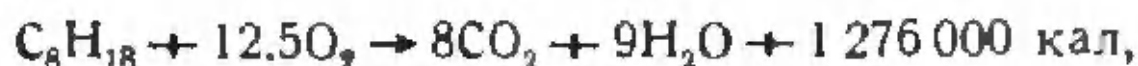
рнаны располагаются по калорийности в таком порядке: бериллий и бор, бензол и антрацит, металлический алюминий, древесный уголь, этиловый спирт, магний и метиловый спирт (метанол). Значительно ниже калорийность железа и, наконец, крайне небольшой калорийностью характеризуется смесь металлического алюминия и медного купороса, железа и хлорной меди, окись бария и кальция и др. Очевидно, в такой же последовательности в отношении выделяемого тепла расположились бы и грелки, основанные на применении всех вышеупомянутых реакций. Любопытно отметить, однако, что при отнесении теплоты реакции к 1 л кислорода порядок расположения процессов по их калорийности резко изменяется.

При этом все процессы окисления металлов приобретают преимущество над процессами окисления бензинов, спиртов и углей и характеризуются примерно одинаковой величиной теплоты реакции, отнесенной на 1 л кислорода.

Так, например, процесс окисления и гидратации* железа — один из наименее выгодных в отношении количества тепла, выделяющегося на один грамм смеси — оказывается примерно в три раза более эффективным, чем такая резко экзотермическая реакция, какой является окисление бензина.

Это объясняется тем, что при окислении бензина на грамм-молекулу расходуется значительно больше кислорода, чем при окислении железа.

Действительно, реакция окисления бензина выглядит так: **



* Гидратацией называют в химии реакцию присоединения воды к какому-либо элементу или соединению.

При гидратации железа, сопровождающей обычно его окисление, происходит образование тригидрата железа $[Fe(OH)_3]$, который представляет собой не что иное, как обычную ржавчину.

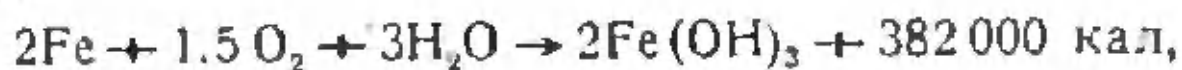
** Бензин является смесью предельных углеводородов состава C_nH_{2n+2} и C_nH_{2n} . При написании реакции принято, что в среднем состав бензина отвечает октану C_8H_{18} .

Тепловые эффекты некоторых реакций, которые могут быть использованы в обогревателях

Источник тепла	Уравнение реакции	Состояние реагирующих веществ	Тепловой эффект (в калориях) реакции на грамм моля образующегося вещества	Теплота реакции (в калориях), отнесенная на 1 г вещества (калорийность)	Теплота реакции (в калориях), отнесенная на 1 л кислорода	Примечания
Негашеная известь	$\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$	Твердое + жидкость	10 600	190	—	Теплота реакций относится на 1 г смеси сухих исходных веществ
Хлористый кальций . .	$\text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	То же	21 700	160	—	
Уксуснокислый натрий	$\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$ (твердое кристаллическое вещество) $\rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (жидкий тригидрат)	Твердые кристаллы	38 000 (при 0°C)	290	—	
Смесь алюминия и медного купороса в присутствии воды	$3\text{Cu}^{++} + 2\text{Al} \rightarrow 2\text{Al}^{+++} + 3\text{Cu}$	Твердое + твердое + жидкость	502 000	620	—	
Смесь железа и хлористой меди	$\text{Fe} + \text{Cu}^{++} \rightarrow \text{Fe}^{++} + \text{Cu}$	То же	38 000	200	—	

Окись бария . . .	$BaO + H_2O \rightarrow Ba(OH)_2$	Твердое + + жидкость	17 300	110	—	Теплота реак- ции относится на 1 г сухого исход- ного вещества
Железо	$2Fe + 1\frac{1}{2} O_2 + 3H_2O \rightarrow$ $\rightarrow 2Fe(OH)_3$	Твердое + + жидкость + газ	382 000	3 700	11 000	
Бериллий	$Be + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow BeO$	Твердое + + газ	135 000	15 000	12 000	
Бор	$2B + 1\frac{1}{2} O_2 \rightarrow B_2O_3$	То же	302 000	14 000	9 000	
Магний	$Mg + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow MgO$	"	145 800	6 000	13 000	
Алюминий	$2Al + 1\frac{1}{2} O_2 \rightarrow$ $\rightarrow Al_2O_3$	"	393 000	7 300	11 700	Теплота реак- ции относится на 1 г органи- ческой жид- кости
Бензин	$C_8H_{18} + 12\frac{1}{2} O_2 \rightarrow$ $\rightarrow 8CO_2 + 9H_2O$	Жидкость + + газ	1 276 000	11 000	4 400	
Бензол	$C_6H_6 + 7\frac{1}{2} O_2 \rightarrow 6CO_2 +$ $+ 3H_2O$	То же	783 000	10 000	4 700	
Этиловый спирт	$C_2H_5OH + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 +$ $+ 3H_2O$	"	329 000	7 100	4 900	
Метилловый спирт	$CH_3OH + 1\frac{1}{2} O_2 \rightarrow$ $\rightarrow CO_2 + 2H_2O$	"	172 000	5 200	5 100	
Древесный уголь	$C + O_2 \rightarrow CO_2$	Твердое + + газ		7 000—7 200	3 800	Теплота реак- ции относится на 1 г угля
Антрацит	$C + O_2 \rightarrow CO_2$	То же		8 200—8 500	4 400	

т. е. на окисление одной грамм-молекулы бензина расходуется 12.5 грамм-молекул кислорода. В то же время при окислении (и последующей гидратации) железа:



т. е. на два грамма-атома железа расходуется всего полторы грамм-молекулы кислорода.

Переводя эти выражения на язык более наглядных цифр, получим, что для окисления 114 г (вес одной грамм-молекулы октана) требуется 280 л чистого кислорода, или 1400 л воздуха, а для окисления 112 г, т. е. почти такого же количества железа (вес 2 грамм-атомов железа), нужно 33.6 л кислорода, или 168 л воздуха.

Отсюда можно сделать вывод, что в тех случаях, когда на практике грелка должна работать при затрудненном доступе воздуха или в объеме с ограниченным количеством воздуха, приходится отдавать предпочтение грелкам, работающим на окислении железа, и отказаться от гораздо более эффективных бензиновых грелок.

Еще одно обстоятельство следует учитывать при выборе экзотермической реакции, обеспечивающей работу химической грелки; это — скорость протекания данной реакции и, соответственно, скорость выделения тепла. Например, упомянутый выше процесс окисления и гидратации железа, лежащий в основе действия «железной» грелки, протекает с сравнительно небольшой скоростью. Так, 500 г железного (точнее, чугунного) порошка, загруженного в «железную» грелку санитарного типа (см. дальше), полностью окисляются в течение 100 час.

Рассчитаем теплопроизводительность такой грелки, т. е. количество тепла, выделяемого в единицу времени.

Реакционная смесь грелки состоит на 90% из железа; следовательно, калорийность ее равна

$$\frac{3700 \cdot 90}{100} = 3330 \text{ кал/г.}$$

Отсюда теплопроизводительность грелки равна

$$\frac{3330 \cdot 500}{100} = 16\,650 \text{ кал/час} \sim 16-17 \text{ ккал/час.}$$

В то же время в грелке, работающей на бензине, процесс окисления может протекать с чрезвычайно большой скоростью вследствие введения особых веществ — катализаторов (подробно об этом см. главу II). Бензиновая каталитическая грелка примерно такого же или даже меньшего веса расходует в час около 15 г авиационного бензина. Следовательно, ее теплопроизводительность равна

$$15 \cdot 11\,000 = 165\,000 \text{ кал/час} = 165 \text{ ккал/час.}$$

Таким образом, теплопроизводительность бензиновой грелки в 10 раз превышает теплопроизводительность железной, несмотря на то, что калорийность бензина только в три раза выше калорийности железа.

Рассмотрим теперь подробнее наиболее распространенные и известные химические грелки.

ГИДРАТАЦИОННЫЕ ГРЕЛКИ

Старейшим типом химических обогревателей является гидратационный тип. Широкую известность во время первой мировой войны приобрела грелка, в которой нагревание происходило за счет тепла реакции так называемого процесса гашения извести: $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$. Грелка содержала определенное количество окиси кальция и запускалась при вливании небольшого количества воды.

Различные авторы предлагали различные формы грелок, базирующиеся на этой реакции. Состав реакционной смеси известковой грелки был предложен Георгиу в стехнометрическом соотношении: 56 г окиси кальция и 18 г воды (немецкий патент). В английском патенте Теретайн рекомендует применять смесь окиси кальция и раствора серной кислоты.

Интересно отметить, что гидратационная известковая грелка нашла применение для производства «саморазогревающихся» консервов. Для этого консервные банки снабжаются второй металлической оболочкой, содержа-

шей окись кальция. Перед вскрытием консервов сначала делается разрез во внешней оболочке, куда вводится немного воды. После разогрева консервы вскрываются обычным способом.

На фронте в ряде случаев бывает очень трудно приготовить горячую пищу из-за невозможности развести огонь. Поэтому «саморазогревающиеся» консервы весьма удобны в армии, особенно в зимних условиях.

Возможность использования тепла, выделяющегося при гашении извести, предвосхитил чуть ли не 100 лет тому назад автор фантастических рассказов, известный американский писатель Эдгар По. В рассказе «Небывалый аэростат» приводится перечень предметов в гондоле аэростата, «включая кофейник с приспособлением для варки кофе посредством гашения извести, чтобы не разводить огня, если это окажется неудобным».

Следует, однако, отметить, что гидратационные известковые грелки обладали весьма существенными недостатками. Тепловой эффект был невелик, вес окиси кальция довольно значителен, грелки быстро забивались в месте приливания воды образовавшейся гидроокисью кальция, вследствие чего действие их часто бывало весьма неравномерным и кратковременным. Кроме того, гидрат окиси кальция, образовавшийся при действии грелки, попадал на кожу, оказывая неприятное, раздражающее действие.

КОРРОЗИОННЫЙ ТИП ГРЕЛОК

1. Железная грелка

Более удачным химическим обогревателем является грелка, использующая теплоту реакции окисления железа с последующей гидратацией его. Конструкция этой грелки и состав реакционной смеси были разработаны довольно давно.

Ряд бельгийских, австрийских и других иностранных авторов делает заявки на использование для обогрева

теплоты реакции медленного окисления железа кислородом воздуха в присутствии влаги. Приводим составы нескольких таких реакционных смесей для железных грелок:

1) Марганцевокислый калий $KMnO_4$	100%
Песок SiO_2	2 *
Железные опилки Fe	84 *
Уголь C	4.0 *

При прибавлении воды смесь разогревается до $100^\circ C$. Два последних компонента смеси вводятся обычно в виде чугунных стружек (углеродистый чугун):

2) Железо (опилки, стружки) Fe	92%
Сернистое железо FeS или сернистая медь CuS	3
Железный купорос $FeSO_4 \cdot 7H_2O$	5

Смесь может содержать инертные примеси.

3) Железо FeS (порошок или стружки)	850 г
Хлористый калий KCl	100 *
Медный купорос $CuSO_4 \cdot 5H_2O$	10 *

4) Железный порошок Fe	95 г
Сернокислый магний $MgSO_4 \cdot 7H_2O$	5 *
Поваренная соль $NaCl$	0.5 *
Хлористый аммоний NH_4Cl	0.2 *

Из приведенных примеров видно, что при составлении рецептуры реакционной смеси в железный (точнее, чугунный) порошок вводятся различные добавки.

Скорость окисления железа зависит не только от химических добавок, но также и от степени его раздробления (размельчения), или, как принято говорить, дисперсности.

Чем дисперснее металл, тем легче он поддается окислению. Известно, например, что некоторые металлы (кобальт, никель, медь, железо) можно приготовить в таком тонкодисперсном виде, что они необычайно легко окисляются на воздухе; при этом процесс окисления проходит настолько энергично, что металлы самовоспламеняются. В таких случаях говорят, что металлы находятся в пирофорном состоянии (от греческого слова «пир» — огонь). Естественно, что для работы грелок

такое дисперсное состояние железа было бы нежелательно, так как оно приводило бы к чересчур быстрому окислению. Однако, дробление не должно давать и слишком крупных частиц железа, затрудняющих процесс окисления. Таким образом, подбор требуемой степени дробления железа (чугуна) является существенным для работы железных грелок.

Грелки, работающие за счет теплоты окисления чугунового порошка, используются у нас в санитарном деле. Обычно они имеют эластичную оболочку из прорезиненной материи (рис. 1) или специальной бумаги.

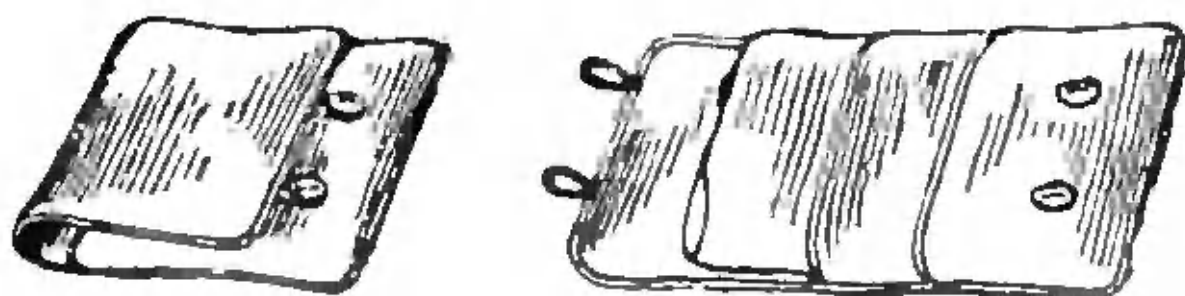


Рис. 1. Химическая железная грелка санитарного типа. Слева — общий вид грелки; справа — запуск грелки: внешняя оболочка из прорезиненной материи растягивается и в отверстие ее внутренней оболочки вливается немного воды.

В настоящее время в Научно-исследовательском институте удобрений и инсектофунгисидов (НИИУИФ) членом-корреспондентом АН СССР С. И. Вольфовичем, Марковой и другими разработан ряд новых рецептур реакционной смеси из недефицитного сырья, при составлении которых предусмотрено введение добавок, ускоряющих процесс окисления железа. Близкие по составу грелки производятся у нас также по рецептуре Научно-исследовательского санитарного института (НИСИ). Указанными выше институтами проведена замена прорезиненной оболочки железной грелки менее дефицитными оболочками, главным образом из битуминизированной бумаги (рис. 2).

Внутри оболочки железной грелки чаще всего помещается реакционная смесь, состоящая из мелко раздробленных чугунных опилок с примесью некоторых солей (хлористый аммоний или сульфат аммония и поваренная соль и др.). Для запуска грелки необходимо ввести внутрь оболочки небольшое количество воды.

Запущенная грелка санитарного типа может работать в течение 10—12 час., после чего в нее можно снова добавить воды, и действие грелки возобновляется на следующие 10—12 час., и так 5—8 раз.

Грелки некоторых рецептов НИИУИФ работают более короткий срок, но развивают более высокую температуру.

Железная грелка чрезвычайно удобна и надежна в работе, почему она и нашла широкое распространение в санитарном деле и в быту.

Следует отметить, что при хранении на складах больших количеств железных грелок возможны случаи самопроизвольного и довольно сильного разогрева железного порошка в связи с случайным попаданием влаги. Последнее обстоятельство заставляет обращать серьезное внимание на меры противопожарной безопасности при хранении такого, казалось бы, совершенно негорючего материала, как железная грелка, основная масса которой состоит из чугунных опилок.

Вторым недостатком железных грелок является то, что при длительном хранении их (особенно во влажных помещениях) происходит уже частичное окисление чугунного порошка. Такая «подпорченная» грелка работает при запуске неполностью, так как тепловыделение и длительность действия ее оказываются сильно пониженными. Этот недостаток частично устраняется при

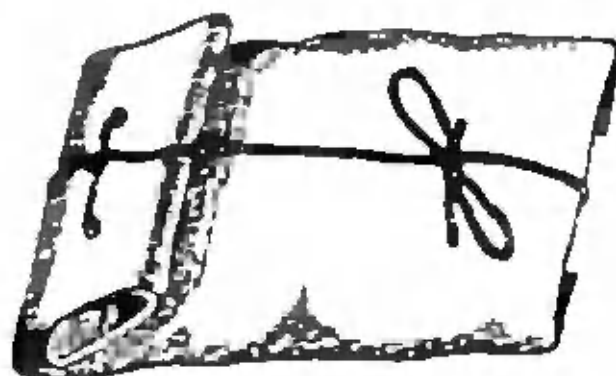


Рис. 2. Химическая железная грелка типа НИИУИФ

хранении грелок в битуминизированной бумаге. Поэтому рекомендуется хранить железные грелки без доступа воздуха в сухом помещении.

Производство железных грелок экономически выгодно особенно вблизи промышленных центров, где всегда имеются в большом количестве чугунные отходы.

При сравнении теплот окисления железа, алюминия и магния напрашивается мысль о том, что в отдельных случаях железную грелку следовало бы заменить грелкой, использующей теплоту окисления металлического алюминия или магния, что позволило бы при одинаковой теплопроизводительности уменьшить вес нагревательной смеси грелки примерно в четыре раза. Однако, химические свойства обоих указанных металлов, покрывающихся на поверхности прочной окисной пленкой, предохраняющей металл от дальнейшего окисления, делают задачу создания «алюминиевой» или «магниевой» грелки чрезвычайно сложной. Реакционная смесь таких грелок должна содержать вещества, достаточно быстро и полно разрушающие эти окисные пленки (например ртуть). Сложность введения таких веществ в сочетании с их дефицитностью пока заставляет отказаться от идеи создания грелки на основе этих металлов.

Таким образом, ряд причин химического и экономического характера делает железную грелку одной из самых простых и надежных в действии.

Однако, несмотря на широкое распространение железных грелок для целей обогрева, химизм процессов, происходящих при окислении и гидратации железа в грелке, в настоящее время еще мало выяснен. Известно только, что процессы, протекающие в железной грелке, по существу являются процессами коррозионными.

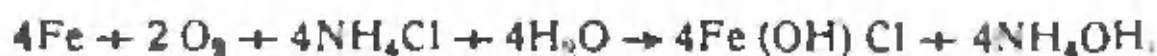
Коррозию металлов можно определить как разрушение металла химическими или электрохимическими агентами. Превращение железа в ржавчину — общеизвестный случай коррозии. Обычно различают несколько видов коррозии. Атмосферная коррозия происходит при попадании влаги из воздуха на поверхность металла, особенно

там, где имеются так называемые «слабые места» — трещины, царапины и пр. Можно предполагать, что окисление железа, происходящее в железной грелке, является коррозионным процессом, усиленным действием чисто химических агентов.

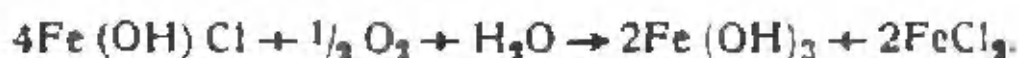
Опишем одну из возможных схем протекания такого процесса, изучавшегося на реакционной смеси следующего состава * (в % по весу):

Опилки серого мягкого чугуна	90
Аммоний хлористый	5
Поваренная соль	1
Отработанная смесь (железные огарки, болотная руда и пр.)	4

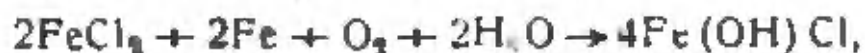
В первой стадии процесса происходит окисление железа до двухвалентного с образованием, благодаря наличию щелочной (аммиачной) среды, основной соли типа $\text{Fe}(\text{OH})\text{Cl}$:



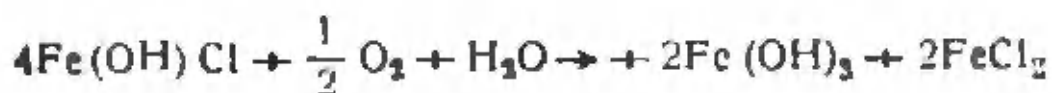
Вторая стадия сводится к частичному доокислению двухвалентного железа основной соли до трехвалентного с образованием продукта реакции — ржавчины $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и хлористого железа FeCl_2 :



В третьей стадии хлористое железо, взаимодействуя с металлическим железом, водой и кислородом воздуха, снова образует основную соль $\text{Fe}(\text{OH})\text{Cl}$:



которая снова окисляется до трехвалентного железа, образуя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и FeCl_2 , т. е. повторяется стадия вторая:



и т. д.

* В. П. Ротштейн. Диссертация, Коллоидо-электрохимический институт АН СССР, 1943.

Таким образом, процесс, происходящий в железной грелке, является своеобразным цепным процессом, где «зародышем цепи» служит FeCl_2 . Хлористое железо FeCl_2 , образовавшееся во второй стадии процесса, вызывает развитие следующего «звена цепи» — третьей стадии, в которой образуется основная соль железа — $\text{Fe}(\text{OH})\text{Cl}$, снова регенерирующая хлористое железо (в четвертой стадии). Таким образом, при достаточном количестве кислорода и воды процесс продолжается до полного окисления всего железа, загруженного в грелку.

Коррозия металла является процессом, в известной мере обратным получению этого металла из руды. Руды часто представляют собой окиси металлов. На металлургических заводах окиси восстанавливаются до состояния элементарного металлического железа, причем на этот процесс затрачивается значительное количество энергии. Обратный процесс перехода металлического железа в окисленное состояние освобождает эту энергию, т. е. процесс происходит с выделением тепла.

Этот процесс и используется в химической железной грелке.

Если в технике явление коррозии железа крайне нежелательно и вредно и с ним всячески борются, покрывая поверхность железа различными красками и предохраняя ее от попадания влаги, то, наоборот, в железной грелке умышленно создаются условия, благоприятствующие коррозии. Смесь железного порошка, хлористого аммония и воды — одна из наиболее сильно корродирующих смесей, так как при этом образуются соединения, способствующие быстрейшему переходу железа в ионное состояние (FeCl_2) и затем в ржавчину типа $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

в. Медно-алюминиевые и медно-железные грелки

Вытеснение металлом, обладающим большим потенциалом (более электроотрицательным), другого, более электроположительного металла из его соли тоже есть

процесс коррозионного типа. Этот процесс используется при создании обогревателя, работающего на смеси металлического алюминия и солей меди.

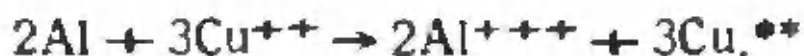
В сухом состоянии такая смесь не реакционноспособна, но с прибавлением воды начинается реакция вытеснения меди алюминием из ее солей и образование солей алюминия и металлической меди. Реакция сопровождается быстрым разогревом до 100°C . Рецепт смеси: мелко раздробленный алюминий (или железо) + соли меди. Состав смесей и способы применения описаны в ряде иностранных патентов.*

В качестве солей меди в некоторых случаях применяется хлористая медь.

Для сернокислых медных солей протекание процесса несколько затруднено вследствие образования более плотного слоя металлической меди на стружках алюминия.

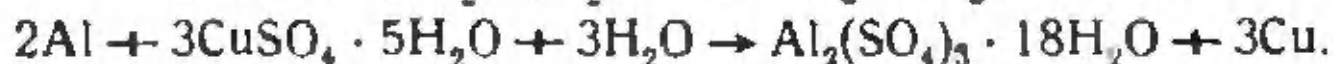
Эти процессы коррозионного типа, сводящиеся к вытеснению электроотрицательным алюминием более электроположительной меди из ее солей, должны обязательно протекать в электропроводящей среде. При прибавлении воды образуется раствор соли меди, где имеются ионы меди и хлора.

Вследствие этого металлический алюминий может отдавать свои электроны иону меди, переводя его в металлическую медь, и переходит в раствор в виде иона алюминия:



* Так, в английском патенте автор рекомендует реакционную смесь из алюминиевой фольги, полухлорной и азотнокислой меди. Другой автор (Крузенбаум) предлагает смесь, состоящую из железного порошка, солей благородных металлов и пемзы.

** Естественно, что при расчете количества реагирующих в грелках веществ следует учитывать и кристаллизационную воду, входящую в состав молекул медных и алюминиевых солей:



Вследствие недостаточного количества воды гидролиз солей алюминия в грелках, обычно, не происходит.

Подобно тому как кусок железа, соприкасающийся с куском меди, может лежать в абсолютно сухом помещении годами, не подвергаясь коррозии и не ржавея, так и алюминиевые стружки, соприкасаясь с совершенно сухой хлористой медью или с совершенно сухим медным купоросом, не вступают с ними в реакцию.

На этих химических свойствах алюминия и солей меди базируется идея создания обогревателя, заполненного смесью этих веществ, в которую при необходимости нагрева вводится определенное количество воды.

Этот принцип был применен А. З. Юровским (Все-союзный угольный институт) в 1940 г. для создания химического нагревательного пояса.

Нагревательный пояс представляет собой металлический (медный) резервуар, обтянутый кожей и укрепленный на обычном кожаном поясе (рис. 3). Внутри резервуара помещается 200 г реакционной смеси, состоящей из алюминиевой пыли и хлористой меди, взятых в стехиометрическом соотношении. Необходимая для реакции вода в количестве 100—120 см³ поступает в резервуар из нагрудного резинового кармана. Количество поступающей воды регулируется при помощи несложного «теплового реле».

Такой нагревательный пояс, обеспечивая в течение 8 час. прогрев брюшной полости, может оказаться весьма полезным в некоторых специальных случаях.

Юровским же была сделана попытка создания быстродействующего нагревательного пакета (из плотной бумажной оболочки), наполненного смесью алюминиевой стружки с измельченным медным купоросом. В смесь вставлялись ампулы с раствором хлористой меди. При надавливании на ампулу жидкость вытекала в смесь, начиналась реакция между алюминием и купоросом, и пакет быстро разогревался. Хотя идея работы такого пакета весьма привлекательна, однако, для осуществления ее до настоящего времени еще не создано достаточно удобной модели.

Коррозионный процесс того же типа был использован в химической грелке, выпускавшейся ГИПХ в 1941 г. в Ленинграде во время осады города под названием

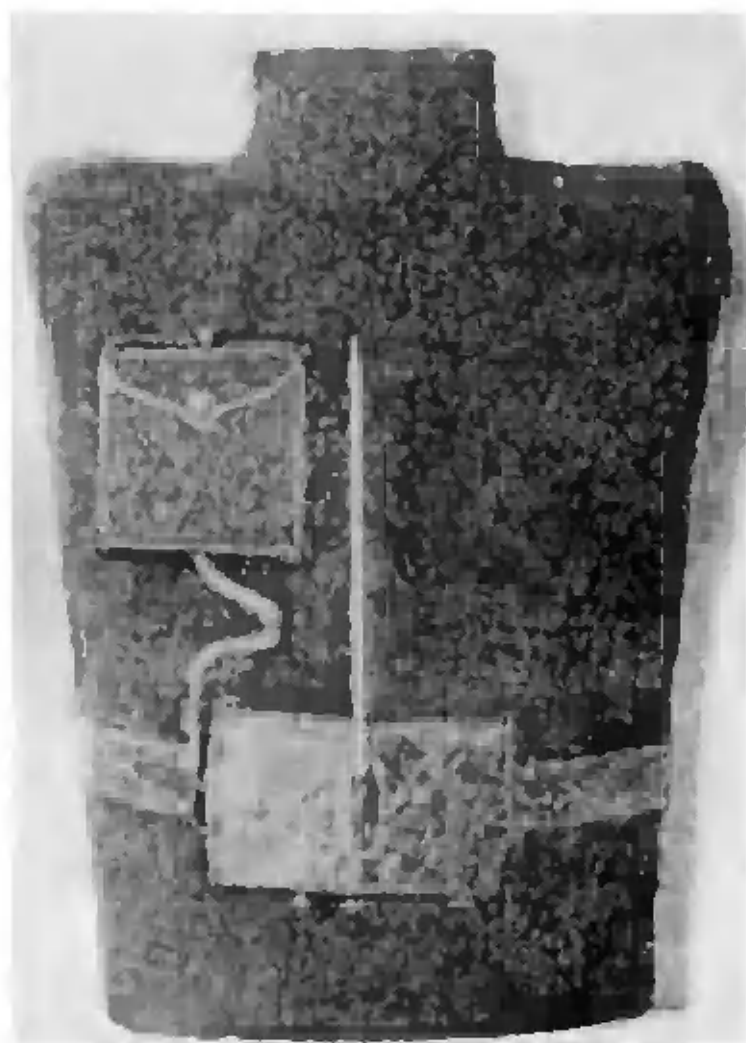


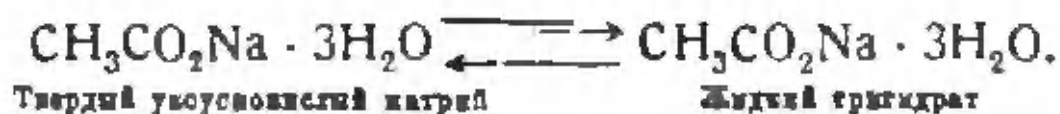
Рис. 3. Нагревательный пояс, работающий за счет тепла химической реакции между алюминиевым порошком и хлористой медью

«Водная». Эта грелка содержала смесь, состоящую из 5 ч. хлористой меди на 1 ч. железа (в виде железных стружек). Действие ее начиналось при прибавлении воды в реакционную смесь. Грелка работала около 10 час. после одного залива. Общая продолжительность действия грелки рассчитана на 60—70 час.

По характеру происходящих химических процессов эта грелка совершенно аналогична только что описанной алюминиево-медной, так как разогрев ее осуществляется за счет тепла реакции вытеснения: $\text{Fe} + \text{CuCl}_2 \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{Cu}$, т. е. процесса также коррозионного типа.

КРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫЕ ГРЕЛКИ

Оригинальны по замыслу грелки, использующие теплоту кристаллизации уксуснокислого натрия. Известно, что при $57-59^\circ$ твердый кристаллический уксуснокислый натрий переходит в жидкий тригидрат, расплавляясь в своей кристаллизационной воде:



При охлаждении тригидрат снова кристаллизуется, выделяя тепло, затраченное на плавление, и образуя правильные кристаллы. Для начала работы грелку следует подвергнуть нагреванию в горячей воде в течение 15—20 мин. Выделяющаяся теплота кристаллизации обеспечивает равномерный нагрев грелки в течение 5—6 час. Грелка в основном применяется для санитарных целей. Главное преимущество такого типа грелки заключается в многократности ее действия. В принципе эта грелка является «вечной», так как по охлаждении ее можно опять разогреть в горячей воде, причем уксуснокислый натрий расплавляется и, застывая, снова выделяет теплоту кристаллизации и т. д.

Кроме уксуснокислого натрия грелки этого рода содержат добавки некоторых других солей. Состав реакционной смеси одной из таких грелок (по английскому справочнику Беннета «Химические формулы») следующий: уксуснокислый натрий 87%, гипосульфит натрия 8.5%, глицерин 3.5%, хлористый кальций 1.0%.

В СССР рецептура «вечной» грелки, действующей за счет теплоты кристаллизации, была разработана на Березняковском химкомбинате. Образцы этой грелки, оформленной в виде плоского металлического диска, привлекали внимание посетителей на выставке Политехнического музея в Москве.

УГОЛЬНЫЕ ГРЕЛКИ

Для работы ручных грелок, служащих для обогрева человека, используются также реакции окисления твердого горючего типа кокса, древесного угля и антрацита. Что же касается всех остальных видов твердых топлив (дерево, торф, бурый и каменный уголь), то до сих пор техника не знает способов сжигания их без пламени (в твердом состоянии).

Угольные грелки представляют собой старейший тип беспламенных нагревательных приборов. В глубь веков уходит история создания этого типа грелок. Первые образцы угольных обогревателей, очевидно, были сделаны в Китае и Японии. Угольные жаровни с тлеющими бездымными углями («хибацзи») широко применяются для обогрева легких японских жилищ, для разогревания пищи, для согревания постелей и т. д.

Естественно было сделать переход от угольных жаровен к компактным индивидуальным нагревательным приборам, заполненным такими же тлеющими углями. Так возникли ручные угольные грелки.

Один из известных нам образцов японских угольных грелок относится к 1905 г. (рис. 4). Она представляет собой небольшую металлическую коробочку слегка изогнутой формы. Коробочка имеет прорези на боковых поверхностях, а сверху снабжена выдвигающейся крышкой. Внутри грелки вставляется стержень из прессованной угольной пыли, завернутой в папиросную бумагу. Стержень этот иногда заключается в специальный сетчатый патрон (рис. 5). Грелка вкладывается в чехол из сукна.

Для запуска грелки необходимо отстегнуть чехол, сдвинуть крышку, поджечь конец папиросной бумаги,

обертывающей угольный стержень, и снова закрыть крышку. После этого начинается медленное беспламенное тление, обеспечивающее нагрев поверхности грелки.

Недостатком грелки является ломкость угольного стержня; иногда во время работы обламывается тлеющий конец угля, и грелка тухнет.

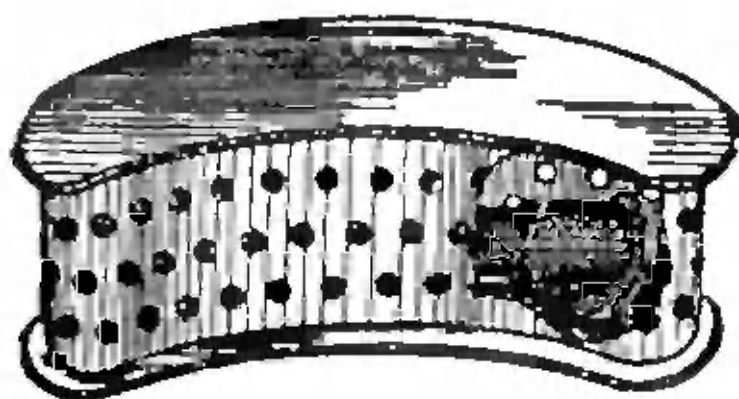


Рис. 4. Японская угольная грелка. Внутри виден сетчатый патрон с угольным стержнем

Интересно отметить, что уже в этой несложной конструкции угольной грелки сделана попытка регулировать интенсивность ее работы. Так, при необходимости усилить «горение», конструкция грелки позволяет слегка сдвинуть пальцем верхнюю крышку и этим увеличить приток воздуха к углю.

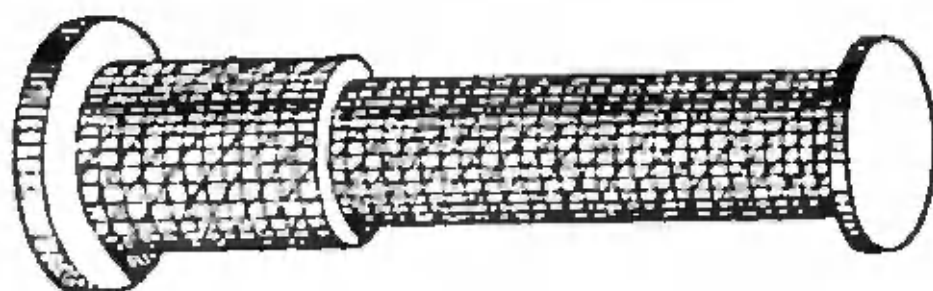


Рис. 5. Деталь угольной японской грелки. Сетчатый патрон, содержащий угольный стержень из двух разъемных половинок

Упомянем еще об одном любопытном образце японской угольной грелки однократного действия, относящейся, примерно, к 1918 г. Основной ее особенностью

является бумажный каркас, сделанный из нетлеющего сорта бумаги. После сгорания угольков грелка выбрасывается.

Очень существенным вопросом для работы угольных грелок является подбор и обработка углей.

Грелочные угли должны прежде всего легко зажигаться, не давая пламени, обеспечивать длительное равномерное тление и не выделять вредных продуктов сгорания.

В Японии выжиг таких углей обычно производится из твердых лиственных пород.

Известный японский уголь «норо-куро-зуми» выжигается при высоких температурах (650°C). Уголь характеризуется «безугарностью», т. е. при работе совершенно не выделяет дыма и пахнущих газов. Такие свойства угля зависят от чрезвычайно малого содержания в нем летучих примесей (около 5% при обычной норме 15—20%).

Варьируя условия выжига, получают «норо-куро-зуми» в виде белого угля, характеризующегося серебристо-белым цветом (выжиг при высоких температурах), и серого (или черного) угля, образующегося при выжиге с подачей водяного пара.

В России угольные грелки впервые появились в мировую войну 1914—1918 гг. Рецепт приготовления углей была разработана покойным академиком В. Е. Тищенко. Угли были древесные, подвергнутые соответствующей обработке, причем в качестве склеивающего вещества применялся сахар. Во время войны по этой рецептуре было приготовлено около 500 тыс. угольков. Угольки помещались в дырчатые металлические коробочки, по форме похожие на японские угольные грелки. Грелки были двух типов — офицерские и солдатские, причем последние отличались только более грубой обработкой. Грелки содержались в чехле из шинельного сукна.

Следует отметить, что этот тип русских угольных грелок был недостаточно совершенным как в отношении конструкции, так и по причине низкого качества углей. При работе угольки выделяли запах жженого сахара,

довольно легко ломались и обеспечивали работу грелки только в течение 2—2.5 час. Конструкция грелки не давала даже той слабой возможности регулировки ее работы, какая была в японской угольной грелке.

Многолетняя работа над химией и технологией тлеющих углей и над различными конструктивными вариантами угольной грелки привела к созданию большого разнообразия моделей угольных грелок как у нас, так и за границей. Широко распространились во время войны 1914—1918 гг. французские и английские угольные грелки.

Во время советско-финляндской войны 1939/40 г. в финской армии применялись специальные «таганчики» — жаровни, заполненные тлеющими углями. Эти «таганчики» служили для обогрева снайперов, сидящих долгое время в засаде, пулеметчиков и др. Работа над созданием безотказно действующей советской угольной грелки (ЛТА, инд. I) проводилась в Ленинградской Лесотехнической академии* зимой 1939/1940 г. (рис. 6 и 7).

Грелка представляет собой металлическую коробку овальной формы с отверстиями по обеим широким сторонам ее. Обе боковые плоскости грелки вынимаются, давая возможность задвинуть внутрь грелки сетчатый патрон, содержащий угольный стержень. На одной из боковых поверхностей имеется задвижка, позволяющая регулировать подачу воздуха внутрь грелки и, следовательно, интенсивность ее работы. При открытых тяговых отверстиях, находящихся на боковой плоскости, внутри грелки создается тяга за счет засасывания воздуха через круглое отверстие *a*, прикрытое металлической сеткой.

Как и все другие образцы угольных грелок, грелка ЛТА, инд. I, содержится в чехле из сукна, который имеет круглое отверстие против отверстия *a* и боковой клапан против тяговых отверстий. Грелка предназначена для ношения в кармане. Регулировка интенсивности работы грелки достигается путем открывания или закрывания

* А. А. Ливеровский с сотрудниками (см. Труды НИС ЛТА, 1940—1942 гг.)

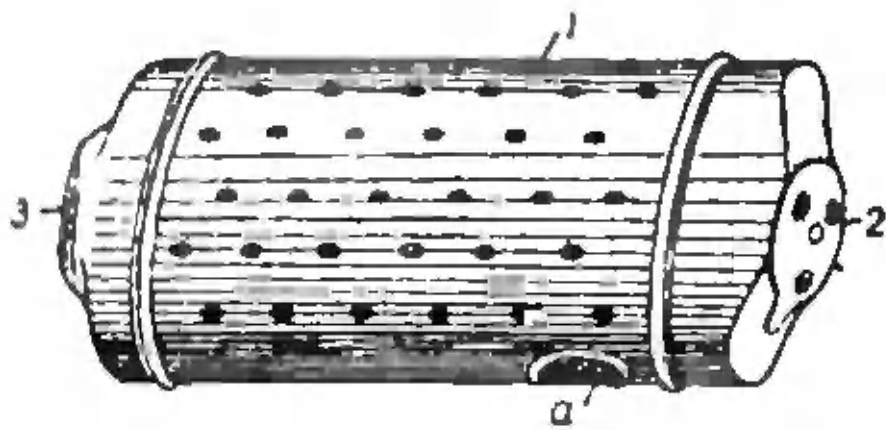


Рис. 6. Советская угольная грелка типа ЛТА, инд. 1 (общий вид)

1 — корпус грелки; 2 — сетчатый каркас, 3 — боковая закрышка (глухая); 4 — круглое отверстие, прикрытое металлической сеткой

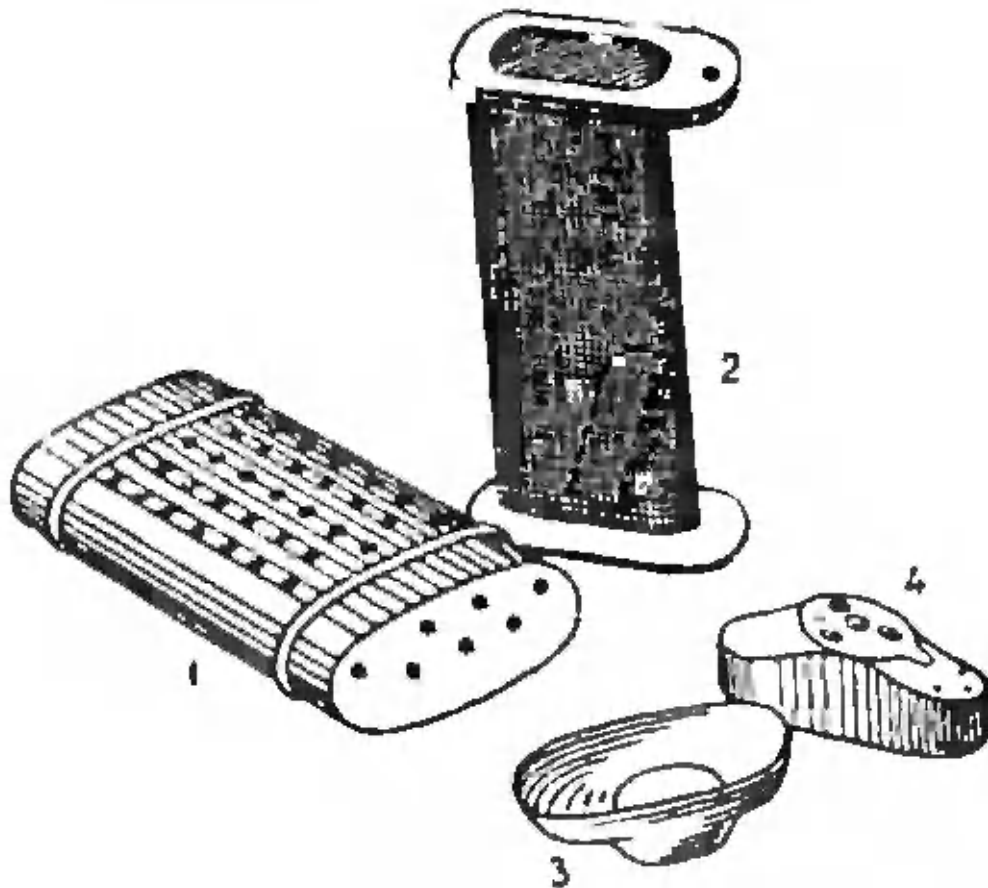


Рис. 7. Советская угольная грелка типа ЛТА, инд. 1 (в разобранном виде)

1 — корпус грелки; 2 — сетчатый каркас, внутри которого помещается угольный стержень; 3 — боковая закрышка (глухая); 4 — боковая закрышка с тяговыми отверстиями

тяговых отверстий. Грелка содержит 10—12 г угля и работает 4—8 час. после одной зарядки.

При подборе углей для грелки ЛТА, инд. I, особое внимание было обращено на условия легкой зажигаемости и на механическую твердость угольного стержня.

Для работы в грелке применялся уголь, выжженный из твердых листовенных пород при температуре около 500°C и пропускании водяного пара или воздуха, нагретых до $350\text{—}400^{\circ}\text{C}$.

Технологический процесс приготовления угольных стержней состоял из следующих шести стадий:

1. Размол угля.

2. Композиция угольной пасты, в состав которой вводились вещества, снижающие температуру зажигания угля и обеспечивающие равномерное его тление. Эти вещества: селитра (KNO_3) около 5%, перманганат калия или двуокись марганца (KMnO_4 или MnO_2) около 0.5% и пластик (крахмал) около 8%.

3. Смешение компонентов пасты, проводимое на особых мельницах.

4. Формовка пасты на прессах.

5. Сушка при 40°C .

6. Фасовка.

Приготовленные таким образом угольные стержни были достаточно прочны и обеспечивали ровную и хорошую работу грелки. Существенный недостаток этого типа грелок, препятствующий их массовому выпуску, — введение в угольную пасту больших количеств дефицитных материалов, как крахмал и селитра.

Из других конструкций советских угольных грелок можно упомянуть еще о варианте (лаборатории катализа Коллоидо-электрохимического института), работающем на угольных таблетках. Варьируя количество таблеток, затруженных в грелку, можно изменять как длительность, так и интенсивность ее работы (рис. 8).

Рецептура приготовления таблеток предусматривает введение в угольную пасту 1—2% крахмала и примерно

такого же количества селитры. Селитру можно употреблять как калиевую, так и аммонийную. Таблетки изготавливаются из любого сорта угля.

Угольные грелки — чрезвычайно простой беспламенный нагревательный прибор, в котором сгорание топлива проходит почти без потерь. Принцип действия их позволяет широко варьировать форму, размеры и т. д. Грелки

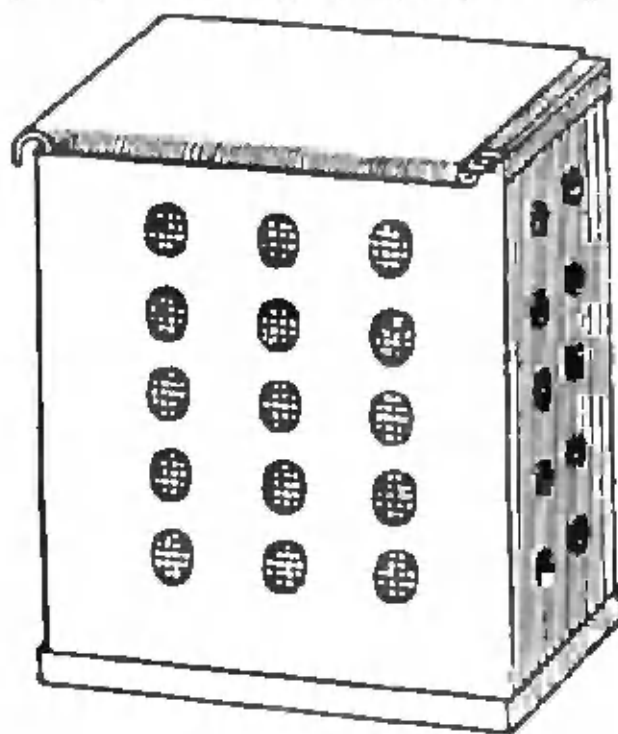


Рис. 8. Угольная грелка, работающая на таблетках из угля

чрезвычайно неприхотливы в работе, чем и объясняется широкое применение их в первую мировую войну.

Особенно большую ценность в условиях военной обстановки приобретают угольные грелки для саперных частей. Имея в своем распоряжении такие грелки, саперы получают возможность скрытно использовать тление, происходящее в грелках, и появляющийся в нужный момент сильный взрыв может быть обязан своим возникновением скромной и незаметной коробочке с тлеющими угольками.

Угольные грелки самых разнообразных видов могут широко применяться в быту, причем в последнем случае следует обратить особое внимание на создание условий, обеспечивающих полноту окисления и предохраняю-

щих от возможности образования ядовитой окиси углерода.

Несмотря на обилие предложенных вариантов * угольных грелок, вопросы рецептуры и состава угольной пасты еще недостаточно разработаны. В настоящее время пока не существует способов приготовления грелочных углей, достаточно простых по технологии и не требующих введения дефицитных материалов. Роль добавок, обеспечивающих легкую «зажигаемость» угля и передачу тления от слоя к слою, пока еще не до конца выяснена. В этом отношении, очевидно, существенен не только химический состав вводимых веществ, но также способ их введения и форма соединений. Требуется еще большая работа для выяснения этих вопросов.

Многолетний труд химиков позволил выбрать из огромного количества химических экзотермических процессов лишь немногие, способные по своей калорийности, удобству и простоте осуществления генерировать тепло без пламени и служить основой для действия грелок. Благодаря этому техника располагает в настоящее время рядом испытанных, удобных в эксплуатации химических грелок.

Однако, несмотря на большое разнообразие типов грелок, различные их конструкций, способов запуска и т. д., все они обладают одним принципиальным недостатком — сравнительной кратковременностью действия.

Некоторые виды химических грелок (гидратационная — известковая, угольная) расходуют свою реакционную смесь до конца за один раз, другие, как железные, медно-алюминиевые, работают несколько раз без смены смеси, совершая, если можно выразиться, несколько рабочих циклов.

Вследствие этого работа химических грелок всегда связана с более или менее частой перезарядкой и очисткой по окончании их действия. Длительное действие грелок сопряжено также с транспортировкой больших количеств

* Один из вариантов угольной грелки, использующей отходы активированного угля, был предложен М. Б. Нейманом в 1942 г.

смеси для их зарядки. Исключение составляет только грелка, работающая за счет теплоты кристаллизации. Кроме того, все химические грелки обладают сравнительно небольшой теплопроизводительностью. Поэтому в технике, особенно в военной, проблема беспламенного обогрева не была полностью решена созданием описанных выше типов химических грелок.

Решением проблемы могло быть создание такого типа обогревателей, которые использовали бы тепло резко экзотермических процессов окисления наиболее распространенных органических жидкостей (бензин, спирт и пр.) и работали бы неограниченно долго при подливании в них горючего. Однако использовать для беспламенного обогрева процессы окисления бензинов и спиртов удалось, только введя в обогреватель особые вещества — ускорители реакции, катализаторы, о чем будет рассказано в следующей главе.

ГЛАВА II

КАТАЛИЗ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

КАТАЛИЗАТОРЫ, ИХ СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ. ТЕОРИИ КАТАЛИЗА

Многие химические процессы протекают чрезвычайно медленно (особенно при низких температурах), вследствие чего создается впечатление, что превращение вовсе не идет.

Можно ли ускорить такие процессы, не повышая температуры, не изменяя давления и т. д. Ответ на этот вопрос был дан более ста лет тому назад, когда исследователи впервые заметили, что при прибавлении к химической системе сравнительно небольших количеств некоторых веществ скорость реакции резко возрастала. При этом обращало на себя внимание то обстоятельство, что прибавляемые вещества оставались по окончании реакции химически неизменившимися. Это явление было названо катализом, а прибавляемые вещества — катализаторами.

Ярким примером катализа является поведение гремучего газа в присутствии платины. Известно, что при комнатной температуре смесь двух объемов водорода и одного объема кислорода, так называемый гремучий газ, может сохраняться без видимого изменения бесконечно долгое время. Однако достаточно ввести в сосуд катализатор — мелко раздробленную платину (платиновая чернь), как мгновенно происходит взрыв.

Другой наглядный случай катализа — горение сахара в присутствии золы. Если нагревать кусочек сахара

на пламени спички, горения не происходит: сахар плавится, пучится, но не загорается. Но стоит только дотронуться до сахара горячей папиросой, оставив на нем немного золы, а затем нагреть это место спичкой, как сахар вспыхивает и горит синим пламенем. В этом случае зола от папиросы является катализатором, ускоряющим процесс горения сахара.

Каталитические явления чрезвычайно распространены в химии, и сейчас, пожалуй, почти невозможно найти реакцию, на которую нельзя было бы воздействовать каталитически.

Естественно поэтому, что с каждым годом химики все чаще и смелее прибегают к катализу, для того чтобы провести какой-нибудь сложный синтез или заставить реакцию протекать в нужном направлении.

Подбор и применение катализаторов дают в руки человечества мощное орудие для ускорения процессов, лежащих в основе современной химической промышленности.

Такие важнейшие производства, как синтез высококачественных моторных топлив, гидрогенизация * жиров, получение серной кислоты, производство синтетического каучука, производство аммиака и др., основываются на катализе. Роль катализа в химической промышленности и в народном хозяйстве страны огромна.

Для различных процессов катализаторами могут быть различные вещества: металлы, окислы, основания, кислоты, соли. В зависимости от физического состояния катализаторов и реагирующих веществ каталитические процессы, обычно, разбивают на два типа.

К первому типу относятся реакции жидких веществ в присутствии растворенного катализатора или газов

* Гидрогенизация — реакция присоединения водорода к различным соединениям (гидрогениум — водород).

При присоединении к жидким растительным маслам водорода (под действием высокой температуры и в присутствии катализатора) происходит, в зависимости от условий проведения процесса, образование маргарина или стеарина. Этот процесс называется гидрогенизацией жиров.

в присутствии газообразного катализатора, т. е. процессы, при которых молекулы катализатора распределены между молекулами реагирующего вещества. Этот тип катализа называют гомогенным, т. е. однородным.

В противоположность этому к области так называемого гетерогенного, или неоднородного катализа относятся процессы, при которых между катализатором и реагирующими веществами имеются границы раздела, т. е. они, как говорят, находятся в различных фазах.

Наиболее распространены такие процессы, в которых катализаторами является твердое тело, а реагирующими веществами — жидкости и газы. Этот тип катализа и применяется в основном в промышленности.

В настоящее время ученые работают над проблемами гетерогенного катализа, над изучением свойств катализаторов, над подбором катализаторов для ускорения нужных в промышленности процессов.

Какие же основные свойства катализаторов? Одно из самых замечательных свойств, пожалуй, наиболее резко бросающееся в глаза при изучении катализа, состоит в том, что к концу реакции катализаторы остаются химически неизменными. Так, в нашем примере платиновая чернь, ускоряющая реакцию между водородом и кислородом, сохраняет после реакции все свойства платины и, кроме того, не изменяется в весе. Это свойство катализаторов очень ценно, так как позволяет с помощью небольших количеств катализатора перерабатывать огромные массы взятых исходных веществ. Однако химическая неизменность катализатора не распространяется во многих случаях на его физическую природу. Так, платина, многократно применявшаяся при реакции между водородом и кислородом, в конце концов покрывается тонким порошком размельченной платины, как бы «разъедается». Аналогичные явления имеют место на производствах по окислению аммиака, где катализатор в виде платиновых сеток с течением времени покрывается впадинами и наростами.

Эти наблюдения позволяют предполагать, что катализаторы каким-то образом принимают участие в ускоряемой ими реакции, но в то же время не изменяют своего химического состава.

Другое чрезвычайно важное свойство катализаторов — их неспособность сдвигать химическое равновесие. Большинство химических реакций является процессами обратимыми. Это значит, что такие процессы не доходят до конца, а в известный момент устанавливается равновесие, характеризующееся тем, что вещество, которое образуется при реакции, будет в таком же количестве подвергаться разложению.

В ряде случаев с понижением температуры равновесие процесса устанавливается таким образом, что оно благоприятствует образованию продуктов реакции, а не его разложению. Такой процесс, следовательно, выгодно вести при сравнительно низких температурах. Но вместе с тем при низких температурах скорость процесса крайне незначительна. В таких случаях введение в реакционную систему катализатора оказывается замечательным средством для регулировки течения процесса, так как, с одной стороны, скорость процесса увеличивается, а с другой — сохраняется желаемое преобладание прямого процесса над обратным.

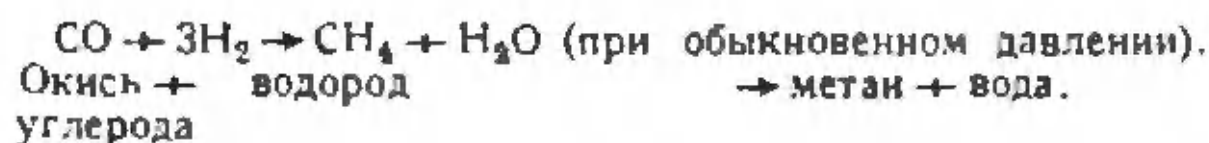
Иногда химические процессы могут протекать с заметной скоростью лишь при очень высоких температурах, но прибавление соответствующего катализатора делает возможным проводить ту же реакцию при температуре на несколько сот градусов ниже, так как при этом скорость процесса значительно увеличивается. Возвращаясь опять к упомянутому нами примеру реакции между водородом и кислородом в присутствии платины, можно указать, что водород соединяется с кислородом с заметной скоростью только при высокой температуре (около 700°C); прибавление платины вызывает бурное течение этой реакции, приводящее к взрыву уже при комнатной температуре.

Одним из основных свойств катализаторов, чрезвычайно важным в техническом отношении, является изби-

рательность их действия. Для того, чтобы понять это свойство, надо представить себе, что в сложной химической системе возможно протекание множества частных реакций. Катализатор, введенный в такую систему, будет некоторые реакции ускорять, что и приводит к отбору реакций.

Яркий пример такого избирательного действия катализаторов — реакция между окисью углерода и водородом. Эти два газа, в зависимости от природы применяемого катализатора и условий работы (температура, давление), могут давать целую гамму всевозможных соединений, начиная от метана и кончая жидкими углеводородами.

Так, в присутствии никелевого катализатора происходит реакция:



Катализатор типа окислов хрома, марганца, молибдена и других вызывает реакцию:



и, наконец, каталитическое действие окиси кобальта, смеси окиси меди и марганца способствует образованию углеводородов:



Последнее направление процесса имеет огромное значение, так как на нем в настоящее время базируются промышленные методы получения искусственного жидкого топлива из угля.

При изучении явлений гетерогенного катализа было установлено, что строение катализатора, и в особенности

состояние его поверхности, оказывает большое влияние на его ускоряющее действие на химические процессы, или, как говорят, на активность катализатора. Было замечено, что активность катализатора тем выше, чем более развита его поверхность. Поверхность катализатора увеличивается с повышением его пористости или степени его раздробленности.

Поясним это примером.

Кубик гладкого твердого тела размером в 1 см^3 имеет поверхность 6 см^2 соответственно 6 граням куба. Разделив этот кубик на 8 частей, мы получим 8 новых кубиков с поверхностью одной грани 0.25 см^2 . Поверхность такого кубика равна $6 \times 0.25 = 1.5 \text{ см}^2$, а всех восьми: $8 \times 1.5 = 12 \text{ см}^2$ и т. д. Усиливая таким образом раздробление, можно в огромной степени увеличить поверхность твердого вещества. Так, если тот же кубик в конце концов раздробить на мельчайшие невидимые глазом кубики, у которых длина грани равняется $0,000001 \text{ см}$, то суммарная поверхность этих кубиков равна 600 м^2 .

Получение катализаторов с высокоразвитой поверхностью осуществляется различными способами их приготовления, обработки, сушки и т. д.

Один из известнейших катализаторов — платина — обладает чрезвычайно незначительной поверхностью, если применять ее в виде пластинки или проволоки, и может находиться в высокодисперсном (раздробленном) состоянии при применении его в виде коллоидального раствора. В последнем случае поверхность платинового катализатора колоссально увеличивается. Вместе с тем и активность коллоидальной платины много выше, чем платины в виде пластинки или проволоки. Однако для активности катализатора существенно не только простое увеличение поверхности катализатора, но и состояние этой поверхности, ее структура.

Поверхность катализатора, как правило, не во всех точках одинакова, а имеет отдельные пункты, отличающиеся особо ненасыщенными валентностями. По мнению

многих ученых, на таких пунктах, активных местах, и совершается каталитическое действие. Активными центрами поверхности могут быть углы и ребра мельчайших кристаллов, образующих поверхность твердого тела, отдельные атомы и группа атомов и т. д. Обычно, чем активнее катализатор, тем более неправильной кристаллической решеткой * он обладает.

Уже очень давно, почти одновременно с открытием самого катализа, было установлено, что мельчайшие примеси некоторых веществ неблагоприятно действуют на активность катализатора, частично или полностью задерживая течение каталитического процесса. Это явление получило название «отравления катализаторов».

Вопросами отравления катализаторов одним из первых занимался знаменитый английский ученый Фарадей, который считал, что основной причиной отравления является образование на поверхности катализатора адсорбционной или механической пленки, препятствующей свободному доступу реагентов к каталитической поверхности. Изучая реакцию окисления водорода на платине, Фарадей установил, что активность платины уменьшается при наличии следов жира на ее поверхности.

Для каталитического действия платины «единственно существенным условием является наличие совершенно чистой металлической поверхности, потому что каждый раз, когда это имеет место, платина действует как катализатор», писал Фарадей в одной из своих статей.

* Кристаллы различных веществ образуются равномерным расположением групп молекул и атомов в пространственные решетки. Можно представить, что эти кристаллические решетки образуются путем наслаивания поверхностей с определенным расположением атомов. Атомы каждой молекулы в кристалле связаны между собой и с атомами окружающих молекул силами валентности. Так, в кристалле поваренной соли (хлористого натрия), имеющем форму правильного куба, атомы натрия и хлора размещены совершенно одинаковым образом. Каждый атом натрия равномерно окружен шестью атомами хлора, расположенными по углам октаэдра, и точно так же каждый атом хлора окружен шестью атомами натрия по той же схеме.

Далее Фарадей заметил, что ту же реакцию водорода с кислородом на платине совершенно подавляло незначительное количество окиси углерода, в то время как другие газы (азот, углекислота, закись азота) не оказывали никакого действия на активность платины.

В настоящее время известно, что окись углерода является каталитическим ядом, сильно адсорбирующимся на поверхности металлических катализаторов. Интересно отметить, что в некоторых случаях каталитическим ядом является обыкновенная вода. Так, на каталитическое действие гопкалита* и активной двуокиси марганца, являющихся превосходными катализаторами для реакции окисления окиси углерода, оказывает сильное отравляющее действие присутствие небольших количеств воды.

Отравление катализаторов характеризуется обычно действием крайне малых количеств ядов, прочностью связывания яда с каталитической поверхностью и специфичностью действия ядов, т. е. вещество, понижающее активность данного катализатора при данной реакции, может быть совершенно безвредно для того же катализатора при другой реакции или для той же реакции, но в присутствии другого катализатора. Все эти явления свидетельствуют о том, что между катализатором и ядом имеется значительное химическое или адсорбционное сродство. Можно предположить, что молекулы яда необычайно «цепко» и сильно адсорбируются на наиболее активных участках каталитической поверхности, на активных центрах кристалликов и т. д., закрывают (блокируют) их и таким образом выводят из строя. Повидимому, только таким путем можно объяснить, что уже ничтожнейшие следы сероводорода, поглощаемого железом из

* Гопкалит — катализатор, ускоряющий реакцию окисления окиси углерода. Впервые был приготовлен американским ученым Фразером. Состав гопкалита: 50% двуокиси марганца (MnO_2), 30% окиси меди (CuO), 15% окиси кобальта (Co_2O_3) и 5% окиси серебра (Ag_2O). Важнейшей составной частью гопкалита является двуокись марганца, количество других составных частей может меняться.

газовой фазы, приводят к полному его отравлению при реакции синтеза аммиака. Этих количеств сероводорода бесспорно недостаточно для того, чтобы покрыть пленкой даже толщиной в одну молекулу весь катализатор, но каталитическая активность потеряна, так как большинство активных центров катализатора делается недействительным. Отравление катализаторов и борьба с ним играют огромную роль в производстве. Можно назвать не один пример, когда нахождение каталитического яда и устранение его действия имели почти такое же значение, как и само изобретение способа получения вещества. Так, Бош и Миташ с сотрудниками сделали наблюдение, что железо при наличии очень незначительных количеств серы делается непригодным для каталитического проведения синтеза аммиака. И только когда сера как в элементарной, так и в связанной форме удаляется, железо становится прекрасным катализатором для аммиачного синтеза.

Во многих случаях на производстве ставится специальная очистка газа от примесей, могущих отравить катализатор.

Катализ представляет собой чрезвычайно сложное явление, и, очевидно, поэтому до сих пор не существует единой стройной теории, объясняющей механизм и ход протекания каталитических процессов.

Первые попытки теоретического объяснения явлений катализа были сделаны более ста лет назад.

Еще в 40-х годах прошлого столетия гениальный Фарадей объяснял протекание каталитических реакций сгущением газов на поверхности катализатора. Это была сугубо физическая точка зрения, не учитывающая химической стороны явления катализа.

Примерно в то же время на сцену выступила и так называемая теория промежуточных соединений. Суть этой теории сводится к тому, что при всякой каталитической реакции происходит взаимодействие катализатора с одним из реагирующих веществ; при этом образуется чрезвычайно нестойкое и очень реакционноспособное «промежуточное» соединение. Это «промежуточное» соединение связывается со вторым реагирующим веществом, а затем разлагается, давая конечный продукт реакции и катализатор в первоначальном химическом состоянии. Согласно этой теории, образование очень стойких химических соединений между катализатором и компонен-

тами реагирующей смеси не способствует проявлению катализатором высокой активности. Поэтому, например, элементы, образующие стойкие химические соединения с кислородом (как натрий, калий и другие металлы щелочной группы), не могут служить катализаторами, ускоряющими процессы окисления. Наоборот, платина, у которой связь с кислородом менее прочна, представляет собой превосходный окислительный катализатор. Французский исследователь Де ля Рив, дискутируя с Фарадеем, предполагал, что каталитическое действие платины на реакцию окисления водорода совершается путем чередования процессов окисления платины кислородом и восстановления ее водородом. В дальнейшем теорию промежуточных соединений успешно развивал известный французский ученый Сабатье.

Теория «промежуточных соединений» сыграла большую прогрессивную роль в понимании явлений катализа; однако с течением времени она стала утрачивать значение, по крайней мере в своем первоначальном виде. Выяснилось, что многие промежуточные соединения, которые удалось выделить, не являются каталитически действующими. Кроме того, эта теория совершенно не учитывала состояния и свойств поверхности катализатора, столь важных для катализа.

На смену теории «промежуточных соединений» пришли хемосорбционные теории, основанные на явлениях адсорбции, открытых американским ученым Лэнгмюром. Адсорбцией называется явление поглощения газов и паров поверхностью твердых тел, причем поглощающие тела называют адсорбентами. В настоящее время различают две формы адсорбции. Одна — это так называемая обшая, или физическая, адсорбция, вызываемая силами притяжения между молекулами адсорбента и адсорбированного газа. Физическая адсорбция представляет собой в некотором роде сгущение (или собственно сжижение) газов на пограничной поверхности. При физической адсорбции количество поглощенного вещества обычно повышается с понижением температуры и повышением давления. Наоборот, повышая температуру и понижая давление (откачка), можно извлечь с поверхности твердого тела все поглощенные газы. Другой тип адсорбции — активированная адсорбция, или хемосорбция, характеризующаяся тем, что она протекает при более высоких температурах, причем активированно адсорбированные молекулы связываются с поверхностью силами остаточной валентности. Такие активированно адсорбированные молекулы обычно нельзя удалить с поверхности простой откачкой; для этого требуется еще и одновременно сильный нагрев катализатора.

Процессы активированной адсорбции в ряде случаев сопутствуют каталитическим процессам. Так, кислород активированно адсорбируется всеми окислительными катализаторами, водород — гидрогенизационными катализаторами и т. д. Это дает основание предполагать о существовании тесной связи между явлениями активированной адсорбции и катализа. В настоящее время в учении

о катализе существует направление, утверждающее, что активированная адсорбция играет существенную роль в катализе и является основной стадией каталитического процесса. Особенно большую роль играет активированная адсорбция при отравлении катализатора небольшими количествами так называемых каталитических ядов.

КАТАЛИЗ РЕАКЦИЙ ГОРЕНИЯ

Горение является древнейшей окислительной реакцией, известной человеку. Первые сведения о применении человеком огня уводят нас в глубь прошедших тысячелетий. Древнейшие книги Индии учат, что огонь — один из элементов мироздания. Позднее огонь широко использовался алхимиками при различных превращениях вещества. С давних времен огонь прочно вошел в жизнь и быт человека, как источник тепла и света, а позднее — в технику, как источник энергии.

Под горением обычно подразумевают реакцию соединения различных веществ с кислородом воздуха, протекающую с выделением тепла и света, т. е. сопровождающуюся пламенем. Пламя образуют горящие и накалинные от горения пары и газы, причем яркость пламени зависит от свойств горючего вещества. Сильно светящееся пламя наблюдается в том случае, если в зоне горения присутствуют накалинные твердые частицы (например частицы угля). Если же таких накалинных частиц в пламени нет, то оно имеет характер бледного, бесцветного (горение водорода, спирта).

Для того чтобы совершалось горение, необходимо соблюдение некоторых условий. Необходимо, чтобы имелось определенное соотношение между количеством горючего вещества и кислородом (или воздухом). Далее, горение может начаться только при определенной температуре — температуре воспламенения. Температуру воспламенения можно также охарактеризовать как температуру, при которой появляется пламя. Эта температура различна для разных веществ (обычно около 300°C для твердых и жидких горючих и $700\text{--}800^{\circ}\text{C}$ для паров). Начавшись в каком-либо одном участке, горение распространяется

затем в прилегающие слои горючей смеси. Образующиеся при воспламенении парообразные вещества доводятся до такой температуры, что теплота от сгорания накопившихся паров достаточна для образования следующей порции горючих паров и для поджигания их и т. д. Таким путем при горении непрерывно передвигается «фронт пламени» вплоть до полного выгорания всего горючего вещества.

При горении органических веществ в конечном результате образуются в качестве продуктов сгорания углекислый газ и вода. Однако, при недостаточном количестве воздуха при горении может образоваться ядовитая окись углерода.

С развитием науки о катализе и с открытием различного рода окислительных катализаторов сделалось возможным проводить процесс горения без пламени. Если смесь горючих паров или газов с воздухом привести в соприкосновение с активным окислительным катализатором (находящимся при комнатной температуре или нагретым до некоторой сравнительно невысокой температуры), то на поверхности его начнется реакция окисления, сопровождающаяся интенсивным выделением тепла. По мере хода реакции окисления катализатор может сильно раскалиться, однако пламени при этом не образуется.

Процесс окисления (беспламенного «горения»), происходящий на катализаторе, сосредоточен, или, как говорят, локализован, на его поверхности и не распространяется в объем горючей смеси.

На стр. 47 отмечалось, что для катализа характерно действие адсорбционных поверхностных сил, приводящих к тому, что сам акт реакции происходит в мономолекулярном слое на поверхности катализатора. В случае каталитического проведения реакции горения это и приводит к безопасному беспламенному протеканию процесса окисления («горения») на поверхности катализатора. Такое беспламенное «горение» называют каталитическим, или поверхностным, горением.

Для каталитического горения характерно значительное снижение температуры воспламенения. Так, если обычное пламенное горение смеси паров бензина с воздухом начинается при температуре порядка $700\text{--}800^\circ\text{C}$, то беспламенное окисление («горение») этой же смеси на катализаторе может начаться в зависимости от его активности при нагреве катализатора $100\text{--}200^\circ\text{C}$. Это достигается благодаря резкому увеличению скорости каталитического процесса окисления по сравнению с обычным горением.

Развитие методов беспламенного каталитического горения прошло долгий путь, прежде чем эти методы нашли себе применение в промышленных аппаратах и в технике беспламенного обогрева.

Начало работ по беспламенному горению положил известный английский физик Гэмфри Дэви.

В 1816 г. Г. Дэви предпринял большое исследование природы пламени. Результатом этого исследования явилось изобретение им безопасной для жизни угольных лампы в атмосфере взрывчатых смесей (рудничный газ), получившей впоследствии весьма широкое распространение.

В одном из своих опытов Дэви закрепил над огоньком лампы платиновую проволоку, считая, что пламя не так легко гаснет, если находится в соприкосновении с горячим предметом. Внося такую лампу в метано-воздушную смесь и увеличивая содержание метана в горючей смеси, Дэви заметил, что лампа гасла, а платиновая проволока оставалась накаленной и продолжала светиться. Далее Дэви вносил нагретую платиновую проволоку в смесь воздуха с горючими газами (водородом, этиленом, метаном и др.) и установил, что во всех случаях проволока накаливается и остается раскаленной до тех пор, пока не израсходуется вся газовая смесь. Используя это открытие, Дэви внес усовершенствование в свою безопасную лампу, укрепив над пламенем тонкую платиновую спираль. В случае повышенного содержания метана в атмосфере рудника лампа гасла, но плати-

новая спираль продолжала светиться, давая возможность углекопу найти себе таким образом дорогу.

Другое применение открытия Дэви — это так называемая «лампа без пламени», или «ночник Дэви», представляющая собой спиртовую лампу с закрепленной над фитилем тонкой платиновой спиралькой. Над фитилем выступал ряд витков проволоки, которые продолжали светиться и после того, как лампа гасилась, до тех пор, пока в ней оставался спирт. На горячей платиновой проволоке, как на катализаторе, происходил процесс беспламенного окисления паров спирта. За счет теплоты реакции окисления платиновая проволока раскалялась и светила в темноте. Эти «лампы без пламени» вскоре появились в продаже в Англии, а затем проникли и на континент. Применению их в хозяйстве мешал выделяемый ими неприятный запах. Безопасная лампа Дэви с платиновой спиралью и «ночник Дэви» — первые приборы беспламенного горения. По принципу их действия эти приборы были каталитическими.

Таким образом, опытами Дэви было показано, что платиновый катализатор может приводить в ряде случаев к беспламенному протеканию процессов горения.

Позднее немецкий ученый Доберейнер, продолжая опыты Дэви, нашел, что губчатая платина производит каталитическое окисление водорода настолько сильно, что последний воспламеняется на воздухе. На этом принципе он сконструировал так называемое «водородное огниво» (рис. 9). Оно состоит из колокола *A* с помещенным в нем цинковым цилиндром *B*, подвешенным в слабой серной кислоте. Кислота налита в банку *C* с плотно закрытой крышкой. Благодаря взаимодействию цинка и кислоты в колоколе происходит выделение водорода. При открывании крана струя водорода направляется на кусочек губчатой платины *E*, платина раскаляется, и водород вспыхивает. Если закрыть кран *D*, то водород вытесняет кислоту из колокола наружу, реакция взаимодействия между цинком и кислотой прекращается, и водород перестает выделяться.

Открытие Доберейнера в свое время произвело сенсацию, и его опыты с платиной были повторены почти всеми химиками Франции, Англии и Германии. Само «огниво» Доберейнера прошло ряд видоизменений и упрощений и стало распространяться довольно широко уже как предмет «массовой фабрикации».

Некоторые образцы водородного огнива, элегантно выполненные, встречались во дворцах русских вельмож.

Рис. 10 изображает продажное водородное огниво, натуральные размеры которого составляли 105×170 мм.

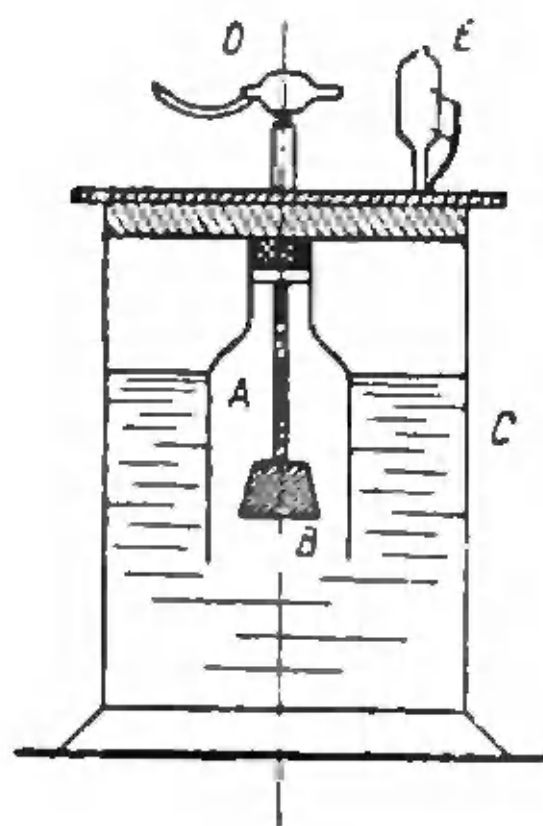


Рис. 9. «Водородное огниво» Доберейнера

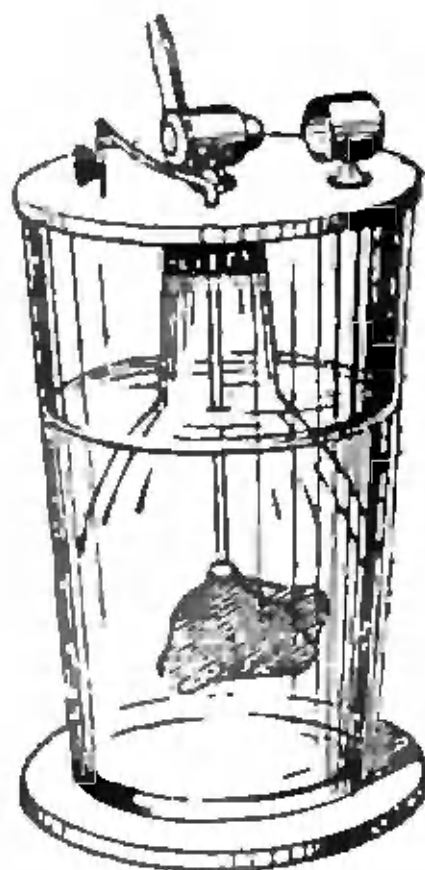


Рис. 10. Продажное «водородное огниво»

«Водородное огниво», вероятно, получило бы еще более широкое распространение, если бы этому не помешало появление так называемых «безопасных шведских» спичек (1848 г.).

Однако способность проводить беспламенное горение свойственна не только платине. В 1887 г. Флетчер

на одной из лекций в технической школе в Манчестере демонстрировал беспламенное каталитическое горение на поверхности железной проволоки. Пучок железных проволок предварительно нагревался в газовом пламени, затем ток газа прерывался, и пламя гасло. Через некоторый промежуток времени ток газа возобновлялся, а проволока снова накаливалась, но без пламени. Это были первые опыты, в которых было показано, каким путем можно длительно проводить процесс беспламенного горения, достигая при этом сильного накала катализатора (железная проволока).

Позднее, в 1902 г., английский исследователь Бон показал, что все нагретые поверхности действуют каталитически на окисление газов.

Изучая влияние температуры поверхности твердых тел на протекание горения, Бон заметил, что при сравнительно невысоких температурах (меньше 500°C) химический состав твердого тела и его каталитические свойства в сильной степени влияют на процесс горения. При этих температурах наиболее активными катализаторами являются платиновые металлы, окись железа и окись никеля.

При более высоких температурах, соответствующих белому калению (порядка 1800°C), разница в каталитическом действии раскаленных поверхностей практически исчезает, и все накаленные добела твердые тела в одинаковой степени ускоряют процесс горения газов.

Бон считал, что каталитическое действие нагретых поверхностей зависит от адсорбции на них горючих газов и, может быть, кислорода и что поверхностное горение в пористых массах происходит лишь в тонком слое. О том, какую выдающуюся роль в процессе каталитического горения приписывал Бон поверхности, свидетельствует его образное сопоставление, которым он закончил свой доклад в 1913 г.

«Накаленные твердые тела играют особую роль при поверхностном горении, они отнюдь не являются просто наблюдателями. Напротив того, они гальванизируют и до

такой степени пробуждают спящее сродство между горючим газом и кислородом, что плавный менуэт обычного пламенного горения сменяется диким шабашем».

Работы Бона ознаменовали начало широкого внедрения методов поверхностного горения в технику. Одними из первых были изготовлены различного рода диафрагменные приборы, в которых сжигались смеси горючих газов с воздухом. Конструкция этих приборов обычно несложна (рис. 11). Пластинка из пористого материала 3 вставляется в металлическую обойму. По трубе 1 в прибор

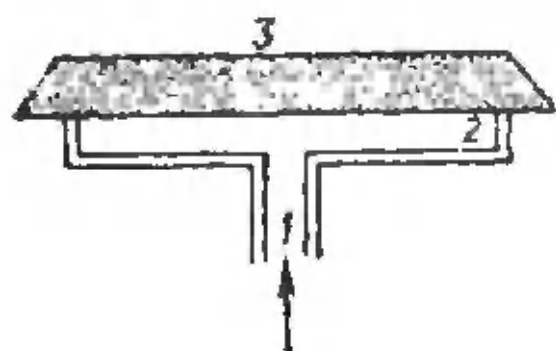


Рис. 11. Диафрагменный прибор поверхностного горения

1 — труба, подводящая газ-воздушную смесь; 2 — камера; 3 — диафрагма из пористого материала

вводится под небольшим давлением горючая смесь, которая зажигается при пуске аппарата на внешней поверхности диафрагмы. Регулируя количество воздуха и газа, пламя можно совершенно уничтожить, и горение происходит в порах пластинки без огня, причем последняя через несколько минут раскаляется добела.

Аппараты этого типа нашли себе применение в технике при выпаривании и концентрировании жидкости, а также в быту (кухонные плиты беспламенного горения). В дальнейшем, однако, при применении диафрагменных аппаратов встретился ряд затруднений: закупоривание пор диафрагмы посторонними веществами, увлекаемыми газовой смесью, перебрасывание пламени на заднюю поверхность диафрагмы и пр. Для устранения этих недостатков потребовалась большая исследовательская работа. Была введена предварительная очистка от пыли и загрязнений пропускаемого сквозь диафрагму газа. Перебрасывание пламени удалось устранить путем прессования диафрагмы из частиц огнеупора различного диаметра: во внешнем слое располагаются самые мелкие частицы, по направлению к задней поверхности размер частиц

постепенно увеличивается. Были достигнуты крупные успехи, но все же существенный недостаток метода Бона — необходимость применения повышенных давлений — остался. Кроме диафрагменных приборов, Бон и его сотрудник Мак Коурт сконструировали приборы поверхностного горения, в которых локализация горения достигалась путем укладки слоя пористого гранулированного материала вокруг нагреваемого тела. При прохождении смеси горючего газа с воздухом через такой слой горение в значительной мере локализуется и не имеет обычной формы сравнительно большего пламени. Таким способом оказалось возможным увеличить использование теплотворной способности газообразного топлива при обогреве котлов. На рис. 12 представлена схема парового котла поверхностного горения, сконструированного Боном и Мак Коуртом. Котел цилиндрического сечения пронизан стальными трубами 2, длиной в 1 м, диаметром в 7.5 см. Трубы наполнены кусками пористого материала по возможности одинаковой величины (3). Газ, проходящий через пористый материал, сгорает сполна, и все тепло идет на нагрев котла. Котлы поверхностного горения обладают большим коэффициентом полезного действия и в то же время занимают мало места.

Почти одновременно с Боном и независимо от него Шнабель осуществил поверхностное горение в слое зерненого огнеупорного материала. На рис. 13 изображена тигельная печь, обогреваемая по этому принципу. Газовоздушная смесь поступает по трубе 1, сгорает в слое зерненого огнеупорного материала 2, окружающего тигель 3, и отводится в трубу 4.

Работы Люке в США в 1913 г. выдвинули новый тип аппаратуры, использующей метод поверхностного горения. В противоположность другим исследователям, работавшим в этой области, Люке подошел к вопросу не с точки зрения каталитического действия. Исходя из анализа условий, необходимых для того, чтобы удержать пламя в взрывчатой смеси в устойчивом (стационарном) состоянии, Люке учитывал, что если скорость

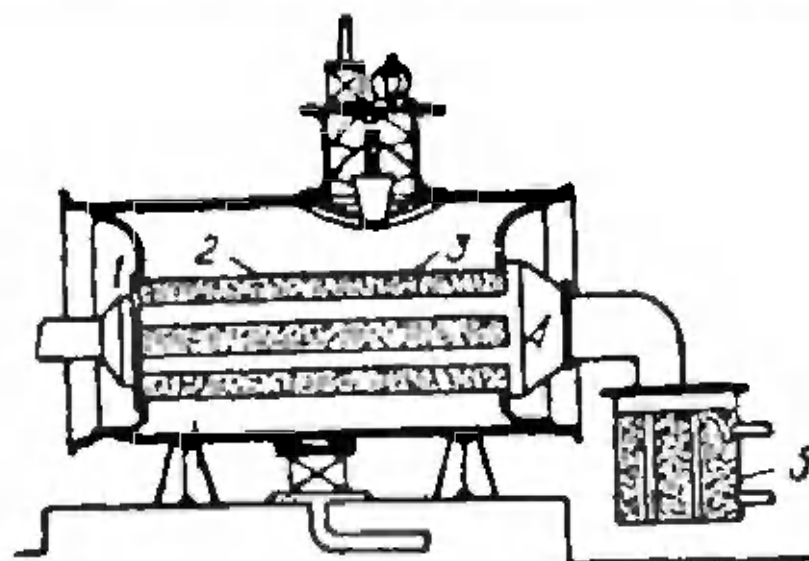


Рис. 12. Схема парового котла поверхностного горения конструкции Бона и Мак Коурта

1 — камера, откуда поступает газозвдушная смесь; 2 — дымогарные трубы; 3 — лорнстый огнеупорный материал; 4 — камера для отвода продуктов сгорания; 5 — трубки, набитые огнеупорным материалом, через которые просачиваются продукты сгорания

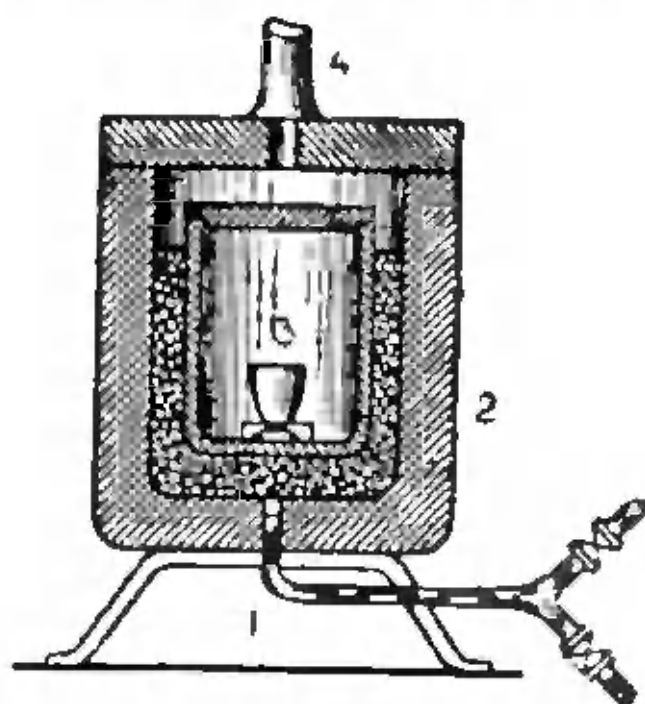


Рис. 13. Тигельная печь поверхностного горения

1 — труба для подачи газозвдушной смеси; 2 — зерненный огнеупорный материал; 3 — тигель; 4 — трубы для отвода продуктов сгорания

подачи взрывчатой смеси больше скорости распространения пламени в этой смеси, то пламя будет «задувать»; когда же скорость распространения пламени больше скорости подачи газа, оно, наоборот, будет перебрасываться назад.

Следовательно, процесс должен проходить так, чтобы поверхность, на которой происходит окисление или «фронт пламени», не перемещалась, но оставалась в неизменном положении как при различных скоростях и составах газовой смеси, так и при различных температурах.

Люке удалось найти правильный метод для такого направления процесса: пропускание взрывчатой газовой смеси через длинные и узкие сопла на массу из дробленого огнеупорного материала, которая накаливается благодаря теплоте, выделяющейся при сгорании, и, таким образом, локализует реакцию в зоне высокой температуры.

Этот метод, осуществленный американской компанией «Surface Combustion Corporation», сыграл большую роль в развитии поверхностного, контактного горения. Печь беспламенного горения типа Люке, оборудованная так называемыми ударными горелками, изображена на рис. 14.

В этой печи газоздушная смесь сжигается в коротком огнеупорном туннеле и затем дожигается в гнезде, выложенном из зернистого огнеупорного материала, расположенного под углом к горелке. Такая конструкция печи особенно пригодна для термической обработки металлов.

Печи поверхностного горения подобного типа в настоящее время широко распространены в технике. По литературным данным 1938—1939 гг., в США было установлено свыше 20 тыс. печей поверхностного горения, в том числе около 13 тыс. в металлообрабатывающей промышленности, 2 тыс. в химической и 5 тыс. в пищевой.

Поверхностное горение очень распространено также в топочной и печной технике.

Метод поверхностного, или каталитического, горения, помимо своей высокой эффективности, характеризуется еще и тем преимуществом, что, благодаря локализации горения на поверхности и отсутствию пламени, он дает возможность работать с такими горючими смесями, которые при обычном гомогенном горении взрываются. Механизм процесса поверхностного горения еще недостаточно

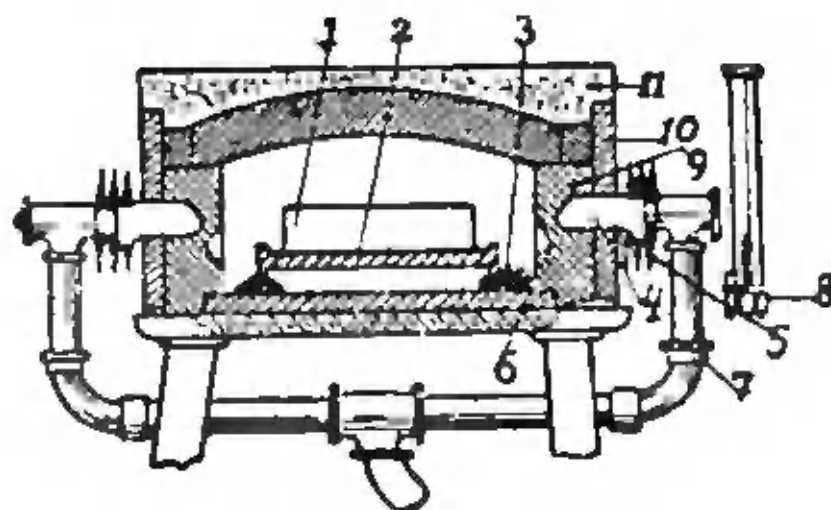


Рис. 14. Печь поверхностного горения типа Люке

— нагреваемое изделие; 2 — под печь; 3 — зернистая огнеупорная масса; 4 — горелка; 5 — кольца для воздушного охлаждения горелки; 6 — футеровка туннеля; 7 — трубопровод для газовой смеси; 8 — водяной манометр для замера давления газовой смеси; 9 — кладка печи; 10 — теплоизоляция; 11 — каркас печи

выяснен, однако, в настоящее время благодаря работам советских и иностранных исследователей удалось установить ряд интересных закономерностей, характеризующих этот процесс как каталитический.

М. Б. Равичу (Энергетический институт АН СССР) удалось, вводя в огнеупорный материал (шамот) небольшое количество окислов никеля и железа (10%), значительно увеличить скорость процессов беспламенного горения премучей смеси. По данным Равича, при активизации шамота окислами никеля или железа удалось достичь при 400° С той же скорости процесса горения, которая имела место в присутствии неактивизированного шамота лишь при

950° С. Значительное увеличение скорости горения вызывает также активизация шамота окислами церия и тория.

Поверхностное горение, намечавшееся в работах Дэви и Доберейнера и развитое в настоящее время, как промышленный метод, является интересным случаем катализа процессов горения, характеризующимся беспламенным сгоранием взрывчатых газовых смесей на поверхности нагретых твердых тел. В ряде случаев поверхностному сгоранию может подвергаться и жидкое топливо в виде смесей паров его с воздухом. При поверхностном горении низкокалорийных топлив обычно предъявляют к поверхности требование высокой каталитической активности, в то время как при сжигании высококалорийных топлив необходима главным образом термическая стойкость поверхности.

Приборы поверхностного горения явились предшественниками других приборов беспламенного горения — каталитических обогревателей, где чисто каталитические задачи были поставлены во всю широту.

ПОДБОР И ПРИМЕНЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ОБОГРЕВАТЕЛЕЙ

Действие каталитических обогревателей основано на проведении резко экзотермического процесса окисления паров жидкого горючего топлива (главным образом бензина) на поверхности катализатора. Поэтому свойства и состав жидкого топлива, а также характер действия обогревательного прибора определяют те требования, которые предъявляются к катализатору, предназначенному для работы в обогревателе. Основным видом жидкого топлива, широко применяющимся для работы в двигателях внутреннего сгорания, является бензин. По способу получения различают два типа бензина: бензин прямой гонки, получающийся в результате перегонки нефти, и крэкинг-бензин* — продукт разложения угле-

* Крэкинг — по-английски расщепление, разложение.

водородов нефти при высокой температуре. В последнем случае молекулы углеводородов разрываются и из «осколков» молекул образуются другие молекулы: ароматические, непредельные и т. д.

Представление о составе различных типов бензинов дает табл. 2.

Таблица 2

Состав советских бензинов (по Клингерману)

Наименование бензина	Удельный вес	Начало кипения, °С	Конец кипения, °С	Групповой состав, %			
				непредельные	ароматика	нафты	парафины
Бакинский прямой гонки . . .	0.753	50	188	0	3.7	52.7	43.6
Грозненский легкий	0.723	40	190	0	3.0	32.3	64.7
Грозненский тяжелый	0.740	49	207	6.0	6.7	27.0	66.3
Бакинский крекинг-бензин . .	0.731	29	187	25.6	14.7	9.4	53.3
Грозненский крекинг-бензин . .	0.718	26	188.5	27.6	16.4	6.2	49.8
Крекинг - бензин с установки Кросса	0.752	32	191	34.2	2.1	11.9	51.8

В табл. 2 указаны различного рода химические соединения, входящие в состав бензинов.

Напомним вкратце о химических свойствах этих соединений. Все эти вещества относятся к классу углеводородов. Углеводородами называют обширную группу химических соединений, состоящих из атомов углерода и водорода. Атомы углерода образуют как бы углеродный скелет, к которому присоединяются атомы водорода.

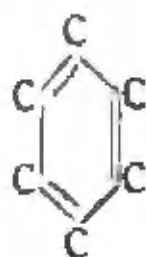
В зависимости от строения углеродного скелета образуются различные типы углеводородов.

Парафиновые углеводороды имеют углеродный скелет в виде открытой цепи типа: $C - C - C - C$. При этом все валент-

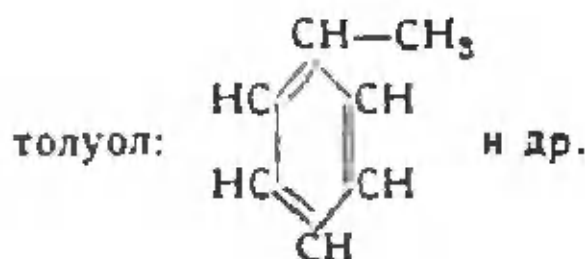
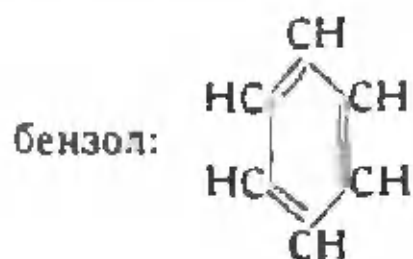
ности углеродных атомов, входящих в цепь, насыщены атомами водорода, и, таким образом, парафиновые углеводороды не способны к дальнейшему присоединению атомов водорода или каких-либо других элементов. Парафиновые углеводороды называются также предельными. Общая формула их C_nH_{2n+2} , где n может быть целым числом, начиная с единицы (1, 2, 3, 4, 5, 6 и т. д.). Парафиновые углеводороды, имеющие число углеродных атомов менее пяти, являются газами: метан CH_4 , этан C_2H_6 , пропан C_3H_8 , бутан C_4H_{10} . Углеводороды этого же класса от C_5H_{12} до $C_{10}H_{22}$ являются жидкостями. Многие из них и входят в состав бензина.

В противоположность парафиновым углеводородам, ненасыщенные углеводороды, имея также открытую углеродную цепь, характеризуются частично незаполненными валентностями. Поэтому они способны присоединить к себе еще дополнительно атомы водорода, галоидов или других элементов. Ненасыщенные углеводороды могут быть различных типов, но из них в бензине встречаются в основном олефины — ненасыщенные углеводороды с общей формулой C_nH_{2n} . Наиболее распространенные олефины, могущие входить в состав бензина: гексен C_6H_{12} , гептен C_7H_{14} , октен C_8H_{16} , нонен C_9H_{18} и др.

Ароматические углеводороды имеют строение углеродного скелета в виде замкнутого кольца или цикла с ненасыщенными валентностями типа:



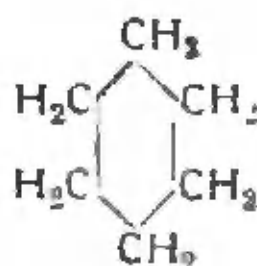
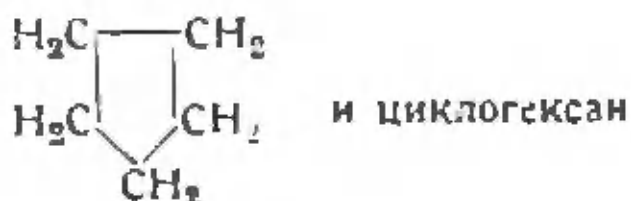
Из различного типа ароматических углеводородов, могущих входить в состав бензина, упомянем



К соединениям с замкнутым циклом из углеродных атомов относятся также нафтены или циклопарафины.

Нафтенy могут иметь как пятичленный, так и шестичленный цикл.

Упомянем из них циклопентан



В противоположность ароматическим углеводородам, циклопарафины не имеют ненасыщенных валентностей в кольце.

Как видно из табл. 2, бензин прямой гонки и крекинг-бензины резко отличны друг от друга как по своим физическим свойствам (удельный вес, температура кипения), так и по химическому составу.

Как мы увидим дальше, удельный вес и начальная температура кипения бензина весьма существенны для работы каталитических обогревателей, в которых бензин подается к катализатору в виде паров. Как правило, каталитический обогреватель легче запустить в действие на легких сортах бензина, обладающих малым удельным весом и низкой температурой начала кипения. Особенно это относится к ручным каталитическим грелкам. Известно, например, что при эксплуатации многих иностранных каталитических обогревателей и грелок предусматривается использование в качестве горючего только легких сортов бензина.

Так, японская каталитическая грелка работает на газолине (самом легком сорте бензина), в немецкий обогреватель «Каталит» загружается бензин с удельным весом 0.720 и т. д. (подробно об этом см. в главах III и IV).

Однако, выбор того или иного сорта бензина для работы обогревателя диктуется не только конструктивными особенностями обогревателя, а главным образом свойствами катализатора.

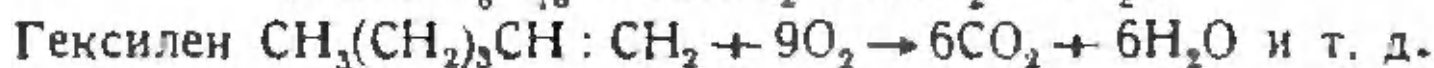
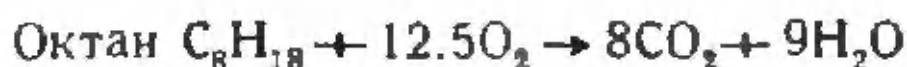
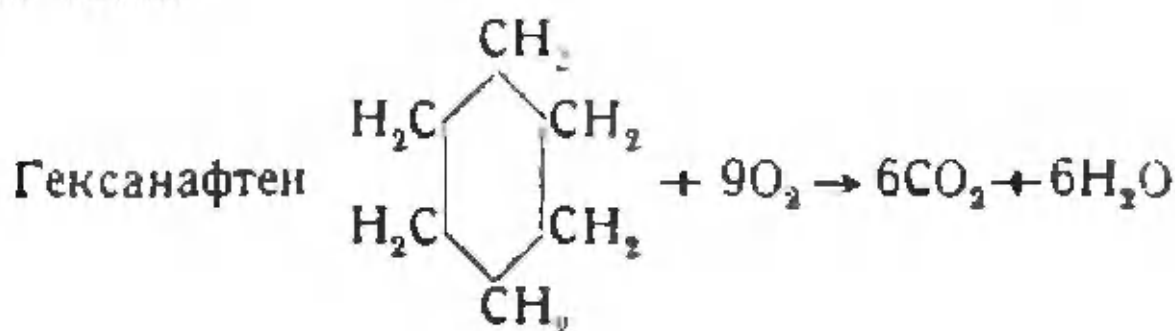
От активности катализатора, устойчивости его к действию высоких температур и различного рода загрязнений, могущих быть в бензине, от способности его проводить полное окисление различных углеводородов непосредственно зависит, будет ли работать каталитический обогреватель на том или ином сорте бензина.

Из данных табл. 2 мы уже видели, что бензины являются смесями различного рода углеводородов. При этом в бензинах прямой гонки непредельных углеводородов обычно вовсе не содержится или содержится всего несколько процентов, в то время как в крэкинг-бензинах количество их может достигать 25%.

Содержание ароматки в крэкинг-бензинах тоже резко повышается, зато по содержанию нафтенов бензины крэкинга значительно уступают бензинам прямой гонки. Что касается, наконец, углеводородов парафинового ряда, то содержание их в обоих типах бензинов примерно одного и того же порядка.

Сложность состава бензина предъявляет первое и очень серьезное требование к катализаторам, предназначенным для работы в обогревателях и грелках; это требование — высокой каталитической активности и универсальности действия по отношению как к ароматическим нафтенам, так и к парафиновым углеводородам. Действие катализатора должно обеспечивать полное окисление всех вышеупомянутых углеводородов с образованием конечных продуктов окисления: углекислого газа и воды. Реакции неполного окисления, приводящие к образованию альдегидов и окиси углерода, абсолютно недопустимы при работе каталитического обогревателя, так как вредное действие этих соединений на человека сделало бы невозможным применение такого обогревательного прибора, не говоря уже о невыгодности «недожигания» бензина в отношении выделяемого тепла.

Таким образом, на катализаторе должны идти процессы типа:



В этом отношении окислительный катализ в обогревателе противоположен окислению спиртом до альдегидов (например каталитическое получение формальдегида из метилового спирта), где заведомо подбираются «мягкие» катализаторы, обеспечивающие проведение процесса до образования промежуточного продукта — формальдегида, т. е. не доводящие окисление до конца.

Далее, при подборе катализаторов для обогревателя следует учитывать, что сырье, загружаемое в обогреватель, — бензин, всегда в той или иной степени загрязнено различного рода примесями. Так для бензинов обычно содержание некоторых количеств серы в виде меркаптидов и других органических соединений. В зависимости от природы и состава нефти и способа очистки, содержание сернистых соединений может колебаться в пределах 0.05 — 0.1%. Другой загрязняющей примесью, также всегда присутствующей в бензинах, являются смолы. Известно, например, что в неочищенном крекинг-бензине содержание смол доходит до 250—300 мг в 100 см³ бензина. Образование смолы в сырых продуктах крекинга возможно вследствие присутствия в них высоконепредельных углеводородов.

Даже после очистки бензинов в них всегда остается некоторое количество смол. По техническим нормам СССР содержание смолы в очищенном крекинг-бензине не должно превышать 5 мг на 100 см³. Многие амери-

канские авторы полагают, однако, что даже при довольно значительном содержании (10—15 мг смолы на 100 см³) крэкинг-бензин пригоден для применения в двигателях внутреннего сгорания.

Эти, казалось бы, незначительные количества примесей могут оказать крайне вредное влияние на катализатор и, как говорят, привести к его «отравлению».

Как уже упоминалось, сера является типичным каталитическим ядом, вызывающим даже в незначительных количествах резкое уменьшение активности некоторых катализаторов. Можно также ожидать, что смолы и прочие загрязнения жидкого топлива окажут в той или иной степени свое отравляющее действие на греблочные катализаторы. Это значит, что к греблочным катализаторам предъявляется второе, крайне существенное требование, а именно — стойкость по отношению к каталитическим ядам и загрязнениям, так как вряд ли было бы рациональным рассчитывать на работу каталитических обогревателей на специально для этой цели очищенных бензинах и другом чистом жидком топливе.

Одновременно греблочные катализаторы должны быть также нечувствительными к таким каталитическим ядам, как вода и углекислый газ, так как последние непрерывно выделяются в процессе окисления углеводородов в ходе многочасовой работы обогревателя. В этом отношении катализ в обогревателе сложнее катализа на производстве. В заводском аппарате можно очистить поступающие на контакт газы от каталитических ядов и вредных примесей, в обогревателе же катализатор работает на грязном сырье и в присутствии непрерывно выделяющихся продуктов окисления, во всяком случае не благоприятствующих его каталитическому действию. Естественно также, что по самому характеру действия в обогревательном приборе греблочный катализатор должен быть также высокотемпературным, не поддающимся спеканию и рекристаллизации. Итак, техническая задача создания беспламенного каталитического нагревательного прибора потребовала подбора активных окислительных

катализаторов, температуроустойчивых и не боящихся действия каталитических ядов.

Возможно ли было подобрать такие катализаторы? Безусловно да. Таким катализатором явился серебристо-белый металл, свойства которого с увлечением изучал Дэви и который яркой звездочкой вспыхнул в огниве Доберейнера. Платина — вот к чему в первую очередь обратились исследователи при поисках катализатора, отвечающего всем поставленным выше условиям.

Надо сказать, что в смысле активности, универсальности действия, обеспечивающего надежность и полноту окисления, а также стойкости по отношению к действию высоких температур выбор платины как катализатора для обогревателей был бесспорно правильным. Хуже обстояло дело со стойкостью по отношению к ядам и, кроме того, платина дефицитна.

Тем не менее в течение двух-трех десятков лет платина была единственным катализатором, применявшимся при работе каталитических обогревателей, и только в последние годы остро встал вопрос о переводе обогревателей на другие, менее дефицитные окислительные катализаторы.

В этом отношении история подбора и эволюции грелочных катализаторов аналогична истории катализаторов химической промышленности, переходящей в ходе своего развития от платиновых проволочек, сеток и пр. к различного рода смешанным катализаторам.

Платина как катализатор для обогревателей применяется обычно в форме тонкодисперсного металла, нанесенного на носитель (трегер) — волокнистый асбест.

Такая форма платинового катализатора обеспечивает создание больших греющих поверхностей в обогревателях (что особенно существенно для работы моторных обогревателей) с минимальным расходом дорогостоящего активного материала. Этим, однако, не ограничивается роль трегера. Волокнистый асбест — это рыхлое вещество, обладающее большой поверхностью, развитой за счет пушистых волокон, ворсинок и т. д. Мельчай-

шие частицы платины, осажденные на асбесте и закрепленные на его волокнах, приобретают большую стабильность по отношению к действию высоких температур. Это объясняется обычно тем, что трегер, разделяя отдельные высокоактивные кристаллы катализатора, препятствует их рекристаллизации и спеканию. Такая стабилизирующая роль трегера по отношению к платиновому катализатору является весьма ценной, так как при работе обогревателя необходимо длительное и надежное действие катализатора при высоких температурах.

Если прибавить к этому, что сам асбест достаточно стоек по отношению к действию высоких температур, обладает механической прочностью и гибкостью, позволяющей придавать ему любую форму, то станет понятным, почему он так широко применяется в качестве подкладки для платинового катализатора почти во всех конструкциях каталитических обогревателей.

Методы приготовления катализаторов для обогревателей сводятся к пропитке асбеста раствором хлорной платины с последующим восстановлением ее до металлической платины. Восстановление может происходить при кипячении асбеста, пропитанного хлорной платиной, с щелочным раствором формальдегида или с муравьинокислым натрием. Существуют еще и другие методы получения мелкодисперсной металлической платины (восстановление водородом, прокаливание и т. д.). Для активности платиновых катализаторов существенную роль играет взаимодействие молекул кислорода с поверхностью платины. Так, в работах С. З. Рогинского и В. С. Розинга было показано, что платина, с поверхности которой полностью удален весь кислород [для этого платина нагревалась до 700—800° С и подвергалась эвакуированию (откачке)], не ускоряет реакции окисления водорода. Однако, если такую неактивную платину сильно пропреть в кислороде, то активность ее значительно повышается, и она снова делается превосходным окислительным катализатором.

С. З. Рогинский делает предположение, что активными центрами платины являются молекулы кислорода, введенные в кристаллики металлической платины. С эффектом активирования платины кислородом тесно связан и эффект увеличения активности платины за счет самой реакции окисления водорода, наблюдавшийся многими исследователями. Так, при последовательном проведении реакции гремучего газа на платине (окисление водорода) активность платины значительно возрастает, что можно объяснить формированием на ней так называемой активной поверхности. Это во многих случаях и приводит к тому, что катализаторы действуют в течение сотен и тысяч часов, несмотря на отравляющее влияние ядов и других загрязнений. Вопрос об образовании активных поверхностей крайне сложен и играет исключительно важную роль в катализе.

В настоящее время в результате большой работы, проведенной многочисленными исследователями, установлено, что активные катализаторы получаются при смешивании различных окислов металлов и т. д. (методы совместного осаждения, сокристаллизации и пр.).

Так, например, активность катализатора, приготовленного из двух различных окислов металлов, оказывается выше, чем сумма активностей обоих окислов, взятых в отдельности. Кроме того, было установлено, что активность катализатора в некоторых случаях может быть резко увеличена при введении в его состав небольших количеств посторонних веществ. Эти вещества, сами по себе не активные, но способные увеличивать активность катализаторов, были названы промоторами, а сам этот замечательный эффект — промотированием.

В промышленности сейчас в ряде случаев окисные смешанные и промотированные катализаторы пришли на смену платиновому катализатору. Так, в сернокислотном производстве при окислении сернистого газа с успехом применяются ванадиевые катализаторы, промотированные оловом; в производстве азотной кислоты при

окислении аммиака — окисный железный катализатор, промотированный висмутом, и т. д.

Механизм явления промотирования в настоящее время еще недостаточно выяснен. Предполагается, что увеличение активности катализатора при промотировании происходит за счет особого взаимодействия частиц промотора и катализатора и что границы раздела фаз катализатора и промотора — особо активные места каталитической поверхности.

Открытие различного рода смешанных и промотированных катализаторов указывает на реальный путь замены платинового катализатора в обогревателях другими дешевыми окислительными катализаторами, стойкими по отношению к высокой температуре и действию специфических загрязнений, имеющих в жидком топливе. Этот путь был использован советскими исследователями. В Физико-химическом институте им. Карпова (работы Темкина и Пыжова) и Коллоидо-электрохимическом институте АН СССР (работы Ропинского, Еловича, Жабровой, Марголис) были найдены новые окислительные катализаторы и разработаны методы приготовления активных грелочных катализаторов из недефицитных материалов. Работа по подбору грелочных катализаторов неплатинового типа и усовершенствованию методов их приготовления проводится также в Свердловском индустриальном институте.

ГЛАВА III

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ОБОГРЕВАТЕЛИ ДЛЯ МОТОРОВ

НЕКОТОРЫЕ СВЕДЕНИЯ О МОТОРАХ. ВЛИЯНИЕ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР НА ВАЖНЕЙШИЕ УЗЛЫ МОТОРА

В конструкции моторов отражается вся сложность современной техники. В моторе воплощаются точность математических расчетов, строгое взаимодействие отдельных составных частей механизма и свойства высококачественных сталей. Чем выше уровень техники, тем большие требования в отношении мощности предъявляет она к мотору и тем более сложным механизмом делается мотор.

Прекрасным примером в этом отношении могут служить авиационные моторы. Эти моторы являются двигателями внутреннего сгорания. Принцип работы их заключается в том, что в двигатель вводится смесь паров горючего с воздухом; сгорая в цилиндре двигателя, она с большой силой давит на поршень,двигающийся в цилиндре. Давление газов, образующихся при сгорании смеси горючего с воздухом, передается от поршня через шатун на шейку коленчатого вала, и последний начинает вращаться. Таким образом, с помощью кривошипного механизма поступательное движение поршня превращается во вращательное движение вала.

Современные моторы в большинстве случаев многоцилиндровые и состоят из десятков различных деталей и механизмов, строго взаимодействующих между собой

и обеспечивающих нормальную работу мотора. На рис. 15 изображена простейшая схема мотора, а на рис. 16 — общий вид одного из типов авиационных моторов. Главнейшими составными частями мотора являются цилиндры,

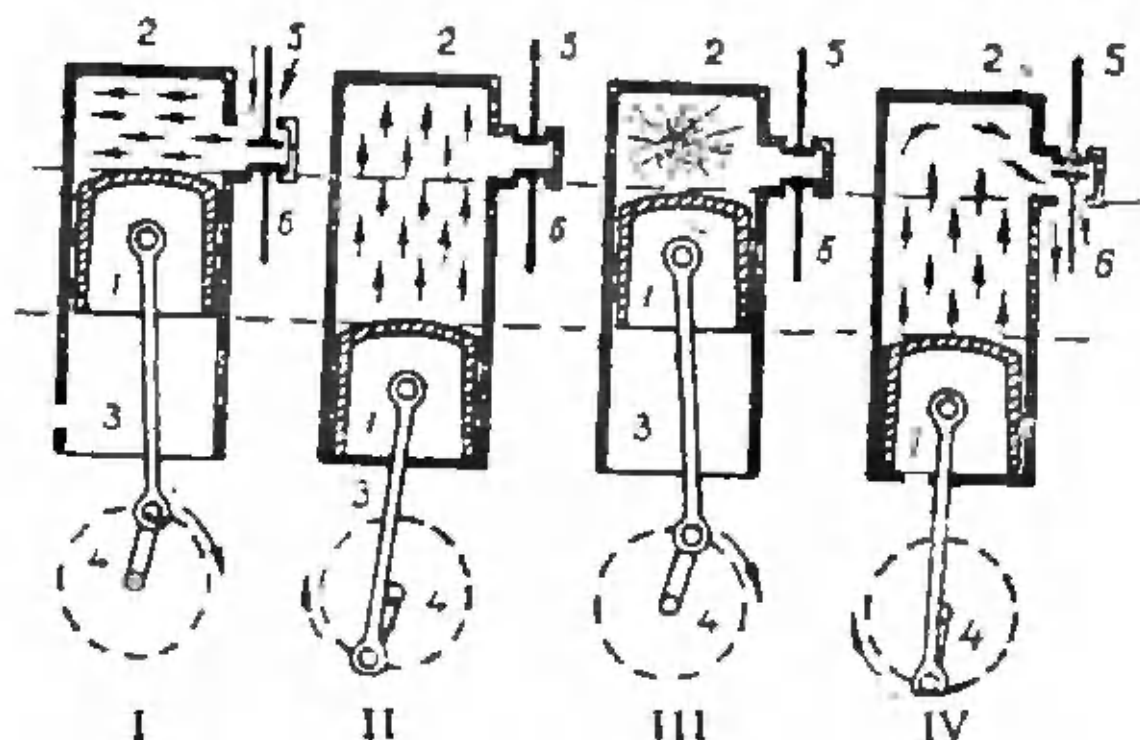


Рис. 15. Схема действия четырехтактного двигателя

1 — поршень; 2 — цилиндр; 3 — шатун; 4 — коленчатый вал;
5 — впускной клапан; 6 — выпускной клапан

I такт. Поршень идет вниз, открывается впускной клапан и горючая смесь паров топлива и воздуха (приготовленная в специальном приборе-карбюраторе) засасывается в цилиндр.

II такт. Впускной клапан закрывается, поршень идет вверх, горючая смесь, находящаяся в цилиндре, сжимается.

III такт. Сжатая горючая смесь зажигается при помощи электрической искры; происходит взрыв горючей смеси, температура и давление газов сильно повышаются; поршень под действием силы давления сгоревших газов движется вниз. Это движение поршня называют рабочим ходом.

IV такт. Выпускной клапан открывается, поршень движется вверх, причем сгоревшие газы выталкиваются наружу.

После этого весь рабочий процесс (цикл) двигателя повторяется сначала.

Прямолинейно-возвратное движение поршня при помощи шатуна преобразуется во вращательное движение коленчатого вала.

кривошипный механизм, карбюратор и картер. В цилиндрах совершается тот основной акт, который обеспечивает работу всего двигателя — сгорание горючей смеси и движение поршня. Зажигание горючей смеси осуществляется электрическим путем при помощи так называемой свечи, дающей искру от трансформатора или

индукционной катушки, причем последняя питается от специальной аккумуляторной батареи, находящейся на самолете.

Поскольку цилиндр испытывает давление газов до 50 атм. при температуре, достигающей до 2000°C , его

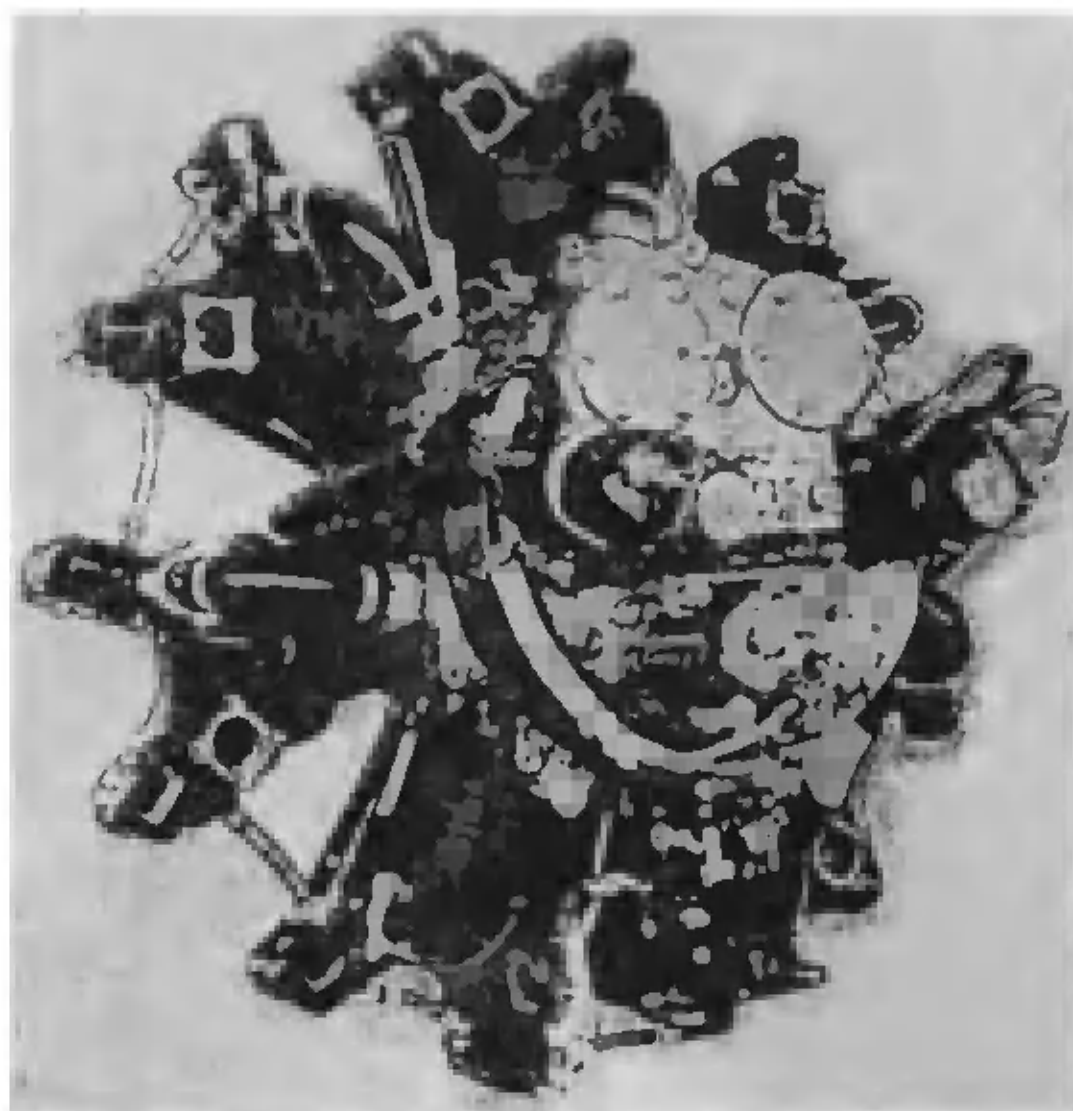


Рис. 16. Авиамотор фирмы Джекоб, мощностью в 225 л. с.

приходится готовить из стали достаточно прочным и жестким для противодействия высокому давлению.

По внешнему виду цилиндр представляет собой опрокинутый стакан, стенки которого называются стенками цилиндра, а доньшко — головкой цилиндра. Обычно стенки цилиндра изготовляются из стали, а головка

из алюминия. Для того чтобы предохранить материал цилиндра от разрушительного действия высокой температуры, его подвергают охлаждению. Охлаждение цилиндров может быть водяное и воздушное.

При воздушном охлаждении на цилиндре делают ребра для увеличения поверхности охлаждения, а при водяном — цилиндр с головкой вставляется в рубашку, между стенками которой и цилиндром циркулирует вода, охлаждающая нагретые стенки цилиндра. В карбюраторе мотора происходит приготовление той газообразной горючей смеси, которая в дальнейшем сгорает в цилиндрах. В карбюраторе бензин обычно распыляется на мелкие капли, испаряется и смешивается в нужной пропорции с воздухом. Этот процесс называется «карбюрацией» — науглероживанием воздуха. Установлено, что для запуска мотора соотношение в горючей смеси бензина и воздуха должно быть, как 1 : 19.

Все части двигателя соединяются в одно целое картером. Во внутренней части картера собирается смазочное масло, снимающееся со всех движущихся частей мотора.

Смазка — чрезвычайно ответственный момент в современных мощных двигателях и моторах. В авиамоторах обычно наиболее нагруженные детали обильно смазываются маслом, которое подается к подшипникам под давлением 4—6 атм. При этом масло накачивается из маслобака при помощи масляной помпы. Цилиндры и некоторые другие детали мотора смазываются тем маслом, которое разбрызгивается, стекая с вращающихся кривошипов коленчатого вала.

Зимой при низких температурах не работающие моторы сильно охлаждаются, если так можно выразиться, «замерзают». Запуск такого «замерзшего» мотора чрезвычайно затрудняется и может вызвать серьезные его повреждения. Прежде всего при заправке мотора водой и маслом вода может замерзнуть в тонких трубопроводах и во всей системе водяного охлаждения — водяной рубашке, водяной помпе. Далее, известно, что при низкой

температуре вязкость масла сильно увеличивается. Смазочное масло на холоду сильно густеет, вследствие чего масляная помпа работает с большим трудом, и нормальная подача смазки к трущимся частям двигателя нарушается. Чрезмерная вязкость масла, увеличивая трение в подвижных частях мотора, вызывает их повреждение. Наконец, при низких температурах испаряемость бензина уменьшается, и поэтому в карбюраторе образуется газовая смесь с недостаточным количеством горючего. Такая смесь не воспламеняется в цилиндрах. На морозе падает напряжение в аккумуляторных батареях, что может привести к отказу электрозапала. Все эти явления совершенно нарушают нормальную работу мотора. Летчик, поднявшийся в воздух на охлажденной машине, может потерпеть аварию, вследствие заедания и поломки отдельных механизмов и частей мотора. Если же мотор самолета охлажден очень сильно, тогда его вообще невозможно завести без прогрева. То же самое относится к мотору танка, автомашинны и ко всем другим двигателям. Ни один двигатель и мотор не могут работать нормально после длительного стояния на морозе, если их не разогреть.

Куда же требуется подводить тепло к мотору при его разогреве? Так как самыми чувствительными к морозу частями являются картер, масляный бак и карбюратор, то, очевидно, здесь и требуется нагрев в первую очередь. Мнение практиков сводится к тому, что прогревать картер мотора и его масляные баки, безусловно, необходимо. Что же касается обогрева карбюратора, то, очевидно, в ряде случаев его можно специально не нагревать, ограничиваясь увеличением заливки горючего. Однако при очень сильных морозах (например в Заполярье) обогрев карбюратора может сделаться также совершенно необходимым.

В условиях не слишком суровой зимы наиболее удобным для эксплуатации было бы поддержание перед выпуском мотора достаточно высокой температуры смазочного масла. Это обеспечивало бы при достаточной

подвижности масла прогрев всего мотора и создало бы нормальные условия карбюрации.

При эксплуатации самолетов в условиях зимнего времени желательно иметь также способы быстрого и надежного обогрева аккумуляторных батарей, без вынимания их из самолета. При длительном стоянии самолетов на аэродромах аккумуляторные батареи обычно уносятся для хранения в теплое место. Такой способ обогрева батарей неудобен.

Таким образом, для бесперебойной эксплуатации моторов в зимнее время подогрев моторов и маслобаков необходим.* Другим, совершенно противоположным решением вопроса является применение специальных смазок, не застывающих при низких температурах. Так, в военной авиации США на самолетах с двигателями Ролл-Ройс, Циклон, Унрлвирл и др. для смазки применяется масло, разжиженное бензином, что делает ненужным нагревание двигателей для их запуска. Однако, такой способ смазки мотора требует переделки всей маслоподающей системы.

СКОЛЬКО ТЕПЛА ТРЕБУЕТСЯ ДЛЯ ПОДОГРЕВА ДВИГАТЕЛЯ? КЛАССИФИКАЦИИ ОБОГРЕВАТЕЛЕЙ

Для того чтобы обеспечить быстрый и эффективный прогрев мотора весом в десятки и сотни килограммов, каталитический обогреватель должен быть достаточно мощным по своей теплопроизводительности.

Некоторое представление о требуемой теплопроизводительности дает несложный расчет, заимствованный из книги Хренова «Авианагревательные приборы и установки». Мотор самолета следует нагревать от -25 до 0°C в течение 20 мин. Мотор весит 160 кг и состоит наполо-

* В некоторых случаях во избежание замерзания мотора прибегают к работе его на холостом ходу во время стояния. Однако этот способ нежелателен, так как приводит к износу двигателя.

вину из стали, наполовину из дюрала (по весу). Теплоемкость дюрала $C_1 = 0.212$, теплоемкость стали $C_2 = 0.115$.

Для нагрева мотора от -25 до 0°C потребуется тепла:

$$Q = \frac{160 (0.212 + 0.115) \cdot 25}{2} = 654 \text{ ккал.}$$

Учитывая потери тепла и принимая коэффициент полезного действия обогревателя за 0.5, получаем, что количество тепла, выделяемого обогревателем в час, должно быть равно

$$q = \frac{654 \cdot 60}{0.5 \cdot 20} = 3924 \text{ ккал.}$$

Так как теплотворная способность бензина равна 11 000 кал на 1 г, то отсюда следует, что в среднем бензиновый каталитический обогреватель для запуска мотора самолета указанного веса должен расходовать:

$$\frac{3924 \cdot 1000}{11\,000} \cong 357 \text{ г бензина в час.}$$

Близкие цифры получаются у Антонова («Хранение автомобилей без утепленных гаражей») при расчете количества тепла, необходимых для прогрева автомобильных двигателей. (Для двигателей ГАЗ — 2400 ккал, для двигателей ЗИС — 3500 ккал и для двигателя ЯЗ — 5500 ккал).

Следует отметить, что приведенная цифра теплопроизводительности обогревателя, выражающаяся в расходе 357 г авиационного бензина в час, является минимальной для обогревателей, предназначенных для быстрого запуска холодных («замерзших») моторов. Следовательно, если обогреватель при работе расходует меньшее количество бензина в час, он не может служить для запуска моторов, а применяется только для поддержания моторов в «теплом» (не замерзшем) состоянии во время стоянки машины на морозе, для чего требуется значительно меньшее количество тепла.

На практике, как правило, количество тепла, нужного для прогрева моторов перед их запуском, превышает в 2—3 раза приведенные выше цифры.

Особо мощный обогреватель примусного типа с тремя горелками расходует 3300 г бензина в час, что соответствует теплопроизводительности 36 000 ккал. Эта величина, конечно, чрезвычайно большая, и такой мощный обогреватель применяется для запуска очень больших моторов в сильные морозы. Тем не менее расхождение вычисленного значения теплопроизводительности обогревателя и величин теплопроизводительности, полученных из опыта, свидетельствует о том, что при прогреве моторов происходят чрезвычайно большие потери тепла как мотором, так и самим обогревателем, не учтенные в приведенном выше расчете.

Большими потерями тепла в трубопроводе, чехле мотора и т. д. объясняется существующее у практиков мнение о том, что температура обогревателя должна достигать на расстоянии 5—10 см от его рабочей поверхности не менее 200° С. Из этих чисто практических данных следует ввести какой-то поправочный множитель в теоретические расчеты и при конструировании каталитических обогревателей давать им по возможности бóльший запас теплопроизводительности.

По характеру использования моторные обогревательные приборы, как пламенные, так и беспламенные, разделяются обычно на стационарные и переносные. По отношению к авиационным нагревательным приборам эта классификация соответствует разделению на аэродромные и бортовые обогреватели. В то же время в зависимости от теплопроизводительности обогреватели каждой из этих групп могут быть пусковыми, служащими для быстрого прогрева охлажденного двигателя перед его запуском, и поддерживающими двигатель в «теплом» состоянии. В последнем случае обогреватель подводится под мотор сразу после его остановки и сравнительно небольшим нагревом не дает ему возможности остывать до следующего запуска. Такой обогреватель характери-

зуются длительностью действия и сравнительно небольшой производительностью, в то время как для пускового обогревателя типичны: подача мощного концентрированного потока тепла и работа в течение небольшого промежутка времени. Аэродромные обогреватели как пусковые, так и служащие для поддержания тепла в двигателях, могут быть любого веса и размеров. Как правило, пусковые аэродромные обогреватели — это массивные обогревательные приборы, поставленные на полозья или колеса для удобства их подвозки к машинам. Очень часто один такой обогреватель может обогревать сразу две или три машины с помощью специальных трубопроводов, направляющих тепло к моторам.

В противоположность аэродромным обогревателям бортовые нагревательные приборы, находящиеся непосредственно на борту самолета, а также переносные нагревательные приборы, предназначенные для обогрева моторов танка и автомобиля, должны быть достаточно компактными и обладать небольшим весом. Особенно строгие требования в отношении веса предъявляются к авиационным бортовым нагревательным приборам. Так как нецелесообразно брать на борт два нагревательных прибора, то бортовые приборы чаще всего предназначаются для запуска моторов, причем здесь очень желательна возможность регулировки степени нагрева с тем, чтобы в случае нужды использовать прибор и для поддержания мотора в теплом состоянии. Конструктивные требования в отношении веса, размеров, регулировки степени нагрева и пр., предъявляемые к бортовым нагревательным приборам, являются довольно серьезными.

В пламенных обогревателях эти требования в какой-то мере разрешаются применением горелок примусного типа, имеющих, правда, такой серьезный недостаток, как опасность в пожарном отношении. Что же касается беспламенных каталитических обогревателей, то понадобился довольно длинный путь, чтобы перейти от первых примитивных конструкций к современным каталитическим нагревательным приборам.

РАЗЛИЧНЫЕ ТИПЫ МОТОРНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ОБОГРЕВАТЕЛЕЙ. СОВРЕМЕННЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ОБОГРЕВАТЕЛИ

История возникновения моторных каталитических обогревателей связана с мировой войной 1914—1918 гг. В начале войны французское военное министерство обратилось к академику Люмьеру с просьбой сконструировать прибор для обогрева моторов самолета; главнейшими требованиями выставлялись пожарная безопасность прибора, его бесшумность и возможность работы на жидком топливе. Вскоре академик Люмьер и инженер Герк разработали конструкцию каталитической печи, иногда называемой печью Люьера и Герка.

Печь Люьера и Герка представляла собой металлический резервуар с завинчивающейся сбоку пробкой. Резервуар заполнялся автомобильным бензином. Сверху резервуара помещался катализатор, защищенный от внешних повреждений металлической решеткой. Катализатором служила платина, нанесенная на асбестовую вату. Подача паров бензина к катализатору осуществлялась посредством фитильного устройства.

Для того, чтобы привести в действие каталитическую печь Люьера и Герка, требовалось разогреть ее каталитическую поверхность. Для этого обычно на каталитическую массу наливалось несколько кубических сантиметров очень чистого бензина, который затем поджигался. После прогорания бензина каталитическая масса разогревалась, что приводило в действие аппарат. Горючее из резервуара, поднимаясь по фитилю, поступало в верхнюю его часть, где оно находилось в непосредственной близости от разогретой каталитической поверхности. Тогда начиналось интенсивное испарение горючего (бензина) в верхней части фитиля. Образовавшиеся пары горючего диффундировали через сравнительно рыхлую массу нагретого платинового катализатора и, встречаясь на поверхности горячего катализатора с воздухом, вступали в химическое взаимодействие с кислородом воздуха.

Таким образом, на нагретой поверхности катализатора начиналось беспламенное окисление («сгорание») паров бензина, сопровождающееся большим выделением тепла.* С течением времени за счет тепла реакции окисления бензина поверхность катализатора разогревалась все сильнее, что в свою очередь увеличивало скорость каталитического процесса окисления бензина, и так до тех пор, пока не устанавливалась некая определенная температура каталитической поверхности. Эта температура характеризовалась равновесием между выделяемым в результате реакции окисления количеством тепла и количеством тепла, отводимым с каталитической поверхности.

Запущенный аппарат действовал автоматически, т. е. подъем бензина по фитилю, испарение бензина, подвод его к поверхности нагретого катализатора и последующий процесс окисления бензина не требовали никакой дополнительной регулировки.

В случае необходимости действие каталитического аппарата продолжалось до тех пор, пока не расходовалось все горючее в его резервуаре.

Назначение каталитической печи Люмьера и Герка заключалось в том, чтобы помешать застыванию масла в масляных баках самолета во время холодных ночей и периодов стоянок. С этой целью печи помещались в фюзеляже самолета, внизу масляного бака и по возможности поближе к нему. Часть фюзеляжа, где находились баки, при этом обычно закрывалась кожухом.

В дальнейшем каталитические печи стали также применяться для обогрева моторов автомобилей.

Несмотря на все несовершенства и недостатки первоначальной конструкции каталитических обогревательных аппаратов, печи Люмьера очень быстро получили широкое распространение.

* Естественно, что на холодной поверхности катализатора реакция окисления паров бензина не могла начаться вследствие малой активности катализатора в «холодном» состоянии и незначительного количества паров бензина (при низких температурах).

За время первой мировой войны английская авиация использовала 45 тыс. каталитических печей. Французская армия только в 1914 г. получила 19 тыс. печей Люмьера.

Эти цифры показывают, какое большое значение для военной техники имеют каталитические обогревательные приборы, позволяющие поддерживать моторы в теплом

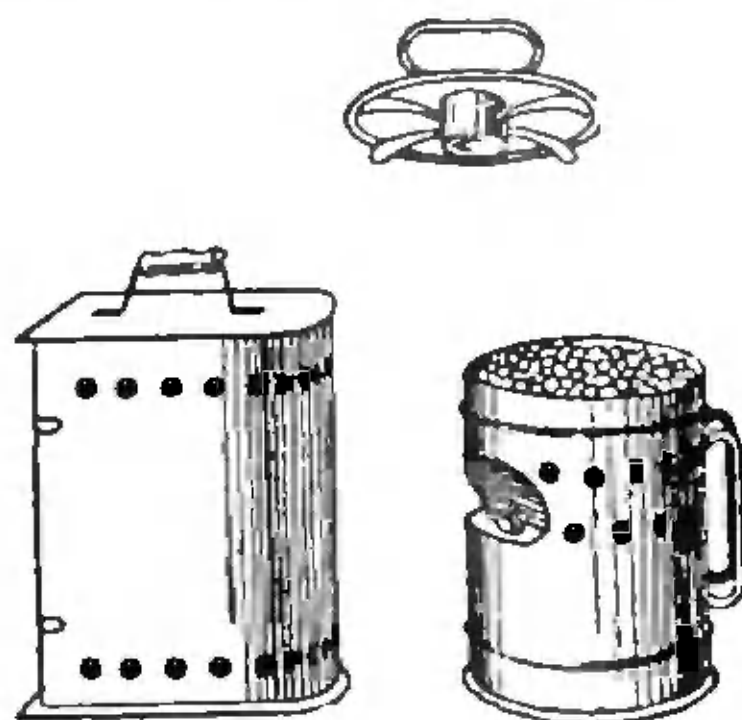


Рис. 17. Каталитические обогреватели (вверху крышка от правого обогревателя)

состоянии и обеспечивать этим мобильность авиации и парка автомашин, а с появлением танков также и танковых частей.

В конструкции Люмьера и Герка наметились основные черты каталитического обогревателя, повторяющиеся в различных вариациях в более поздних моделях. Это черты своеобразной большой «каталитической лампы», существенной частью которой является резервуар с фитильным устройством, подающим пары бензина на предварительно разогретую поверхность катализатора. Действительно, «ламповый принцип» сохраняется почти во всех более поздних обогревателях, хотя их форма и

размеры изменяются в довольно широких пределах. Различные конструкции каталитических обогревателей изображены на рис. 17, заимствованном из книги А. А. Антонова «Хранение автомобилей без утепленных гаражей»; схема одного из обогревателей приведена на рис. 18. Обогреватели работают на бензине и разжигаются авиационным бензином или денатуратом.

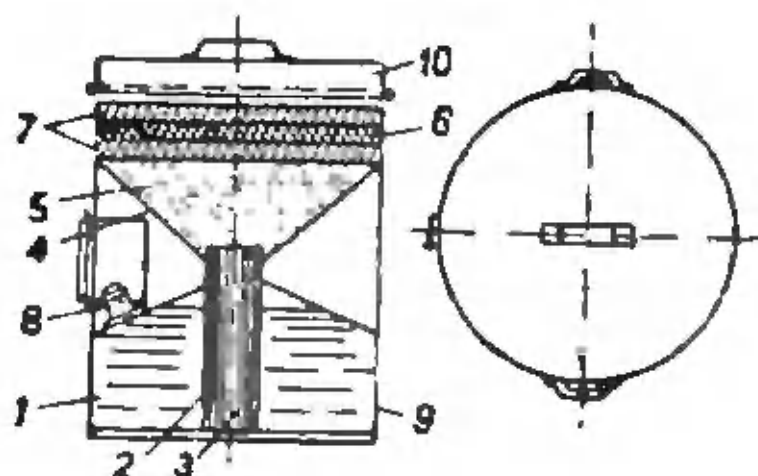


Рис. 18. Схема каталитического обогревателя (справа разрез по горизонтали)

1 — резервуар для горючего; 2 — перегородка, отделяющая фитили в резервуаре для горючего; 3 — фитиль; 4 — воронкообразная горловина; 5 — асбестовая вата; 6 — прослойка платинированного асбеста; 7 — предохранительные сетки; 8 — наливной патрубок; 9 — наружный предохранительный кожух; 10 — крышка

Сходным образом устроена каталитическая печь автомобильного типа фирмы «Апир» (рис. 19 и 20). В металлический резервуар 1 печи через горловину 2 заливается бензин, бензол или какое-либо другое легкое горючее. Резервуар наполнен доверху ватой для предотвращения болтания горючего. По вате, как по фитилю, топливо поднимается до плоской горелки 3, состоящей из двух металлических сеток 6, скрепленных крестовиной. Между сетками — слой катализатора (платинированный асбест). Запуск печи производится обливанием каталитической

поверхности денатуратом и зажиганием его, гасится же печь при закрывании крышкой каталитической поверхности. Теплопроизводительность печи сравнительно невелика, она выделяет в час 1800—1900 ккал тепла, причем на 1 см² каталитической поверхности беспламенно сжигается 0.17 г горючего. Рабочая каталитическая поверхность печи равна 0.1 м². Для подогрева двигателя печь ставится под чехол, которым покрывается двигатель.

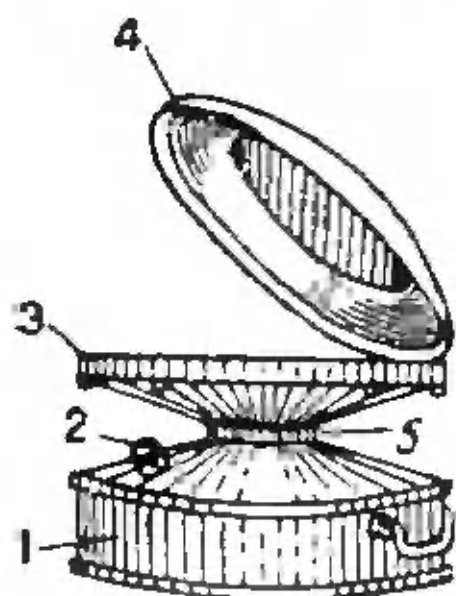


Рис. 19. Каталитическая печь «Апир» (общий вид). 1 — резервуар; 2 — заливное отверстие; 3 — каталитическая горелка; 4 — крышка для тушения печи; 5 — горловина

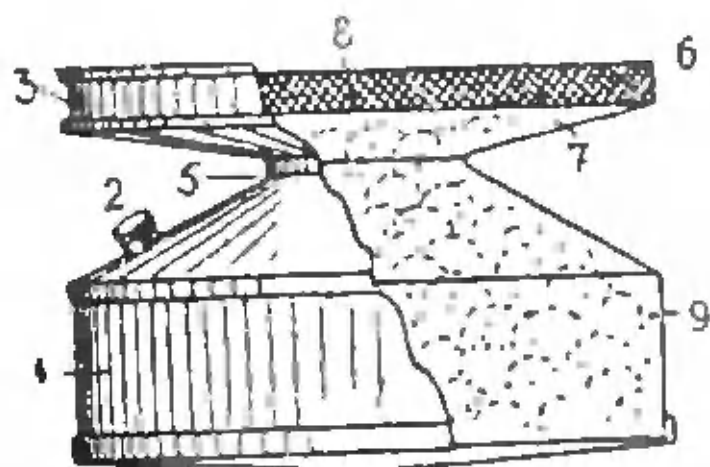


Рис. 20. Каталитическая печь «Апир» (разрез).

1 — резервуар; 2 — заливное отверстие; 3 — каталитическая горелка; 4 — крышка для тушения печи; 5 — горловина; 6 — металлическая сетка; 7 — асбестовое кольцо; 8 — катализатор; 9 — вата, наполняющая резервуар

Недостатки этого нагревательного прибора заключаются в небольшой теплопроизводительности его и пламенном способе розжига.

Эти недостатки до некоторой степени устранены в каталитическом обогревателе, сконструированном Научно-исследовательским институтом гражданского воздушного флота (рис. 21 и 22). Этот обогреватель имеет резервуар для бензина 1, в который введен фитиль из асбестовой ваты 2. В верхней части обогревателя — слой хлорноплатинового катализатора 3. Обогреватель снабжен двумя нагревательными спиралями-реостатами 4, из которых верхняя, вмонтированная в катализаторную массу,

служит для разогрева ее при запуске обогревателя, а нижняя — для подогрева и испарения бензина.

При отсутствии реостатов обогреватель запускается наливанием на каталитическую поверхность 3 спирта или денатурата, которые затем зажигаются. При достаточном разогреве каталитической поверхности происходит беспламенное каталитическое «горение» паров бензина, и обогреватель начинает работать. Вместимость бензинового бака рассчитана на 16 час. работы. Описанный обогреватель расходует 0.5 кг горючего в час, выделяя 5000 ккал в час.



Рис. 21. Авиационный каталитический подогреватель конструкции НИИГВФ

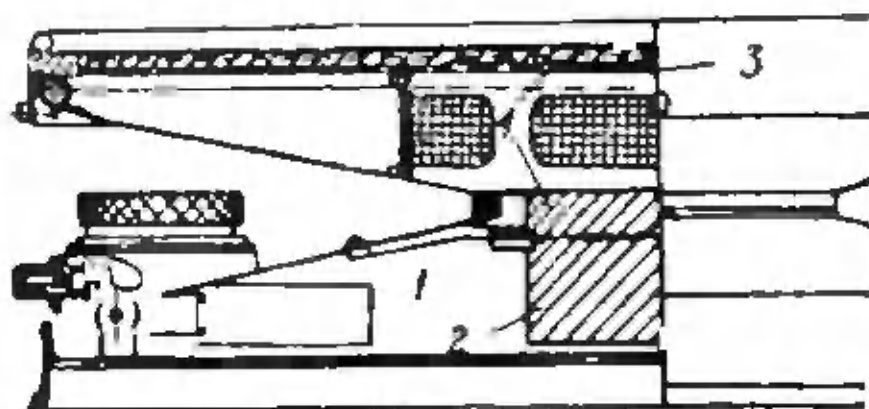


Рис. 22. Разрез каталитического подогревателя НИИГВФ
1 — резервуар; 2 — фитиль; 3 — катализатор;
4 — нагревательные спираль-реостаты

Идя по линии совершенствования конструкции обогревателя и увеличения его активности, НИИГВФ предложил увеличить поверхность каталитического слоя вдвое, придав ему волнистую форму (рис. 23). Модель этого типа обогревателя относится к 1932 г.

Не останавливаясь подробно на большом разнообразии конструктивных вариантов каталитических обогревателей, упомянем еще о некоторых наиболее характерных из них.

Обогреватель, выпущенный французской фирмой в 1934—1936 гг. под маркой «Калорикс», интересен тем, что в его конструкции сделана попытка регулировать интенсивность нагрева и теплопроизводительность аппа-

рата. Обогреватель представляет собой плоский металлический резервуар, в верхней части которого имеются два или три отверстия, плотно завинчивающиеся пробками. В зависимости от требуемой степени нагрева пробки заменяются одним, двумя или тремя калоризаторами. Калоризатор, или каталитическая лампа, содержит в себе определенное количество платинового катализатора и фитильное устройство (коробку для закрепления фитиля) с фитилем, т. е. является своего рода каталитическим элементом. Запуск обогревателя «Калорикс»

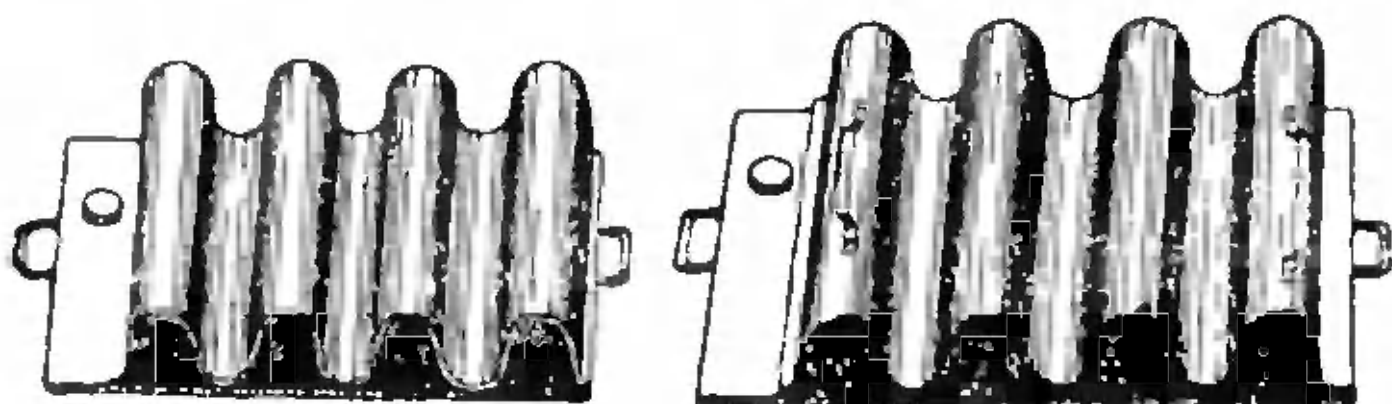


Рис. 23. Волнистая каталитическая поверхность обогревателя (налево) и волнистая крышка по форме этой поверхности

осуществляется обливанием поверхности калоризаторов денатуратом и зажиганием их. На рис. 24 и 25, заимствованных из альбома «Механизация аэродромной службы», изображены двухламповый и трехламповый обогреватели «Калорикс». Обогреватели снабжены колпаками, предохраняющими каталитические элементы от попадания на них масла из мотора.

Двухламповый обогреватель «Калорикс» допускает загрузку в резервуар 2100 г горючего и расходует 42 г в час, а трехламповый — 2900 г и расходует 62 г в час.

Обогреватели «Калорикс» предназначены для поддержания авиамоторов в теплом состоянии во время стоянок на аэродромах.

Для ряда каталитических обогревателей, предназначенных для обогрева моторов, также характерна плоская

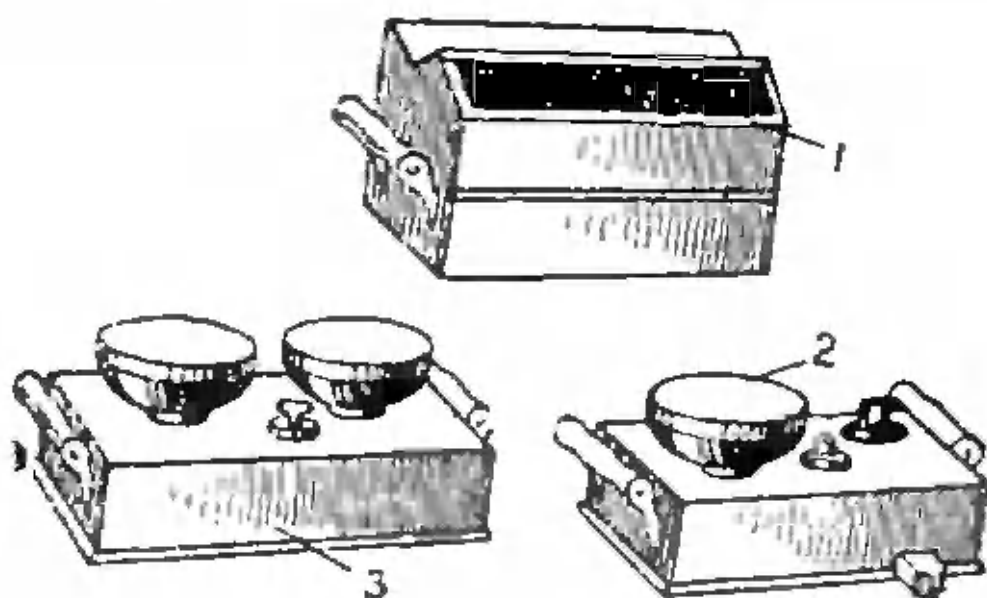


Рис. 24. Французский авиационный каталитический обогреватель «Калорикс» (двухламповый). На правом обогревателе один калоризатор заменен пробкой, и он работает с меньшим выделением тепла

1 — защитный колпак; 2 — калоризатор; 3 — резервуар

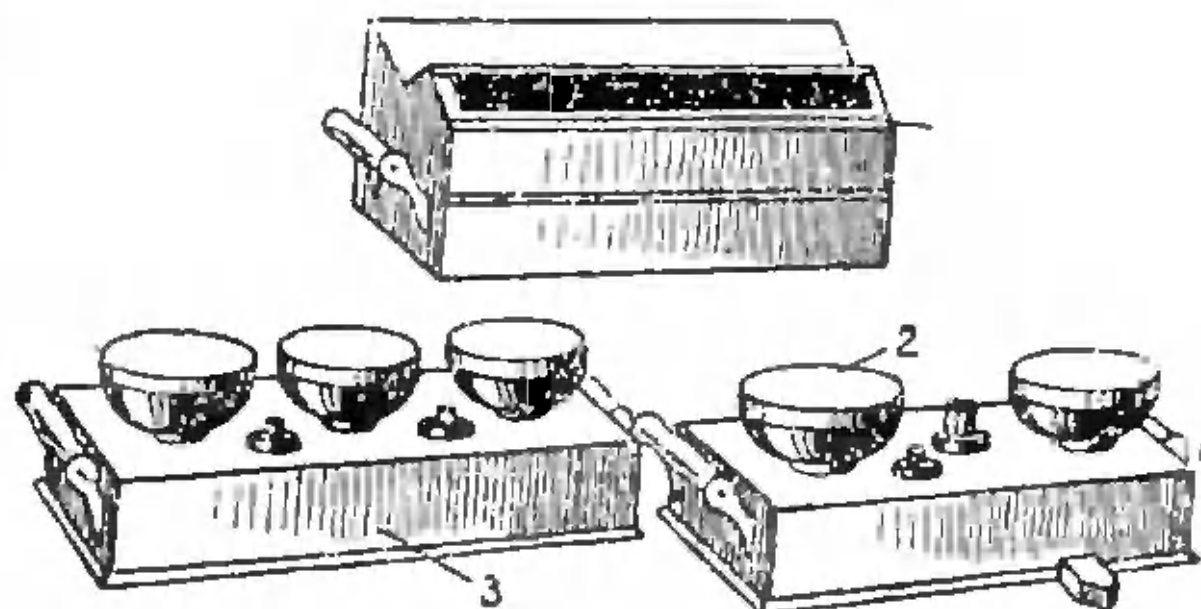


Рис. 25. Трехламповый обогреватель «Калорикс». На правом обогревателе средний калоризатор заменен пробкой

1 — защитный колпак; 2 — калоризатор; 3 — резервуар

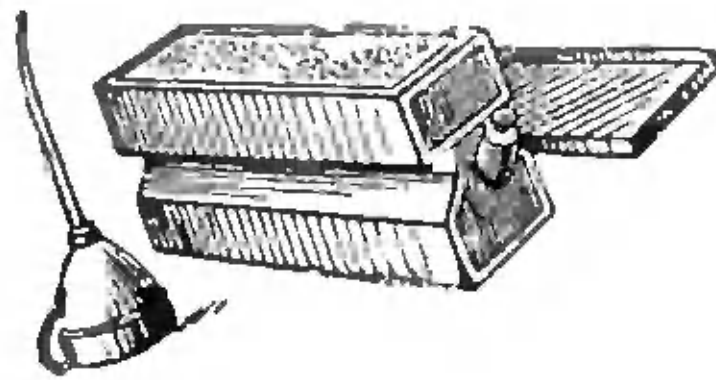


Рис. 26. Общий вид плоского ката-
литического обогревателя. Рядом
воронка для наливания горючего
в резервуар и крышка для тушения
обогревателя

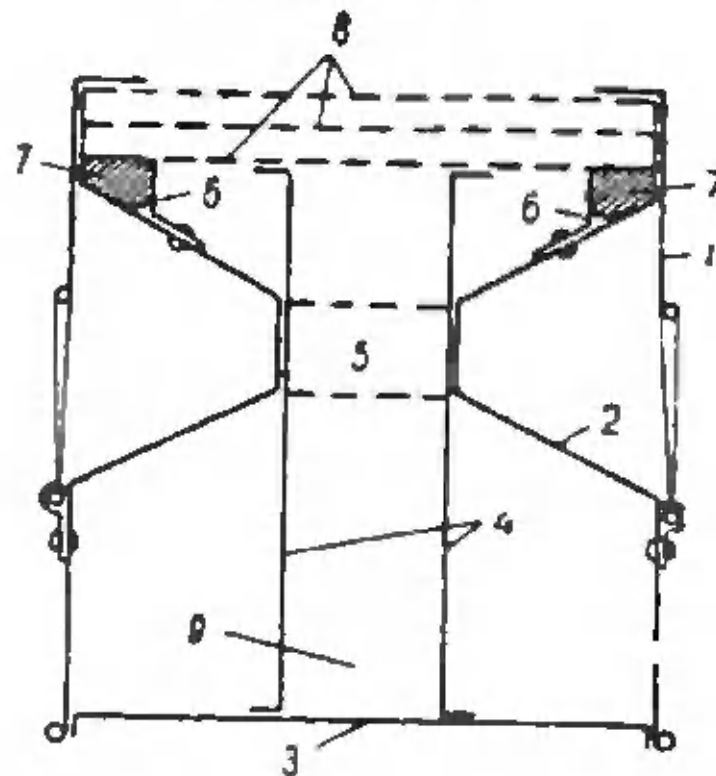


Рис. 27. Поперечный разрез плоского
каталитического обогревателя

1 — прижимная рама; 2 — резервуар; 3 —
дно резервуара; 4 — суживающаяся щель
для фитиля; 5 — уровень фитильной
массы; 6 — рамка; 7 — асбестовый шнур
для уплотнения; 8 — сетки, между кото-
рыми помещается катализатор

поверхность катализатора, к которой при помощи фитиля подводится горючее. Характерными типами таких конструкций являются четырехугольного вида каталитические приборы медленного действия, беспламенно сжигающие на 1 см² поверхности катализатора около 0,3 г бензина в час (рис. 26 и 27). Как видно из рисунков, корпус обогревателей представляет собой сосуд, имеющий в поперечном сечении форму двутавровой балки. Нижняя часть корпуса служит резервуаром для горючего (бензин), в верхней части помещаются три сетки, между которыми расположен катализатор — платинированный асбест. Между сеткой и бортом горловины обогревателя прокладывается асбестовый шнур для создания уплотнения. Горючее поступает к катализатору при помощи фитиля из хлопчатобумажных концов. При розжиге обогревателя, т. е. при прогреве его каталитической поверхности, горючее в верхней части фитиля испаряется, диффундирует сквозь слой катализатора и вступает в химическое взаимодействие с кислородом воздуха на поверхности катализатора. Последнее приводит к интенсивному нагреву каталитической поверхности, т. е. к действию обогревателя. Для регулировки интенсивности работы обогревателя и для тушения его служит заслонка, имеющая отдушины с задвижками.

Каталитический обогреватель описанного типа может применяться для подогрева автомобильных двигателей. Для этой цели он устанавливается под капотом двигателя, причем радиатор и капот покрываются утеплительными чехлами.

Поток горячего воздуха можно направить непосредственно на соты радиатора (чтобы обеспечить подогрев воды в системе двигателя), для чего служит специальный отражательный козырек (рис. 28), надеваемый в таких случаях на обогреватель. Обогреватель с козырьком подвешивается к нижней лобовой части радиатора; сверху радиатор, обогреватель и козырек покрываются утеплительным чехлом.

Описанные выше моторные каталитические обогреватели, несмотря на внешнее разнообразие форм, размеров и т. д., по существу развивают одну и ту же конструктивную идею. Сущность этой идеи заключается в создании прибора, обеспечивающего подачу жидкого горючего к плоской поверхности катализатора посредством фитилей, расположенных ниже каталитической поверхности.

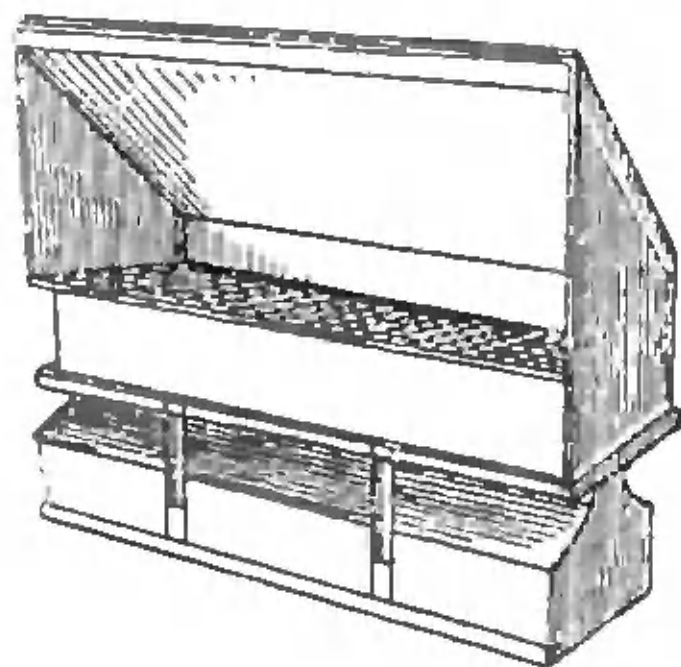


Рис. 28. Каталитический обогреватель с отражательным козырьком, приспособленный для обогрева мотора автомашины

Преимущество такого рода конструкций в их простоте, автономности действия, легкости герметизации резервуара и каталитической поверхности, гарантирующей от пропускания паров горючего, и т. д.

Обогреватели подобных конструкций могут работать до полного выгорания горючего, не нуждаясь в специальном наблюдении. Весьма серьезный их недостаток заключается в сравнительно небольшом нагреве каталитической поверхности, не превышающем $300\text{—}350^\circ\text{C}$.

Недостаточная интенсивность нагрева рабочей поверхности каталитических обогревателей не позволяет применять их в качестве пусковых нагревательных при-

боров. Вследствие этого все описанные выше каталитические обогреватели — только весьма удобное и надежное средство для поддержания тепла в неработающих моторах и двигателях.

Необходимость в мощных беспламенных пусковых приборах, особенно в условиях военного времени, настойчиво диктовалась практикой. Таким образом, проблема интенсификации существующих каталитических обогревателей и создания новых каталитических обогревателей большей теплопроизводительности встала достаточно остро.

В настоящее время известно несколько типов каталитических нагревательных приборов, конструкция которых при сохранении ряда особенностей старой системы обеспечивает интенсивную работу обогревателя. Опишем два из них.

1. Каталитический обогреватель «Промотор», предназначенный для обогрева моторов (рис. 29). Характерное отличие обогревателя — выпуклая форма каталитической поверхности, что дает возможность, во-первых, увеличить каталитическую поверхность, во-вторых, значительно улучшить условия подачи воздуха к катализатору. Оба эти фактора имеют очень большое значение для интенсификации работы обогревателя. Фитили обогревателя расположены ступенчато и помещаются внутри выпуклой каталитической поверхности. Таким путем достигается значительный нагрев фитилей, что приводит к интенсивному испарению горючего. Эти усовершенствования обеспечивают интенсивное протекание процесса беспламенного сгорания паров горючего, приводящего к сильному разогреву его каталитической поверхности. Температура поверхности достигает $600-700^{\circ}\text{C}$, причем на 1 см^2 поверхности «сжигается» $0.5-0.6$ г бензина. Теплопроизводительность обогревателя равна $9000-10\,000$ ккал/час. Обогреватель является средством не только для поддержания моторов в теплом состоянии, но может применяться и для быстрого запуска холодных моторов. На рис. 30 изображен тип обогрева-

теля «Промотор», приспособленный для обогрева маслобаков самолета.

В противоположность всем описанным ранее каталитическим обогревателям, обогреватель «Промотор» рабо-

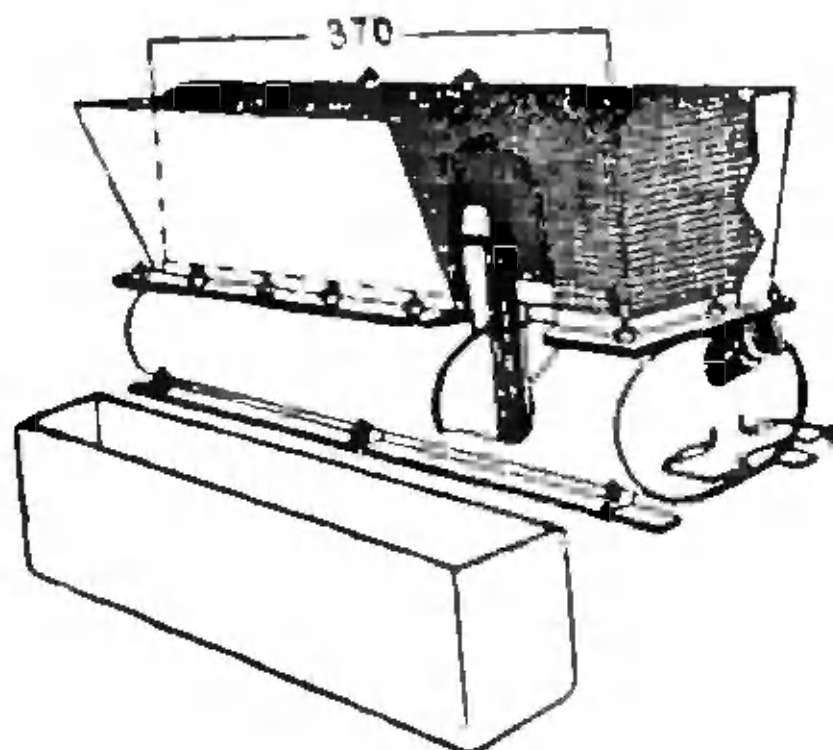


Рис. 29. Каталитический обогреватель «Промотор»

тает и на платиновом и на других окислительных катализаторах, не содержащих драгоценных металлов. Розжиг обогревателя электрический. В качестве горючего для обогревателя может применяться любой сорт бензина.

2. Обогреватель «Каталит» («Солнце зимы»), выпускаемый фирмой «Oscar Epperlin. Magdeburg-Neustadt» (Образцы подобного рода обогревателей имеются на выставке трофейного вооружения в Москве).

На рис. 31 изображено несколько типов обогревателя «Каталит». Из них обогреватели № 2720 и 2725 служат для обогрева людей (подробнее о них см. дальше). Два других обогревателя предназначены для обогрева моторов. Наиболее мощный из них — круглый обогреватель «Каталит» № 2751. Он весит 16 кг, его диаметр 530 мм,

высота 260 мм. Выпуклая каталитическая поверхность из платинированного асбеста, подача горючего к катализатору фитильная. Обогреватель рассчитан на работу на специальном каталитическом топливе, представляющем собой легкие сорта бензина (с удельным весом

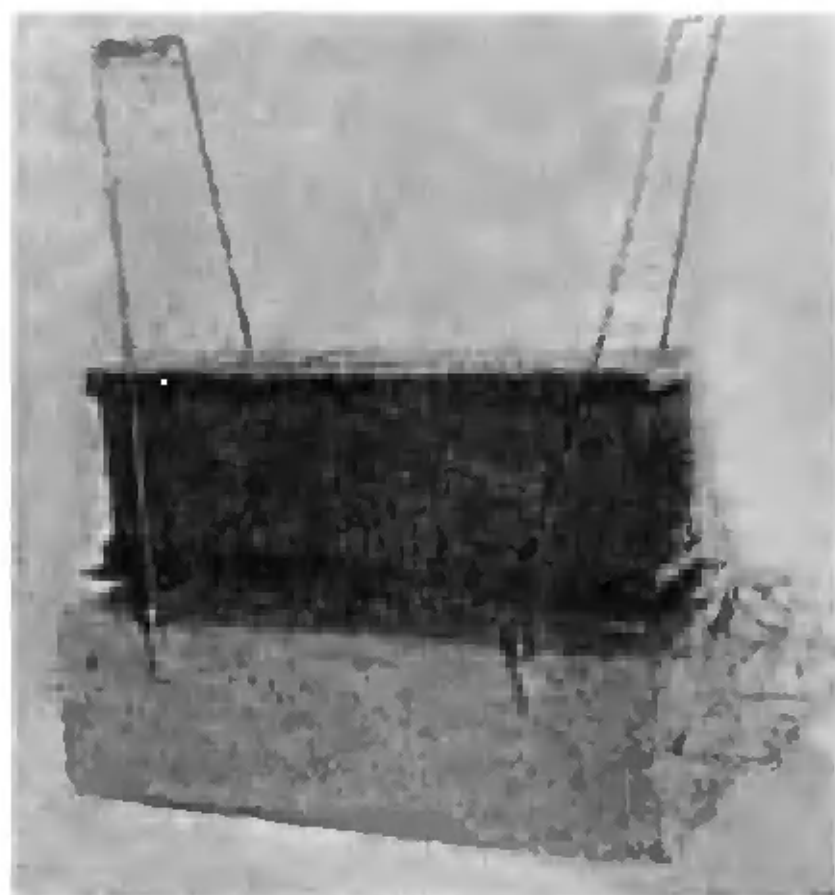


Рис. 30. Одна из модификаций обогревателя «Промотор» — подвесной обогреватель, предназначенный для обогрева авиамоторов и маслобаков самолета

не выше 0.720). Для запуска обогревателя наливают спирт на асбестовый круг, лежащий вокруг каталитической поверхности, и поджигают его. Пламя горит кольцом минут пять. Момент такого розжига обогревателя изображен на рис. 32. Там же показано, как заливать горючее в резервуар и спирт на асбестовый круг обогревателя. Запущенный обогреватель работает в течение 6—7 час.

При тушении обогревателя каталитическая поверхность закрывается специальной крышкой.

Для второго типа обогревателя «Каталит», имеющего четырехугольную форму и снабженного для удобства переноса ручкой, характерной является плоская катали-



Рис. 31. Различные типы обогревателей «Каталит». № 2720 и 2725 — обогреватели, предназначенные для обогрева человека, остальные — моторные каталитические обогреватели

тическая поверхность, длительная подача горючего и направление тепла в стороны посредством металлического чехла с отверстиями (рис. 33). Обогреватель, по всей вероятности, предназначен для обогрева моторов танка.

Сравнивая конструктивные особенности обогревателя «Промотор» и «Каталит» № 2751, можно заметить в них общую тенденцию к выпуклым каталитическим поверхностям, обеспечивающим более интенсивную работу обогревательного прибора. В советском обогревателе «Промотор» интенсификация проведена гораздо полнее, что



Рис. 32. Розжиг обогревателя «Каталит»

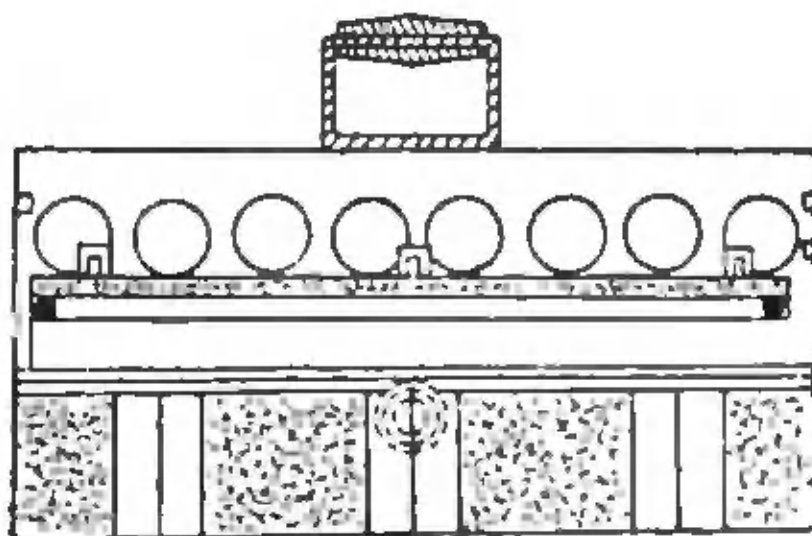


Рис. 33. Схема танкового обогревателя «Каталит». Резервуар заполнен ватой, между которой помещены три фитиля, над резервуаром расположены сетки с платинированным асбестом

привело к глубоким изменениям конструкции всего обогревателя и обеспечило перевод его на дешевые окислительные катализаторы, менее чувствительные по сравнению с платиной ко всякого рода загрязнениям жидкого топлива.

В то же время интенсивная работа обогревателя, приводящая к сильному разопреву его каталитической поверхности, вызывает необходимость применения в качестве носителя (трегера) для катализатора — высококачественного термоустойчивого асбеста (антофилитового), так как при недоброкачественном асбесте возможно прогорание его и частичное осыпание, что приводит к пропуску паров бензина сквозь катализатор и порче обогревателя.*

ОБЩИЕ ПРИНЦИПЫ КОНСТРУИРОВАНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ОБОГРЕВАТЕЛЕЙ. СХЕМА ПРОТЕКАНИЯ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ В КАТАЛИТИЧЕСКОМ ОБОГРЕВАТЕЛЕ

Из приведенного выше обзора различного рода конструкций каталитических обогревателей для обогрева моторов очевидно, что каждый каталитический обогреватель предполагает сочетание следующих отдельных частей:

- 1) резервуара или бака для горючего;
- 2) приспособления для подачи паров горючего к катализатору;
- 3) каталитической поверхности, с которой происходит съем выделяющегося тепла;
- 4) приспособления для отвода и распределения тепла;
- 5) устройства для запуска обогревателя;
- 6) устройства для регулировки работы обогревателя и прекращения его действия.

* Недостаток обогревателя «Промотор» (как и «Каталита») заключается в выделении резкого, раздражающего слизистую оболочку запаха (подробно об этом см. дальше). Поэтому дальнейшая работа над усовершенствованием этого типа обогревателя должна быть направлена на обеспечение полной «безугарности» его действия.

Форма резервуара и его размеры не имеют существенного значения для работы каталитического обогревателя.

Однако, вторая составная часть обогревателя — приспособление для подачи паров горючего — может определять собой характер действия обогревательного прибора. Мы видели уже, что фитильные приспособления, столь распространенные в ряде конструкций обогревателей, обуславливают простоту и автономность действия обогревательного прибора, но в то же время затрудняют регулировку количества горючего, подаваемого к каталитической поверхности, и «тушение» обогревателя.

Приспособление для подачи паров горючего к катализатору может предусматривать их выпуск из резервуара под напором с последующим испарением горючего при прохождении через трубки вблизи нагретой поверхности катализатора.

В этом случае количество горючего, подаваемого к катализатору, регулируется напором его в резервуаре или баке и может варьироваться в довольно широких пределах. Вместе с тем конструкция обогревателя делается более сложной, так как требуется поднятие резервуара с горючим выше уровня каталитической поверхности.

Наконец, возможна система подачи горючего под давлением (конструкция типа паяльной лампы) путем подкачки воздуха в резервуар обогревателя и испарения горючего при прохождении через нагретые трубки. Этот вариант также представляет большие возможности в отношении регулировки количества горючего, подаваемого к каталитической поверхности.

Размеры каталитической поверхности, ее форма и расположение играют решающую роль в конструкции каталитического обогревателя. Как правило, чем больше каталитическая поверхность, тем больше тепла (при достаточном подводе горючего к катализатору) выделяет работающий обогреватель. Но одно только увеличение каталитической поверхности может не дать желаемых результатов в смысле увеличения интенсивности

работы обогревательного прибора. Важно, чтобы расположение и форма каталитической поверхности способствовали созданию воздушных потоков вдоль катализатора, обеспечивающих достаточную подачу воздуха к катализатору и быстрый отвод продуктов сгорания. В этом отношении выпуклые формы, приближающиеся к вертикальным, имеют явное преимущество перед горизонтальными.

Приспособления для отвода тепла характеризуют целевое назначение обогревателя, так как они позволяют нужным образом концентрировать и направлять тепловой поток к нагреваемому объекту. Для обогревателей, работающих с сильным накалом каталитической поверхности (красное каление), в качестве приспособлений для отвода тепла возможны рефлекторные устройства с блестящей поверхностью, обеспечивающие максимальное использование лучистой энергии.

Пусковые устройства обогревателей в ряде случаев могут предусматривать разогрев каталитической поверхности электрическим током, причем в качестве источника тока могут служить аккумуляторные батареи, питающие пусковые приспособления мотора.

И, наконец, устройства для регулировки действия обогревателя и «тушения» его связаны, как это указывалось выше, с системой подачи горючего к каталитической поверхности.

При способе подачи горючего под напором из резервуара или под давлением газа над поверхностью горючего в конструкции легко предусмотреть краны, прекращающие доступ горючего и регулирующие его поступление. При фитильной системе подачи регулировка действия обогревателя должна быть связана с возможностью поднимания и опускания фитилей, что, однако, сильно затрудняет герметизацию обогревателя. Прекращение действия обогревателя при такой системе обычно обеспечивается прекращением подачи воздуха к каталитической поверхности (закрывание ее крышкой) или выливанием горючего из резервуара обогревателя. В любой

конструкции обогревателя необходимо обеспечить герметизацию прибора, гарантирующую от пропускания паров горючего в местах соединения резервуара с каталитической поверхностью. Катализатор на рабочей каталитической поверхности обогревателя должен укладываться слоем достаточно плотным, не дающим возможности утечки паров горючего.

Таковы в самых общих чертах основные принципы конструирования моторных каталитических обогревателей. Однако проблема рационального конструирования каталитических обогревателей не может быть решена без правильного понимания всего хода действия обогревательного прибора. Химический процесс беспламенного окисления углеводородов, происходящий на поверхности катализатора в работающем обогревателе, — чрезвычайно сложный процесс. Задача овладения механизмом этого процесса и изучение законов протекания его неизмеримо сложнее, чем разрешение ряда чисто конструктивных вопросов при создании новых типов обогревателей. При решении этой задачи исследователю приходится проникать в тайны явлений окислительного катализа, заниматься вопросами специфики действия катализаторов, учитывать сложное взаимодействие химизма процессов окисления и явлений чисто тепловых, имеющих место при работе катализатора в обогревателе при высоких температурах, и т. д. В настоящее время сделаны только первые шаги в этом направлении, и схема работы каталитического обогревателя только намечается. Однако, и эти первые попытки представляют большой интерес, так как могут направить работу исследователей в области «беспламенного горения» в определенное русло и способствовать разрешению ряда технических задач.

Как выглядит в общих чертах схема процесса беспламенного «сжигания» бензина, протекающего в работающем каталитическом обогревателе? Процесс этот сложный и складывается из нескольких отдельных стадий:

1. Испарение бензина.
2. Транспорт бензиновых паров от места испарения

(фитиль, нагретые трубки) до внутренней поверхности катализатора.

3. Прохождение бензиновых паров сквозь толщу катализатора к его внешней поверхности.

4. Подвод кислорода воздуха к рабочей поверхности катализатора.

5. Химическая реакция окисления бензиновых паров на нагретой поверхности катализатора. В ходе реакции образуется углекислый газ, вода и некоторое количество продуктов неполного окисления — альдегидов.

6. Отвод продуктов окисления от поверхности катализатора в атмосферу.

Многочисленные экспериментальные наблюдения позволили установить, что в ряде случаев 4-я стадия — самая медленная в работе обогревателя. Следовательно, скорость этой стадии, т. е. скорость подвода и диффузии кислорода воздуха к катализатору, определяет скорость всего процесса окисления бензина, происходящего в работающем обогревателе. Отсюда можно сделать вывод, что в некоторых случаях пути интенсификации работы обогревателей лежат в изменении скорости 4-й стадии. Это означает, что конструктивные изменения моделей каталитических обогревателей должны обеспечивать максимальную подачу воздуха к каталитической поверхности с внешней стороны при достаточном подводе бензиновых паров с внутренней.

На основании этих выводов и учета соотношения между скоростью химической реакции окисления бензина и скоростью диффузии кислорода к катализатору был сконструирован каталитический обогреватель «Промотор», предусматривающий, как об этом говорилось выше, повышенную подачу воздуха к выпуклой каталитической поверхности при усилении подвода к ней паров бензина.

На практике могут также встретиться случаи, когда самым медленным этапом процесса будет какая-либо другая стадия, например 2-я. Здесь путь интенсификации обогревателя будет сводиться к усилению подачи бензина

к катализатору и т. д.

Таким образом, для правильного подхода к конструированию обогревателей необходим четкий анализ скоростей протекания отдельных стадий каталитического процесса с выяснением лимитирующей роли одной из них.

При работе каталитических обогревателей описанных выше конструкций обычно выделяется некоторое количество продуктов неполного окисления — альдегидов, характеризующихся резким запахом, не позволяющим держать обогреватель в закрытых помещениях. Можно ли устранить это явление и добиться такой работы обогревателя, которая не сопровождалась бы выделением этих дурно пахнущих веществ?

Было установлено, что количество альдегидов, выделяющихся при работе интенсифицированного обогревателя «Промотор», крайне невелико (около 0.2% по отношению к объему всех отходящих с поверхности обогрева газов). Однако, этого количества вполне достаточно, чтобы раздражающее действие альдегидов уже ощущалось слизистыми оболочками. Если пропустить смесь отходящих с поверхности обогревателя газов через слой нагретого катализатора того же состава, что и находящийся в обогревателе, то альдегиды «дожигаются» полностью, и содержание их в воздухе падает до нуля. Таким образом, возможность проведения каталитического процесса окисления углеводородов в обогревателе, обеспечивающая «полноту» окисления, не дающего альдегидов в качестве побочных продуктов, можно считать установленной. Реализация этой возможности в работающем обогревателе может сводиться к увеличению толщины слоя катализатора, проходимого парами бензина, дополнительной подачи воздуха к внешнему слою катализатора и ряду других мероприятий.

ГЛАВА IV

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ГРЕЛКИ

РУЧНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ГРЕЛКИ

Война 1914—1918 гг. вызвала появление и ручных каталитических грелок. Война показала, насколько существенно дать в руки солдатам, находящимся длительное время в боевой обстановке на морозе, грелки, помогающие в борьбе с холодом.

Грелки, обеспечивающие интенсивный и длительный нагрев, могут оказаться неоценимыми для людей, лишенных ночевки в теплых помещениях.

Огромную услугу могут оказать такие грелки бойцам передовых цепей, переползающим по снегу. Солдаты, находящиеся долгое время во временных укреплениях и вынужденные быть неподвижными, могут с успехом отогреваться с помощью ручных грелок.

Снайпер в секрете и часовой в дозоре менее чувствуют сильный мороз, имея в руках горячую грелку.

Выше уже упоминалось, что удобным типом ручных грелок могут служить химические грелки. Однако, сравнительно небольшой срок их действия и частая перезарядка не дают им возможности сделаться массовым нагревательным прибором в армии. Кроме того, применение химических грелок в армии потребовало бы больших дополнительных перевозок различных химикалий. Поэтому круг применения химических грелок сравнительно узок, в основном они служат для санитарных целей.

В течение последних лет почти во всех странах мира разрабатывались конструкции портативных и удобных в действии ручных каталитических грелок.

В принципе такая грелка должна отличаться от моторных каталитических обогревателей только размерами. Однако одним только уменьшением размеров нельзя еще достигнуть сколько-нибудь удачной конструкции ручной каталитической грелки. Чем меньше размер грелки, тем чувствительнее делается вся система по отношению к характеру и активности применяемого катализатора, к условиям подачи воздуха, к перепаду температур на рабочей поверхности и т. д. Ручная каталитическая грелка — это миниатюрный тепловой прибор, в котором условия теплового баланса, вопросы соотношения между количеством выделяемого при окислении горючего тепла и его расходом делаются чрезвычайно острыми и решающими при выборе ее конструкции.

Если большие моторные каталитические обогреватели являются «каталитическими печами», довольно неприхотливыми в работе, то маленькие каталитические грелки — это своего рода «каталитические игрушки», весьма чувствительные ко всем условиям работы. При этом, чем меньше грелка, тем капризнее и неустойчивее она в работе. С другой стороны, ручная грелка должна быть небольшой по размерам, чтобы свободно помещаться в кармане.

Таким образом, при создании удобного и надежного типа ручной каталитической грелки потребовалась большая работа над ее конструкцией и подбором активных окислительных катализаторов, которые к тому же должны быть еще и достаточно низкотемпературными.

Процесс окисления в катализаторе должен начинаться при сравнительно небольших температурах (желательно даже при комнатной). В этом случае грелку легко запустить, работа ее делается более устойчивой, так как местные охлаждения какой-либо ее части не прекратят работы катализатора и, следовательно, не «потушат» грелки.

Катализатором для ручных каталитических грелок во всех случаях обычно являлась платина, однако методы ее приготовления и условия посадки на носитель варьировались довольно широко.

В США, Японии и Англии были разработаны различные типы ручных жидкостных каталитических грелок. В большинстве случаев эти грелки работали на спирту, иногда же на наиболее легких и дорогих сортах бензина.

Опишем здесь вкратце один из образцов ручной каталитической грелки, применявшейся во время войны 1914 г.

Небольшая металлическая коробочка открывалась, как портсигар. Внутри коробки находился катализатор в виде платинированной проволоки и в особом резервуаре, куда вливался спирт, — вата. На наружных стенках грелки против катализатора имелись отверстия для подачи воздуха и отвода продуктов сгорания. Для запуска грелки требовалось залить спирт до полного пропитывания ваты и затем прогреть катализатор на горящей спичке.

Такая конструкция ручной каталитической грелки, пройдя ряд всевозможных изменений, в основных чертах сохранилась и до настоящего времени. Так, ее повторяет, правда в несколько измененном виде, японская каталитическая грелка (образец 1937/38 г., патент № С 45075, 249642), представляющая собой плоскую металлическую коробочку с слегка закругленными краями (рис. 34) и состоящая из двух различных частей (рис. 35). Нижняя часть, заполненная шерстяной ватой, имеет суживающуюся горловину. На горловину насаживается контактный патрон в виде спирали, в которой укреплены волокна платинированного асбеста, служащего катализатором. Верхнюю часть грелки составляет крышка.

Резные отверстия в крышке расположены так, что они приходятся против катализатора и несколько ниже его. Этим обеспечивается подача воздуха к катализатору. Вверху грелки имеются прорезы для отвода продуктов горения.

Грелка снабжена чехлом и легкой алюминиевой ванночкой, вмещающей определенный объем горючего, не-

обходимый для загрузки грелки. Она работает на газолине. Для запуска грелки необходимо снять верхнюю резную крышку, отодвинуть спираль с катализатором, налить из ванночки газолин в резервуар и затем прогреть катализатор. Прогрев катализатора рекомендуется производить, поднося к нему раскаленный уголь или горящую спичку.

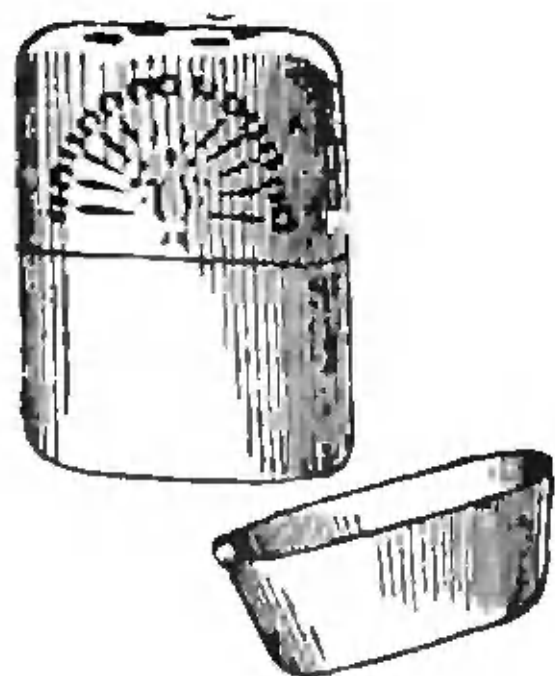


Рис. 34. Ручная японская каталитическая грелка (внизу ванночка для заливки горючего)

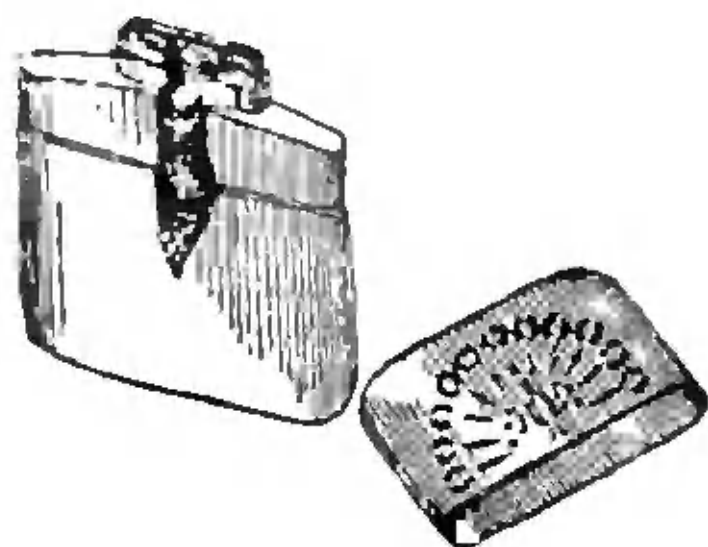


Рис. 35. Японская каталитическая грелка в разобранном виде. В разрезе резервуара видна вата, куда впитывается заливаемое горючее

После заливки горючего разожженная грелка работает в течение 10 час. Расход бензина в час равен 2—3 г. Интенсивность работы японской грелки сравнительно невелика. Нагрев стенок грелки не превышает 60—70° С.

Во время работы грелки выделяется некоторое количество продуктов неполного окисления газоллина с довольно резким запахом (альдегиды).

Ручные каталитические грелки, работающие на спирте и других органических жидкостях, не могли сделаться массовым нагревательным прибором в армии, так как требовали специальных дополнительных перевозок, в то

время как в армии всегда имеется в достаточных количествах такое высококалорийное горючее, как бензин, который в принципе может быть использован для работы ручных каталитических грелок.

Поэтому в дальнейшем была поставлена задача о переводе ручных каталитических грелок на бензин, что, однако, вызвало дополнительные трудности, особенно в отношении катализатора, который в таком приборе, как маленькая грелка, чрезвычайно чувствителен к чистоте подаваемого горючего.

Кроме того, специфика работы ручных каталитических грелок предъявляет также весьма серьезные требования в отношении их конструкции. Грелка, находясь в кармане, валенке или рукавице человека, пользующегося ею, может при движении его принимать любые разнообразные положения, которые резко меняют условия тяги и подачи воздуха в грелку и, следовательно, весь ее тепловой режим.

Таким образом конструкция такого рода грелок должна обеспечить устойчивость теплового режима этих приборов и возможность работы их даже в условиях затрудненной подачи воздуха.

В качестве примера грелки, в конструкции которой большая часть вышеупомянутых трудностей преодолена, можно назвать ручную каталитическую грелку РЕК, разработанную коллективом лаборатории катализа Института химической физики АН СССР. Эта грелка может работать на недефицитном горючем — бензине.

Грелка РЕК представляет собой металлическую коробку, в нижней части которой имеется резервуар для горючего, а в средней — контактный патрон, содержащий катализатор (рис. 36). На уровне контактного патрона в грелке имеются прорезы для притока воздуха к катализатору. Прорезы защищены специальными «крылышками».

Назначение этих «крылышек» — препятствовать плотному закрыванию прорезей при ношении грелки в кармане. В верхней части грелки имеются отверстия для отвода продуктов сгорания. Резервуар для горючего

может выдвигаться из грелки. Он плотно заполняется гигроскопической ватой, впитывающей в себя нужное для работы грелки количество горючего. Горючим

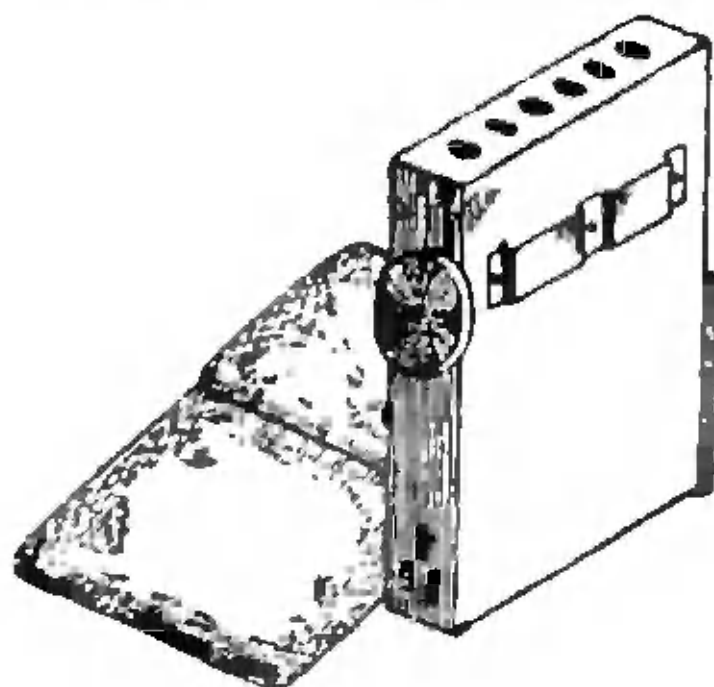


Рис. 36. Советская ручная каталитическая грелка РЕК (слева чехол)

служит авиабензин и бензин второго сорта. Грелка прекрасно работает также на метаноле и спирте.

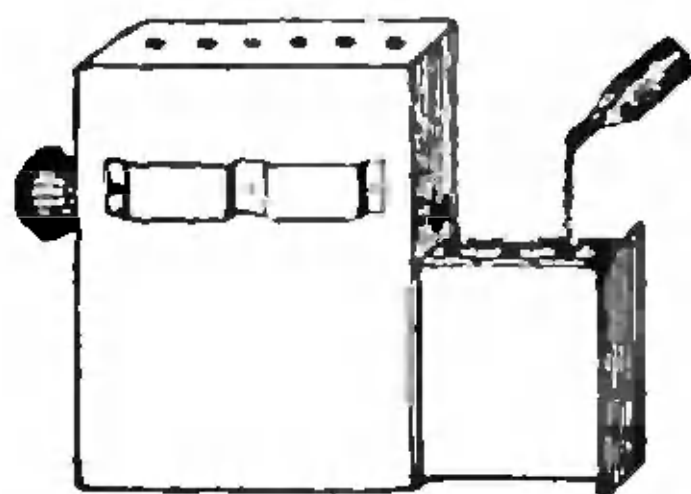


Рис. 37. Залив горючего в грелку РЕК

Способ запуска грелки зависит от горючего и катализатора. Если горючим служит метанол и контактный

патрон заряжен активным платиновым катализатором, грелка начинает работать при соприкосновении смеси паров метанола и воздуха с катализатором.

Чтобы привести в действие грелку, необходимо предварительно выдвинуть резервуар, наполнить его метанолом до прекращения впитывания ватой и снова задвинуть на место (рис. 37). Далее рекомендуется подержать некоторое время грелку в руках, чтобы слегка нагреть контактный патрон.

Пары метанола, попадая вместе с воздухом на катализатор, начинают окисляться, и тепло этой реакции разогревает стенки грелки. Грелка делается такой горячей, что ее уже трудно держать в руках, а приходится помещать в специальный матерчатый чехол.

Работающая грелка сохраняется в горячем состоянии до тех пор, пока не окислится («сгорит») все горючее, находящееся в резервуаре. После этого можно снова наполнить горючим резервуар, и работа грелки возобновляется. Обычно грелка описанной конструкции работает от одной заливки 10—12 час. подряд.

Имея в своем распоряжении достаточный запас горючего, грелкой можно пользоваться сотни часов, не меняя катализатора, так как платиновый катализатор в процессе работы не теряет своей активности. Недостатком грелки является то обстоятельство, что во время работы ее ощущается запах паров бензина и частично продуктов неполного окисления его — альдегидов.

При работе каталитической грелки РЕК на бензине и спирте для запуска грелки необходимо выдвинуть контактный патрон и прогреть его на пламени грелки, паяльной лампы или просто облить небольшим количеством горючего и поджечь. Затем горячий патрон задвигается в грелку, и она начинает работать.

Приводим инструкцию для пользования бензиновой грелкой РЕК.

1. Грелка имеет в нижней части выдвижной резервуар для горючего, заполненный ватой, и в верхней части по крышке — шесть круглых отверстий и выдвижной

круглый контактный патрон. При работе не держите грелку вниз головой и не заглушайте тяговых отверстий.

2. Перед каждым запуском грелки выньте резервуар из коробки, выдвиньте дырчатую крышку и счистите нагар. Налейте в резервуар горючего до полной пропитки ваты. При опрокидывании резервуара бензин не должен выливаться. После этого оботрите грелку и резервуар досуха и задвиньте резервуар на место до отказа.

3. Для запуска грелки необходимо разогреть контактный патрон. Поставьте грелку в защищенное от ветра

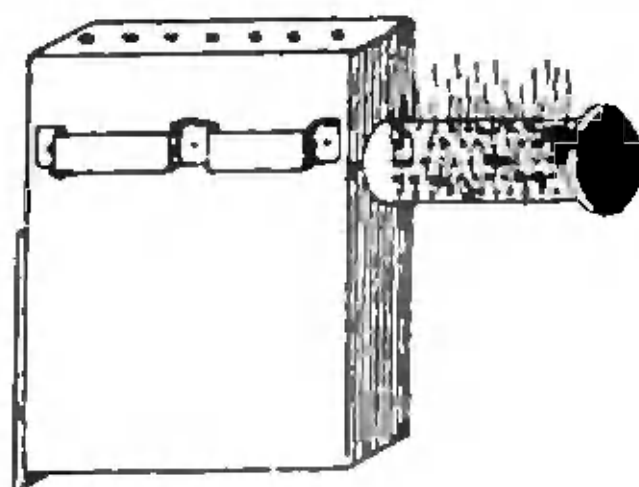


Рис. 38. Розжиг грелки РЕК

место и выдвиньте контактный патрон на три четверти его длины. Слегка наклонив грелку ручкой патрона вниз, облейте патрон горючим в количестве не более одной чайной ложки и подожгите его (рис. 38). В момент окончания горения быстро задвиньте до отказа горячий патрон в грелку.

Если хотите при индивидуальном зажигании избежать светящегося пламени и копоти, разжигайте патрон на любом виде спирта. При массовом розжиге разогревайте контактные патроны на пламени примуса, паяльной лампы, лучины и в горячем виде вдвигайте их в грелку.

4. Для обогрева тела помещайте грелку поглубже под одежду. Для обогрева рук помещайте ее во внутренний боковой карман и замерзшую руку грейте в этом кармане. Во время работы грелка не должна выниматься из чехла.

5. Для непрерывной работы грелки без повторного зажигания доливайте в резервуар горючего не реже одного раза в течение 5 час. Для этого выдвиньте резервуар наполовину из коробки, долейте горючего в первое круглое отверстие (рис. 37) и задвиньте резервуар обратно.

6. В резервуар грелок входит полстакана горючего. Грелка рассчитана на авиационный и автомобильный бензин, работает также и на спирте.

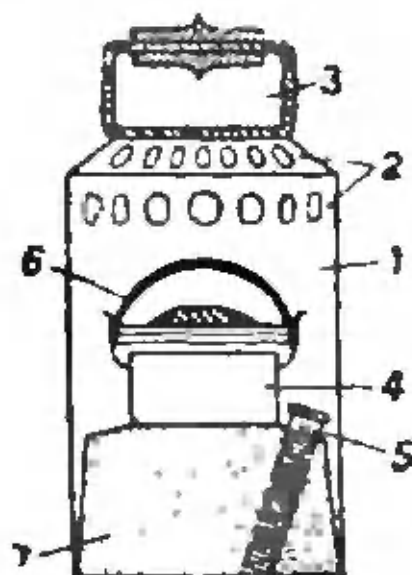


Рис. 39. Схема устройства каталитической грелки «Каталит»

1 — металлический каркас цилиндрической формы; 2 — тяговые отверстия; 3 — ручка; 4 — каталитическая грелка-лампа; 5 — заливное отверстие; 6 — выпуклая каталитическая поверхность; 7 — вата, куда вливается горючее

7. Если грелка ухудшила свою работу, проверьте, не высохла ли вата, не слежалась ли она, и, если нужно, смените вату.

В условиях, когда невозможно зажигать огонь, следует применять грелки подобного же типа, но снабженные электророзжигом. Электророзжиг представляет собой тонкую нихромовую проволочку, вмонтированную в контактный патрон. При соединении с сухой батареей

или аккумулятором проволока раскаляется, прогревает прилегающий к ней катализатор, и через 20—30 сек. грелка начинает работать.

Теплопроизводительность грелки 70—80 кал/час. Вес грелки 200—300 г.

Заканчивая на этом описание конструкций ручных каталитических грелок, упомянем еще о каталитической грелке «Каталит» выпуска 1940 г. (рис. 39). Как видно из рисунка, грелка состоит из металлического цилиндра, снабженного для удобства носки ручкой, и собственно каталитической грелки — лампы. Последняя представляет собой металлический резервуар, на горловине которого укрепляется катализатор — платинированный асбест, обернутый тонкой металлической сеткой.

Горючее загружается в резервуар через боковое отверстие, закрываемое пробкой. Подача бензина к катализатору фитильная. Для запуска грелки катализатор прогревают, обливая денатурированным спиртом или бензином и зажигая их. После прогорания пламени на катализаторе следует вставить каталитическую лампу в цилиндр. Нижние отверстия в цилиндре обеспечивают подачу воздуха к катализатору, верхние — отвод продуктов сгорания. Во время работы грелки внешний металлический цилиндр разогревается. Вес такого рода грелок колеблется от 1.4 до 2.3 кг.

ДРУГИЕ ПРИМЕНЕНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ГРЕЛОК

Небольшие каталитические грелки, работающие на бензине или спирте, — очень удобные нагревательные приборы. Грелки такого типа могут применяться в походных аэрофотолабораториях, обеспечивая подогрев растворов в кюветах. Они могут обогревать чувствительные к морозу ценные оптические приборы при высотных полетах.

Одним из наиболее ценных применений каталитических грелок, заслуживающих самого серьезного внимания, является обогрев самолетных аккумуляторных батарей. В настоящее время экспериментально установлено,

что небольшие бензиновые каталитические грелки типа РЕК, помещенные в специально приспособленные контейнеры (ящик для аккумуляторных батарей), обеспечивают нагрев электролита аккумуляторов в течение 8—10 час. при 25-градусном морозе. Запуск грелок осуществляется при помощи приспособления для электророзжига, питающегося от самой аккумуляторной батареи. Достаточно включить это приспособление, как через 2—3 мин. грелка начинает работать, надежно обогревая аккумуляторы. В некоторых случаях, когда в контейнере слишком мал зазор между стенками и аккумулятором, можно применять грелки с бензиновым бачком, вынесенным в сторону.

Различного рода конструкции небольших каталитических грелок, использующих теплоту беспламенного окисления высококалорийных топлив, имеют большое будущее.

Дальнейшее усовершенствование этих грелок будет идти по линии замены платинового катализатора более дешевыми контактами, а также по пути упрощения конструкции, обеспечивающей вместе с тем и возможность регулировки интенсивности работы грелок.

ГЛАВА V

БУДУЩЕЕ БЕСПЛАМЕННОГО ОБОГРЕВА

Беспламенный обогрев имеет большое будущее. Каталитические грелки имеют важное значение не только на войне, они будут иметь применение также и в мирной жизни, особенно в СССР, который в большей своей части имеет суровый континентальный климат.

Зимой в нашей стране бывают сильные морозы даже в южных районах, как, например, в Средней Азии и в южной части Сибири. Вследствие этого зимой условия работы для авиации в СССР наименее благоприятны по сравнению с европейскими странами. Авиация всего СССР, за исключением Крыма, части Кавказа и части Средней Азии, в зимние месяцы нуждается в подогреве мотора перед его запуском. Для значительной части Сибири и всего Северного морского пути в течение почти всего года требуется разогрев мотора. Таким образом, проблема разогрева мотора для авиации СССР играет исключительно важную роль.

С окончанием войны, навязанной нам германскими фашистами, великий победоносный Советский Союз вступил в период мирного развития — новый период творческого созидательного труда.

Десятки и сотни огромных стальных птиц будут пролетать над ледяными просторами, над полюсом, направляясь в дружественные нам страны и повторяя замечательный чкаловский перелет. Стальные птицы долетят до самых неприступных и диких уголков Дальнего Севера, насаждая там новую кипучую жизнь.

И лозунг «летать круглый год и круглые сутки» больше чем когда-либо будет применим к нашей авиации. Мощные самолеты, оборудованные по последнему слову техники, будут иметь на борту усовершенствованные беспламенные обогревательные приборы. Эти приборы позволят самолету, совершившему посадку на любой сколько-нибудь пригодной для этой цели площадке, непрерывно поддерживать мотор и маслобаки в теплом состоянии.

В случае необходимости экипаж самолета сможет оставить мотор без обогрева, а затем, пользуясь этими обогревателями, быстро прогреть его перед запуском до требуемой температуры.

Самолет поднимается в воздух. Обогревательный прибор, использованный для обогрева мотора, устанавливается теперь в кабине пилота.

Ровное и интенсивное тепло, излучаемое поверхностью обогревателя, при полном отсутствии выделения каких-либо вредных газов быстро нагревает кабину. Тепло поддерживается во все время полета, и пилот спокойно управляет машиной, не опасаясь замерзания рук, хотя снаружи в ледяном воздухе мороз достигает -40°C . Этот каталитический вариант обогрева кабины пилота имеет ряд преимуществ перед существующими способами обогрева за счет тепла выхлопных газов. Он может оказаться незаменимым в случае вынужденной посадки, спасая пилота от мороза и на неподвижной машине.

Огромные просторы Советского Союза преодолеваются наиболее распространенным видом транспорта — автомобилем.

Десятки и сотни тысяч автомашин движутся по дорогам нашей страны. Зимой, отправляясь в дальний путь, шофер машины возьмет с собой беспламенный обогревательный прибор. Имея возможность запускать его на том виде топлива, которым питается двигатель, водитель совершенно избавлен от забот о хранении автомобиля в утепленных гаражах. Машину можно оставить на ночь везде, где это будет удобно, не опасаясь самого креп-

кого мороза. Утром, запустив обогреватель, шофер быстро обогревает мотор, и машина спокойно продолжает свой путь.

Неограниченны возможности применения беспламенных обогревателей, работающих на жидком топливе. Всюду, где есть мотор, где на открытом воздухе работает двигатель, в зимнее время должен находиться и обогреватель.

Этот обогреватель должен быть прост по конструкции, неприхотлив в работе, безопасен в пожарном отношении и питаться тем же горючим, которое сжигает и двигатель, т. е. бензином или другим жидким горючим.

Вместе с тем обогреватель должен обеспечивать быстрый и интенсивный нагрев мотора или двигателя. Из этих условий очевидно, что таким обогревателем может быть только каталитический обогреватель, использующий теплоту сгорания самого калорийного вида топлива — бензина.

Будущее в беспламенном обогреве принадлежит катализу.

Науке о катализе предстоит сказать свое решающее слово относительно подбора наиболее стойких и активных катализаторов, обеспечивающих проведение процесса беспламенного окисления бензина в обогревателе.

По составу эти катализаторы могут быть окислами различных металлов, смесями различных окислов, металлами в той или иной форме дисперсности.

Замечательный эффект промотирования и активации, очевидно, также используется при подборе и приготовлении таких катализаторов.

Огромные возможности в смысле увеличения активности дает также удачный выбор носителя, обладающего большой поверхностью и в то же время достаточной прочностью.

Что можно сказать о конструкции обогревателей будущего? Это могут быть приборы самой разнообразной формы и размеров. Можно предположить, что это будут каталитические обогревательные элементы, минимальные

по размеру и универсальные по действию. Различные комбинации таких каталитических элементов образуют обогреватель нужной формы и требуемого размера.

Наряду с этим будут создаваться большие каталитические обогреватели, беспламенно сжигающие в час по несколько литров горючего и обеспечивающие подачу интенсивного и концентрированного потока тепла.

Крохотные карманные обогреватели в форме изящных коробочек, портсигаров и пр. прочно войдут в быт и будут неизбежными спутниками каждого работника, проводящего долгое время на морозе.

Эти обогреватели будут работать не только на бензине, но и на любом виде горючего. Обязательным условием их работы будет полнота окисления горючего, т. е. отсутствие каких-либо побочных продуктов окисления.

При достаточно большом количестве горючего в стране каталитические печи-обогреватели будут обогревать общественные здания и частные жилища. Каталитическими кухнями будут оборудованы общественные столовые. В этом случае возможны различные комбинации с газом, беспламенно сжигаемым в каталитических печах.

Большая потребность в каталитических обогревателях и богатые экономические возможности в отношении жидкого топлива позволяют думать, что в нашей стране, стране самых суровых морозов и самых мощных моторов, будет широко распространен беспламенный обогрев в наиболее смелых и наиболее интенсивных его формах.

Литература

1. The Chemical Formulary, Editor in Chief H. Bennett, London, 1933. («Химические формулы», издание Беннетта, Лондон, 1933).
2. Э. Мекстед. Катализ и его промышленное применение ОНТИ, 1936.
3. Митташ и Тейс. От Дэви и Деберейнера до Дикона. ОНТИ, 1934.
4. Н. Долгов. Катализ в промышленности. ОНТИ, Госхимтехиздат, 1933.
5. Г. Любарский. Гетерогенный катализ. ОНТИ, Госхимтехиздат, 1933.
6. Сборник «Новые идеи в катализе». Госхимтехиздат, 1932.
7. С. Рогинский и В. Розинг. Природа каталитической активности платины. Уч. зап. ЛГУ, №38, 1939.
8. W. Bone. Berichte d. D. Chem. Ges. 46, 5, 1913.
9. W. Bone and D. Townend. Flame and combustion in gases. 1927. (Бон и Тюненд. Пламя и горение в газах).
10. Ch. Lucke. Ind. Ing. Chem. 5, 801, 1913.
11. М. Равич. ЖФХ 14, 1358, 1940.
12. М. Б. Равич. Поверхностное горение и использование продуктов сгорания. Изд. АН СССР, 1942.
13. Акад. С. С. Наметкин. Химия нефти. ОНТИ, 1939.
14. П. Потапов. Устройство и работа авиационного двигателя. ОНТИ, 1932.
15. А. Смолин и Н. Гантман. Зимняя эксплуатация самолетов и моторов. Воениздат, 1937.
16. А. Дудоров и Н. Якобсон. Средства механизации аэропортов. Ред.-изд. отд. Аэрофлота, 1941.
17. Л. Хренов. Авианагревательные приборы и установки. ОНТИ, 1936.

18. Обзорный бюллетень зарубежного авиамоторостроения, № 2, 1942 (перевод статьи Зирса «Разжижение масла для запуска двигателей»).
 19. Главное управление Гражд. возд. флота при СНК СССР, «Механизации аэродромной службы». Ред.-изд. отд. Аэрофлота, 1939.
 20. Инструкция по аэродромному оборудованию для зимней эксплуатации самолетов. ОНТИ, Госмаштехиздат, 1933.
 21. Гражданская авиация, № 17—18, 1932.
 22. А. Антонов. Хранение автомобилей без утепленных гаражей. Гострансиздат, 1936 г.
 23. Инструкция к пользованию обогревателем «Каталит» (на немецком языке). Фирмы «Oscar Erperlein, Magdeburg-Neustadt».
 24. Инструкция к опытной партии бензиновых грелок РЕК-5. Ленгорлит, 4/III 1940.
 25. Материалы лаборатории катализа Инст. химической физики АН СССР.
 26. Патенты по различным типам химических грелок:
 - а) грелки, работающие за счет тепла гашения извести: английский XIII гр., № 495217, 1937 г.; английский 64ii—117611, 1917 г.; германский 24n2, № 458949;
 - б) железные грелки, работающие за счет окисления и гидратации железного порошка: английский 64ii № 8642, 1915 г.; бельгийский 393437; австрийский 135336; германский 24n2, № 393078, 1922 г., и 5908;
 - в) медно-алюминиевые и медно-железные грелки: английский XIII гр., № 483812, 1937 г.; германский 24n2, 488045, 1927 г.;
 - г) кристаллизационные грелки: германский 34e 903, № 583013, 1932 г.
-

О Г Л А В Л Е Н И Е

	Стр.
Предисловие	3
Введение	6
Глава I. Химические обогреватели	
Общие принципы подбора реакций для использования в обогревателях	11
Гидратационные грелки	17
Коррозионный тип грелок	18
Кристаллизационные грелки	28
Угольные грелки	29
Глава II. Катализ и каталитические процессы	
Катализаторы, их свойства и применение. Теории катализа	38
Катализ реакций горения	48
Подбор и применение катализаторов для обогревателей	59
Глава III. Каталитические обогреватели для моторов	
Некоторые сведения о моторах. Влияние низких температур на важнейшие узлы мотора	70
Сколько тепла требуется для подогрева двигателя? Классификация обогревателей	75
Различные типы моторных каталитических обогревателей. Современные каталитические обогреватели	79
Общие принципы конструирования каталитических обогревателей. Схема протекания процесса окисления в каталитическом обогревателе	95
Глава IV. Каталитические грелки	
Ручные каталитические грелки	101
Другие применения каталитических грелок	110
Глава V. Будущее беспламенного обогрева	
Литература	116

*Печатается по постановлению Редакционно-
издательского совета АН СССР № 2060*

Подписано к печати 30/V-1945 г. А-16813.
Печ. л. 7^{1/2}, уч.-изд. л. 5,75. Тираж 3000.
цена 4 руб., заказ № 134.

1-я Типография издательств Академии
Наук СССР. Ленинград, В. О., 9 Линия, 12.

ОПЕЧАТКИ

Страница	Строка	Напечатано	Должно быть
47	23 сверху	адсорбция	активированной адсорб-
104	3 снизу	органически	ции. дефицитами.