
УДК 621.357.12

ЭЛЕКТРОЛИЗЕР ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ С ФИТИЛЬНОЙ ПОДАЧЕЙ ВОДЫ ДЛЯ РАБОТЫ В НЕВЕСОМОСТИ

© 2019 г. С. П. Королёв^{1, *}, В. Н. Кулешов^{2, **}, Н. В. Кулешов²,
А. П. Ларин¹, Б. М. Лобань¹, Д. П. Прунов¹, Г. М. Степанов¹,
И. П. Терентьев¹, Е. Н. Туманин¹, А. Н. Щербаков¹

¹Ракетно-космическая корпорация “Энергия” имени С.П. Королёва (РКК “Энергия”),
Королёв, Московская область, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Национальный исследовательский университет “МЭИ”, Москва, Россия

*e-mail: post@rsce.ru

**e-mail: universe@mpei.ac.ru

Поступила в редакцию 07.03.2019 г.

После доработки 05.04.2019 г.

Принята к публикации 17.04.2019 г.

Приводятся принципиальная схема, конструкция и некоторые результаты экспериментального исследования щелочного электролизера воды, предназначенного для работы в невесомости. Особенность его схемы состоит в отсутствии насосной циркуляции электролита. Хранение и подача воды, сепарация и хранение нарабатываемых водорода и кислорода, отвод тепла производятся в одном прочном корпусе с использованием пористых элементов – фитилей. Возможность работы при низкой отрицательной температуре позволяет получать сухие электролизные газы. Изготовлена экспериментальная ячейка, проверено ее функционирование при давлениях водорода и кислорода до 10 МПа, и температуре до минус 20°С. Обсуждается применение электролизеров для снабжения газообразными кислородом и водородом ракетных двигателей и систем жизнеобеспечения пилотируемых космических аппаратов. Показана перспективность перевода пилотируемых станций на единое рабочее тело – воду.

Ключевые слова: электролизер, щелочь, вода, водород, кислород, фитиль, высокое давление, невесомость, ракетный двигатель, жизнеобеспечение

DOI: 10.1134/S0002331019020092

ВВЕДЕНИЕ

Одной из проблем полетов к планетам солнечной системы является снабжение космического корабля компонентами топлива. От начала космической эры до сегодняшнего дня весь объем топлива, необходимый для полета туда и обратно, приходится брать с Земли. При этом 96% взятого топлива тратится в первые 10 мин полета при выводе на орбиту вблизи Земли, поскольку даже лучшие носители выводят на орбиту не более 4% от стартовой массы. Поэтому следует искать способы пополнения топлива из местных ресурсов на Луне, Марсе, астероидах, спутниках планет. Традиционные виды топлива для тепловых и электрических ракетных двигателей – керосин, гептил, водород, ксенон – на этих планетах не обнаружены, но подтверждено наличие воды. Например, на Европе, спутнике Юпитера, воды больше, чем на Земле [1]. Этот факт открывает перспективу разработки космических двигателей, работающих на воде:

солнечных, ядерных, электронагревных, ионных, плазменных и электролизных. В последних производится электролиз воды и использование полученных кислорода и водорода в газовом или криогенном жидкостном ракетном двигателе. Электролиз может производиться при высоком давлении, что позволяет заполнять газовые баллоны или проводить ожижение газов без использования механических компрессоров. При этом наработка топлива из воды может производиться либо на планете, при наличии гравитации, либо на орбите, т.е. в невесомости [2].

На МКС работает щелочной электролизер воды “Электрон-ВМ”, который эффективно используется для получения кислорода в системе жизнеобеспечения (СЖО). Он потребляет 1.5 кВт и работает при атмосферном давлении [3].

В РКК “Энергия” испытан твердополимерный электролизер с давлением до 12 МПа [4]. Он также может служить прототипом установки для промышленного производства ракетного топлива на Луне и в космосе.

Однако эти установки массой каждая около 100 кг с насосной циркуляцией воды или щелочи, с отдельными блоками отделения газов, дожигания примесей, теплосъема являются довольно сложными и тяжелыми для применения на малых и микроспутниках, тем более на кубсатах.

В статье рассматривается электролизер воды упрощенной конструкции, без подвижных частей, предназначенный для малых спутников, и, например, для космического или подводного скафандра [5].

СХЕМА И КОНСТРУКЦИЯ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРА

Схема предлагаемого электролизера воды [6] приведена на рис. 1.

Он включает прочный герметичный корпус 1, покрытый изнутри слоем пористого гидрофильного материала 2. В корпусе расположены гидрофильная пористая мембрана 6, два прилегающих к ней пористых электрода — анод 5 и катод 9, две гибкие упругие герметичные перегородки 3 и 11, разделяющие внутреннее пространство на три полости: кислородную 4, водородную 10 и полость электролита 12. Полость электролита сообщается с мембраной, пористым слоем и магистралью подачи воды 13. Имеются также магистрали выдачи кислорода 7 и водорода 8.

Цикл работы электролизера начинается с подачи заданного количества дистиллированной воды в полость электролита 12 через клапан 13. Вода разбавляет оставшийся в электролизере электролит до минимальной рабочей концентрации (20–25)%.

При подаче напряжения на электроды 5 и 9 через мембрану, пропитанную электролитом, идет ток, при этом на границе между электродом 5 и мембраной выделяется кислород, а на границе между электродом 9 и мембраной — водород. Газы не могут проникать внутрь мембраны из-за сил поверхностного натяжения жидкости, поэтому они идут сквозь пористые электроды в полости кислорода и водорода соответственно.

При работе мембрана нагревается, и процесс испарения воды из электролита усиливается. Водяной пар с поверхности мембраны свободно проходит сквозь электроды в газовые полости. В этих полостях пар частично конденсируется на более холодном гидрофильном слое 2, а образовавшаяся вода впитывается в этот слой. Тепло от конденсации водяного пара передается корпусу и далее отводится от него внешними средствами аналогично механизму действия тепловой трубы. Избыточное количество воды в гидрофильном слое под действием капиллярного давления перемещается в полость 12, поскольку капиллярное давление в гидрофильном слое выше, чем давление упругости перегородок 3 и 11 на электролит.

Перегородки за счет своей упругости создают давление на электролит для постоянного принудительного замачивания мембраны. Без этого давления при работе в невесомости может возникнуть ситуация, когда жидкость в полости 12 соберется в шаровую каплю и оторвется от мембраны, а жидкость в мембране израсходуется на элек-

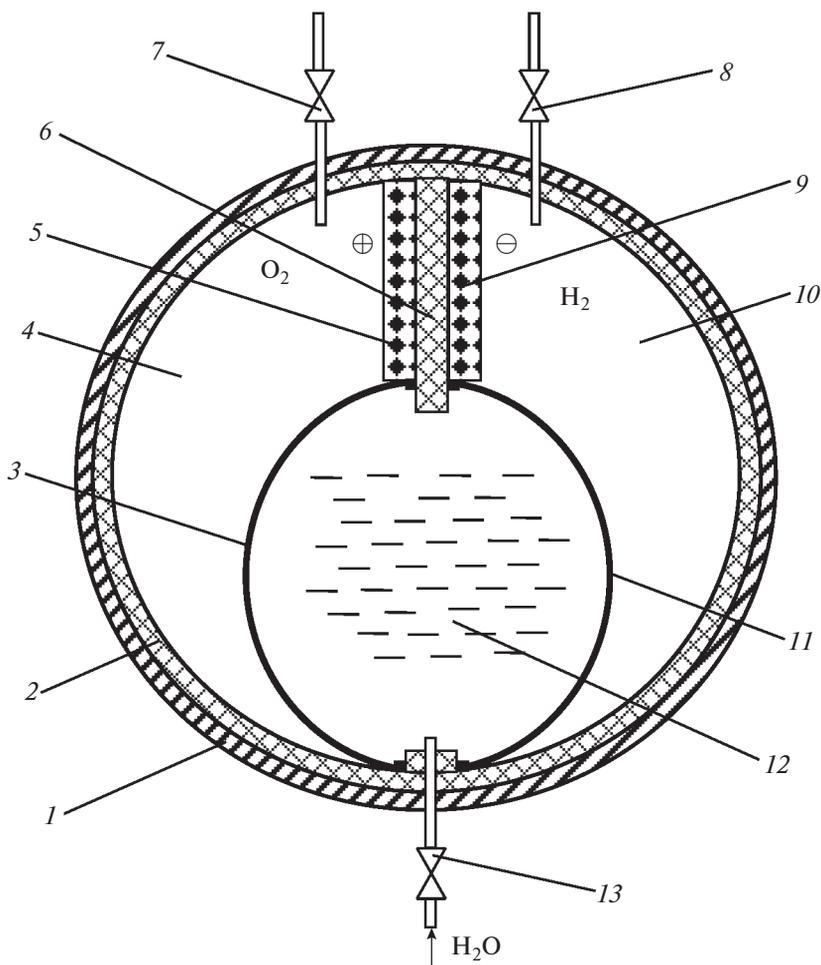


Рис. 1. Схема электролизера:

1 – герметичный корпус, 2 – слой пористого гидрофильного материала, 3 и 11 – гибкие упругие герметичные перегородки, 4 – кислородная полость, 5 – анод, 6 – гидрофильная пористая мембрана, 7 и 8 – магистрали выдачи кислорода и водорода, 9 – катод, 10 – водородная полость, 12 – полость электролита, 13 – магистраль подачи воды.

тролиз. Дополнительное давление со стороны перегородок не должно превышать капиллярного давления, чтобы не передавить электролит из мембраны и гидрофильного слоя в газовые полости.

В процессе накопления газов в полостях 4 и 10 давление в них растет. Для обеспечения приблизительно одинакового роста давлений объемы полостей кислорода и водорода конструктивно выполняются в отношении 1 : 2, в соответствии с молярностью производимых газов. Точное регулирование перепада давлений осуществляется гибкими перегородками, которые под действием нескомпенсированного перепада давлений в полостях, имеют возможность перемещаться в пределах своего свободного хода.

Если потребителю требуется выдача осушенных газов, то после окончания процесса накопления газов проводят охлаждение корпуса до температуры, близкой к темпе-

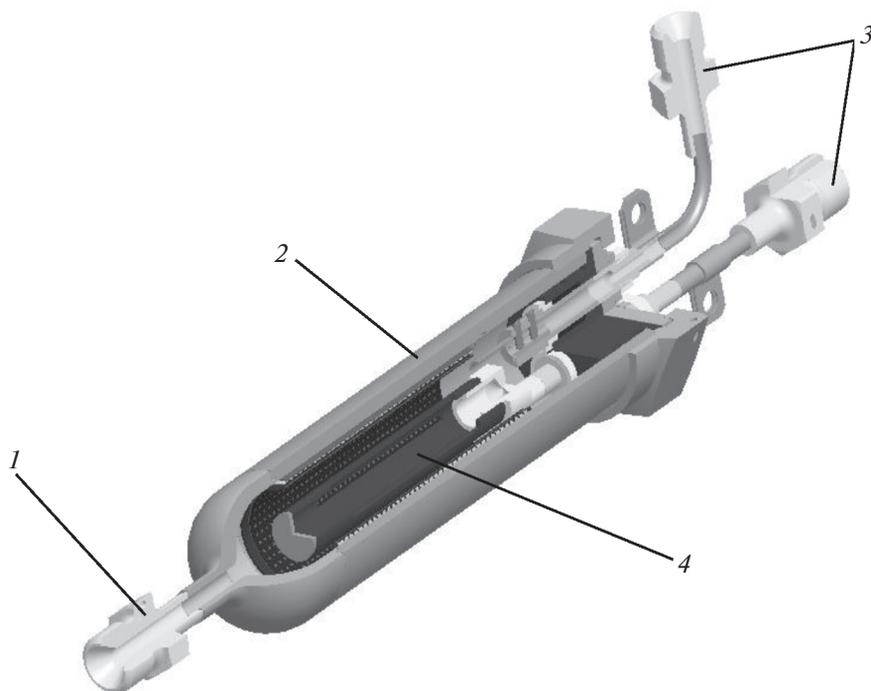


Рис. 2. Конструкция экспериментальной ячейки:

1 – штуцер подачи воды, 2 – прочный корпус, 3 – штуцеры вывода водорода и кислорода, 4 – электрохимическая группа.

ратуре плавления электролита, которая, например, для 30%–раствора КОН составляет минус 60°C. При охлаждении до этой температуры (но до начала замерзания) электролизер полностью работоспособен, хотя его электрический КПД снижается. Насыщенный водяной пар в газовых полостях конденсируется на поверхности гидрофильного слоя, впитывается в него, а затем собирается в полости электролита и используется в следующем цикле работы.

Давление насыщенного пара над электролитом примерно вдвое ниже, чем над водой. Эта особенность позволяет получить в щелочном электролизере осушенные газы с точкой росы значительно ниже минус 60°C.

Кроме описанного способа, электролизер может работать и в традиционном режиме, при постоянном давлении и температуре, с непрерывной выдачей газов потребителю.

Конструкция экспериментальной электролизной ячейки приведена на рис. 2, а внешний вид – на рис. 3.

Катод и анод выполнены цилиндрическими, расположены коаксиально и состоят из никелевых сеток, между которыми помещена полимерная мембрана. Базальтовый фитиль, выходящий из полости электролита, навит в виде спирали с внешней стороны каждого электрода. Электрохимическая группа помещена в герметичный металлический корпус.

Трубопроводы вывода газов являются также токоподводами, они изолированы от корпуса. Герметичность соединений обеспечивается поджатием фторопластовых прокладок накидными гайками. Третий трубопровод предназначен для заправки электролитом и дозаправки дистиллированной водой.

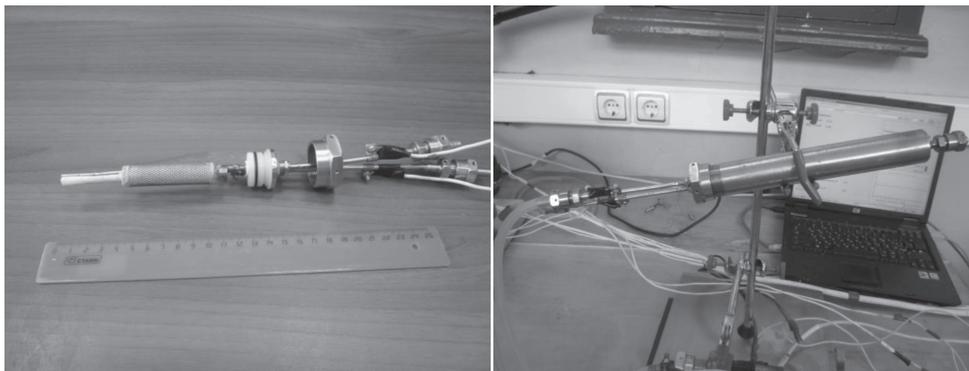


Рис. 3. Внешний вид ячейки.

ОСОБЕННОСТИ ПОРИСТЫХ СТРУКТУР В ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРАХ

Мембрана, электроды и фитили являются ключевыми элементами электролизной ячейки, именно они определяют чистоту генерируемых газов и энергопотребление.

В электролизере использована композиционная мембрана на полимерной основе для электролитического разложения [7], разработанная на кафедре химии и электрохимической энергетики ФГБОУ ВО «НИУ МЭИ».

Для изготовления мембраны полисульфон ПСФ-150-1 растворяли в диметилацетамиде и вводили гидрофильный агент – диоксид титана. Полученный формирующий раствор наносили на сетчатую армирующую подложку и погружали в воду. На этом этапе происходит инверсия фаз, то есть замена растворителя нерастворителем (водой), сопровождающийся фиксацией полимерных цепей и формированием губчатой полимерной матрицы, удерживающей частицы диоксида титана. После проведения фазовой инверсии, диафрагмы подвергали кипячению в деионизованной воде для полного вымывания растворителя (ДМАА). Характеристики мембран зависят от конечного предназначения электролизера и варьируются составом, скоростью фазовой инверсии и наличием порообразующих добавок.

В настоящей работе использовалась мембрана с массовым соотношением полимера и гидрофильного наполнителя 1 : 2. Толщина 500 мкм. Суммарная пористость мембраны, равна $0.38 \text{ см}^3/\text{см}^3$. Отмечены поры в области малых (5–100 нм), средних (150 нм–2 мкм) и больших (10–100 мкм) радиусов. Исследования проводили методом контактно-эталонной порометрии. Устойчивость мембраны к перепадам давлений в анодной и катодной камерах электролизера составляет 0.18 МПа. Удельная электропроводность – $2.72 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ [8].

На кафедре химии и электрохимической энергетики ФГБОУ ВО «НИУ МЭИ» разработан способ изготовления электродов с пористым никелевым покрытием для щелочных электролизеров воды [9].

В качестве основы электрода использована никелевая просечно-вытяжная сетка толщиной 1 мм и размером ячейки $1 \times 2 \text{ мм}$. Подложку помещали в электролит, содержащий сульфат никеля ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) – 350 г/л; хлорид никеля ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) – 60 г/л; борную кислоту (H_3BO_3) 20–30 г/л; модифицирующие добавки, и подвергали 10-ти кратному циклированию. Затем в электролит вводили мелкодисперсный никелевый порошок в количестве 10 г/л и проводили электролитическое нанесение покрытия. Сформированное пористое никелевое покрытие дополнительно модифицировали катализаторами катодных и анодных процессов.

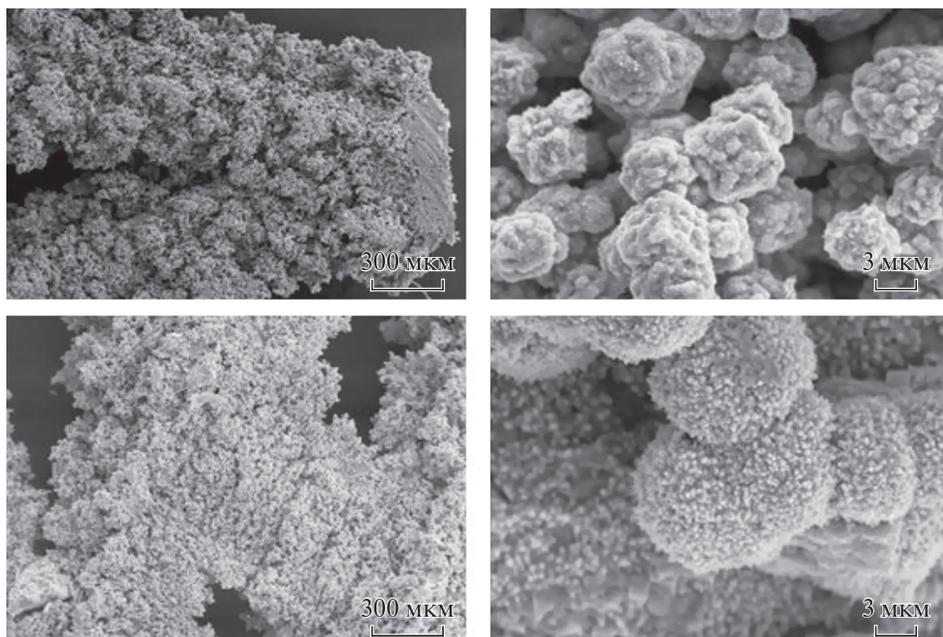


Рис. 4. Электроды с пористым никелевым покрытием, модифицированным катализаторами катодных и анодных процессов, микроскоп Jeol JSM LA-80.

Катализатор катодных процессов NiP_x проводили восстановлением из раствора хлорида никеля гипофосфитом натрия. Готовили водный раствор хлорида никеля с ацетатным буфером, состава сульфат никеля $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 30 г/дм³; ацетат натрия CH_3COONa – 10 г/дм³; уксусная кислота CH_3COOH – 10 г/дм³. В раствор помещали электрод с пористым никелевым покрытием и медленно нагревали. При 30–40°C на частицах пористого покрытия происходит медленное формирование мелкодисперсной каталитически активной структуры. Модифицирование пористого никелевого покрытия катализатором анодных процессов никель-кобальтовой шпинелью проводили прямым термическим разложением в вакууме. Для этого готовили раствор нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ – 2 г/дм³; нитрата кобальта $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ – 4 г/дм³; хлорида аммония NH_4Cl – 0.3 г/дм³ в смеси бутанола – 24 г/дм³ и изопропанола – 24 г/дм³. В полученный раствор погружали электрод с пористым никелевым покрытием на 20 мин. Никель-кобальтовую шпинель синтезировали разложением в вакууме при 250°C и последующей обработкой при 400°C на воздухе.

По сравнению с гладкими никелевыми электродами, электроды с пористым никелевым покрытием, модифицированным катализаторами катодных и анодных процессов (рис. 4), позволяют снизить перенапряжение выделения водорода на 300–500 мВ, а перенапряжение выделения кислорода на 300–350 мВ [10].

Применение базальтового волокна в качестве капиллярных фитилей затруднено ввиду его неудовлетворительной химической стойкости в концентрированных растворах щелочей. На кафедре химии и электрохимической энергетики ФГБОУ ВО «НИУ МЭИ (ТУ)» разработана методика получения композитных базальтовых волокон с защитным покрытием на основе диоксида титана и/или циркония, получаемого путем термического разложения эфиров ортотитановой и/или ортоциркониевой кислот. При этом на-

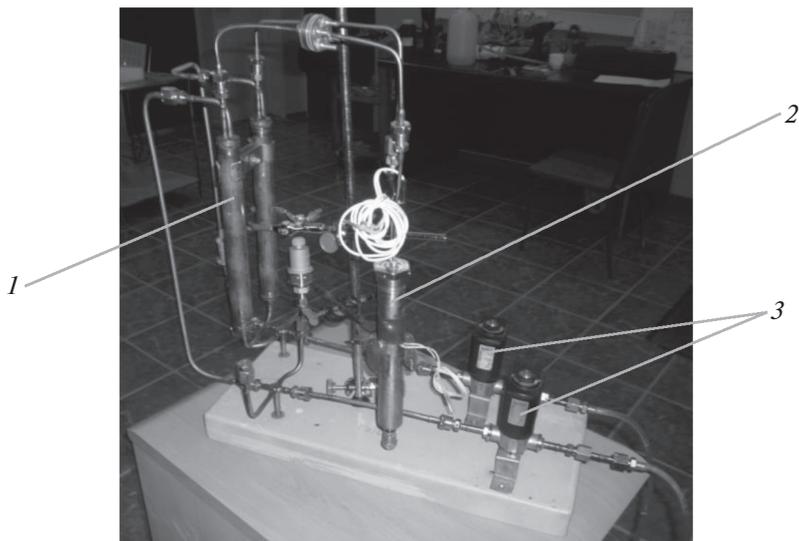


Рис. 5. Электролизная ячейка в составе экспериментальной установки

1 – регулятор перепада давлений, 2 – электролизная ячейка, 3 – электропневмоклапаны.

блюдается снижение краевого угла смачивания концентрированным раствором КОН поверхности модифицированного волокна.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

1. Электролизная ячейка, показанная на рис. 2 и 3, имеет рабочую площадь электродов 20 см^2 . Она была испытана в диапазоне внешних температур от минус 15 до плюс 26 градусов Цельсия, и в диапазоне давлений газов от атмосферного до 10 МПа. Захолаживание ячейки производилось выдерживанием ее зимой на улице, а рост давления газов – путем перекрытия газовых магистралей электроклапанами на испытательной установке, содержащей также датчики давлений и гидравлический регулятор перепада давлений газов (рис. 5).

В каждом испытании снималась вольт-амперная характеристика ячейки. Эти характеристики приведены на рис. 6 и 7.

2. Для имитации невесомости ячейка закреплялась на штативе в разных пространственных положениях, при этом заметных изменений характеристик ячейки не наблюдалось.

3. Измерялась концентрация водорода в кислороде после набора давления при выпуске газов из ячейки. Измерение производилось с помощью газоанализатора “Сигма-03 ИПК”. При наборе давления 0.5 МПа примесь водорода в кислороде составила 0.24%, при наборе давления 1.0 МПа – 0.32%.

4. Для измерения максимального капиллярного давления фитильной структуры (или допустимого перепада давлений в газовых полостях ячейки) гибкий трубопровод выхода водорода погружался в воду на разную глубину для создания противодействия, а из трубки выхода кислорода обдувался датчик газоанализатора водорода в кислороде. Показания газоанализатора начинали расти при превышении давления в полости водорода на 150 мм водяного столба.

5. Для определения стойкости фитильных структур к факторам космического полета ячейка захолаживалась в жидком азоте. После оттаивания электролита ячейка про-

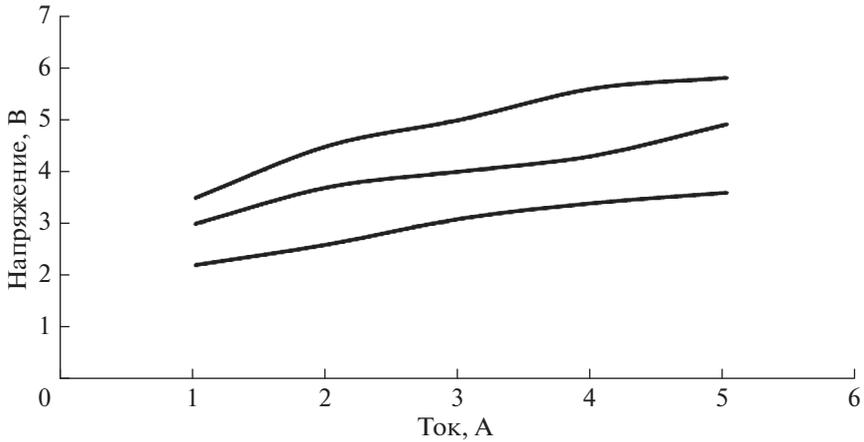


Рис. 6. Вольтамперные характеристики ячейки при атмосферном давлении и температурах: минус 15°C (верхняя кривая), минус 9°C (средняя кривая) и плюс 26°C (нижняя кривая).

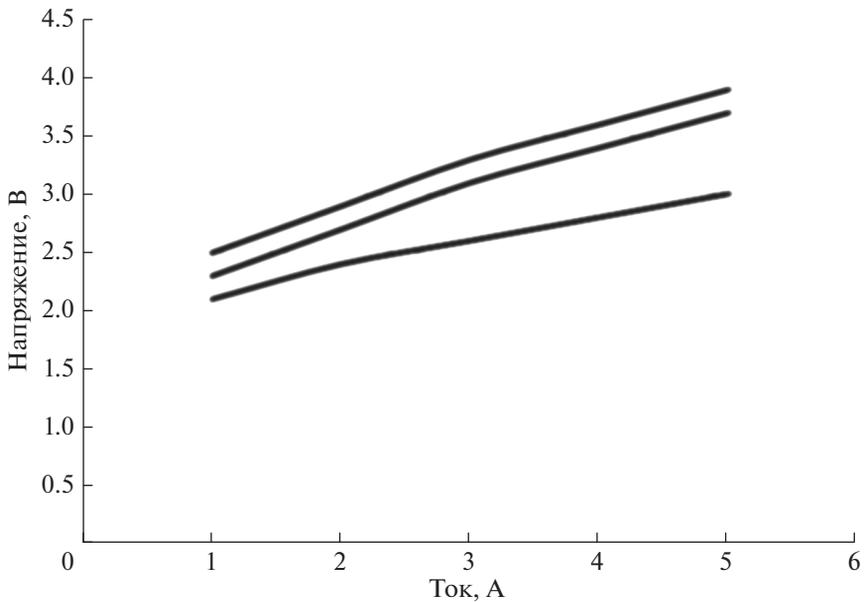


Рис. 7. Вольтамперные характеристики ячейки при температуре 20°C и давлениях 10 МПа (верхняя кривая), 6 МПа (средняя кривая) и атмосферном (нижняя кривая).

должала работать с теми же характеристиками, что и до охлаждения. Очевидно, кристаллы электролита не повреждают пластичные пористые материалы.

О ПРИМЕНЕНИИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ НА ОРБИТАЛЬНЫХ СТАНЦИЯХ

Представляет интерес вопрос о замене на пилотируемых орбитальных станциях топлива АТ + НДМГ на газообразное топливо $O_2 + H_2$, получаемое электролизом до-

ставляемой воды, с добавкой в это топливо неиспользуемых газообразных отходов систем жизнеобеспечения – углекислого газа, водорода, метана.

Электролиз воды дает кислород и водород с массовым соотношением 8 : 1, в то время как наибольшая удельная тяга кислород-водородного двигателя реализуется при соотношении 4 : 1, т.е. в системе двигательных установок (ДУ) имеет место избыток кислорода. В комплексе СЖО, наоборот, имеется избыток водорода и углекислого газа, поскольку только кислород используется для дыхания экипажа. Поэтому объединение ДУ и СЖО позволяет оптимизировать обе системы за счет совместного использования компонентов и агрегатов. Кроме того, все газообразные отходы СЖО могут утилизироваться через двигатели ДУ, повышая импульс тяги.

Расчет показал, что при отказе от использования компонентов АТ-НДМГ и переходе на единое для СЖО и ДУ рабочее тело – воду, масса доставляемых на МКС с Земли компонентов СЖО и ДУ, снижается примерно на 30%. В перспективе доставка воды на станцию может производиться с Луны, что снизит стоимость ее доставки вдвое.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Показана возможность создания простого электролизера воды высокого давления для двигателей и накопителей энергии малых спутников. Электролизер не имеет подвижных частей и работает в широком диапазоне температур.

2. Применение электролиза воды под давлением позволяет использовать запасы воды на небесных телах для получения эффективного ракетного топлива. При этом доставка воды с Луны на любую орбиту между Землей и Луной вдвое дешевле, чем доставка с Земли.

3. Представляется перспективным применение воды в качестве единого рабочего тела для ДУ и СЖО пилотируемых аппаратов. Это позволит повысить удельную тягу двигателей, исключить ядовитые компоненты топлива, а также полностью утилизировать газообразные отходы СЖО.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сайт [https://ru.wikipedia.org/wiki/Европа_\(спутник\)](https://ru.wikipedia.org/wiki/Европа_(спутник)), 2018 г.
2. Подобедов Г.Г., Смоленцев А.А., Смоляров В.А., Соколов Б.А., Туманин Е.Н., Тупицын Н.Н. Солнечная водяная двигательная энергетическая установка // Известия РАН, Энергетика. 2013. № 1. С. 57–67.
3. Гузенберг А.С., Желзняков А.Г., Романов С.Ю., Телегин А.А., Юргин А.В. Выбор комплекса жизнеобеспечения для экипажей долговременных космических станций // Космическая техника и технологии. 2015. № 1(8). С. 67–80.
4. Глухих И.Н., Зеленичиков Н.И., Морозов Ю.В., Соколов Б.А., Стуров Ф.Ф., Чернов С.В., Шишкарёва Н.И., Щербаков А.Н. Установки с электролизерами воды высокого давления для лунной базы // Известия РАН. Энергетика. 2007. № 3. С. 35–45.
5. Сайт http://knts.tsniimash.ru/ru/site/Experiment_q.aspx?idE=337, 2018 г.
6. Терентьев И.П., Туманин Е.Н., Щербаков А.Н. Патент РФ № 2647841 “Электролизер воды и способ его эксплуатации”. Патентообладатель ПАО РКК “Энергия” им. С.П. Королева. Заявка 2016133322 от 11.08.2016. Публ. 21.03.2018 г.
7. Кулешов Н.В., Кулешов В.Н., Терентьев А.А. Патент РФ № 2322460 “Способ изготовления мембраны для электролитического разложения воды”. Патентообладатель – ФГБОУ ВО “НИУ “МЭИ””. Заявка 2006143238/04 от 07.12.2006. Бюл. № 11, публ. 20.04.2008.
8. Кулешов Н.В., Кулешов В.Н., Удрис Е.Я. Патент РФ № 2534014 “Способ изготовления электродов с пористым никелевым покрытием для щелочных электролизеров воды”. Патентообладатель - ФГБОУ ВО “НИУ “МЭИ””. Заявка: 2013146255 от 17.10.2013. Бюл. № 33, публ. 27.11.2014.
9. Kuleshov N.V., Kuleshov V.N., Dovbysh S.A. “Polymeric Composite Diaphragms for Water Electrolysis with Alkaline Electrolyte” // Russian Journal of Applied Chemistry. 2016. V. 89. № 4. P. 505–509.
10. Kuleshov V.N., Kuleshov N.V., Grigoriev S.A., Udrisa E.Y., Millet P., Grigoriev A.S. Development and characterization of new nickel coatings for application in alkaline water electrolysis // International J. Hydrogen Energy. 2016. № 41(1). P. 36–45.

High Pressure Water Elektrolyzer for Ungravity Space

**S. P. Korolev^{a, #}, V. N. Kuleshov^{b, ##}, N. V. Kuleshov^b, A. P. Larin^a, B. M. Loban^a,
D. P. Prunov^a, G. M. Stepanov^a, I. P. Terentev^a, E. N. Tumanin^a, and A. N. Scherbakov^a**

^a*Korolev Rocket and space Public Corporation Energia (RSC Energia), Korolev, Moscow region, Russia*

^b*National Research University "Moscow Power Engineering Institute", Moscow, Russia*

[#]*e-mail: post@rsce.ru*

^{##}*e-mail: universe@mpei.ac.ru*

The schematic diagram, design and some results of experimental research of the alkaline water electrolyzer intended for work in weightlessness are given. The peculiarity of its scheme is the absence of pumping circulation of the electrolyte. Storage and supply of water, separation and storage of produced hydrogen and oxygen, heat removal are made in one strong case with the use of porous elements – wicks. The ability to work at low negative temperature allows to obtain dry electrolysis gases. An experimental cell was made, its functioning was tested at a pressure of hydrogen and oxygen up to 10 MPa and a temperature up to minus 20°C. The use of electrolyzers for supplying rocket engines and life support systems of manned spacecraft with gaseous oxygen and hydrogen is discussed. The prospects of transfer of manned stations to a single working body – water are shown.

Keywords: electrolyzer, alkaline, water, hydrogen, oxygen, high pressure, ungravity, jet engine, life support