火星二氧化碳及水资源利用的研究进展

郝 剑,李丹明,党文强,李居平,王仕发
(兰州空间技术物理研究所 空间环境材料行为及评价技术重点实验室,兰州 730000)

摘要:对于未来火星采样返回、载人火星探测任务而言,火星原位资源利用技术的研究具有必要性。在火星上提取并提前存储火星可用物资,可保障载人火星探测任务甚至火星殖民的需求。基于火星原位资源利用概念,对火星大气可利用的资源进行分析,分别从两大方面(二氧化碳资源和水资源利用)对国内外相关技术的发展情况进行分析,给出宇航员在火星活动和返回舱返回时,获取所需甲烷和氧气的方法。

关键词:固态氧化物;电解;逆水-气变换反应;Sabatier反应
中图分类号:V444.3 **文献标志码**:A **文章编号**:1006-7086(2018)05-0289-08
DOI:10.3969/j.issn.1006-7086.2018.05.001

Progress in In-situ Resource Utilization of Atmospheric on Mars

HAO Jian, LI Danming, DANG Wenqiang, LI Juping, WANG Shifa
(Science and Technology on Material Performance Evaluating in Space Environment Laboratory, Lanzhou Institute of Physics, Lanzhou 730000, China)

Abstract: The technology of in-situ resource utilization (ISRU) on Mars is necessary for the future long-term missions such as Mars sampling return and manned Mars exploration. The extraction and the storage of available resources on Mars will guarantee the needs of the manned Mars mission and even Mars colonization. In this paper, based on the concept of Mars in-situ resource utilization, the available resources of Mars atmosphere is analyzed and the developments of related technologies at home and abroad from two aspects (H_2O and CO_2) are interpreted. Finally, the methods of obtaining the required methane and oxygen for astronaut activity on the Mars and return to the earth are given.

Key words: solid oxide; electrolysis; reverses water-gas shift reaction; Sabatier reaction

0 引言

在太阳系主要天体中,火星的环境与地球最为相似,最有可能存在过生命或适宜生命繁衍。因此,火星在太阳系探测中占有重要的地位。而载人火星任务是21世纪深空探测的重要目标,未来不仅是载人登陆火星,而是包括火星殖民及火星地球化[1-5]。

美国、俄罗斯、欧洲在载人火星探测方面都进行过研究。早在1952年,美国火箭专家冯·布劳恩就曾提出庞大的载人登火方案构想。近些年来美国提出若干个载人火星的方案构想,如NASA的"设计参考任务"系列,罗伯特·祖步林的火星直击构想等。美国在2010年取消原定的2020载人月球任务,转而支持2030年预计执行的载人火星任务。另外民间组织如美国火星协会也广泛地分析了载人探测火星的重要问题。目前NASA最先进的方案是火星参考设计构型5.0,该方案以战神-1、战神-5和猎户座为基准,采用多次发射、多次对接的方式,设计了载人火星探测900天的方案,其中航天员在火星表面停留长达18个月,此方案的关键技术之一则是火星原位资源利用技术,通过收集火星大气并制造燃料,确保火星上升飞行器顺利升空。俄罗斯早在20世纪60年代,便制定了一系列载人火星计划,包括各种飞往火星的方案。欧空局于2004年公布了自己的火星探测计划。荷兰私人公司MarsOne更是大胆的提出了2026年前后在火星建立永久殖民地的设想,计划中每年将有4位太空人飞往火星,随后每两年都会有新移民加入。因此,对于火星探测甚至是殖民化的任务而言,火星原位资源利用具有必要性。而大气作为火星无处不在的资源[4],便成为首要考虑的研究对象。

收稿日期:2018-06-04
作者简介:郝剑(1988-),女,辽宁省大连市人,工程师,主要从事火星原位资源利用的研究。E-mail:haojianjenieciome@163.com。

1 载人火星探测人均消耗品的需求

目前，从地球到火星，有3种轨道可以选择：霍曼转移轨道、冲点航线、快速合点航线[6]。如图1所示，霍曼转移轨道需要258天，快速合点航线需要180天，冲点航线需要430天；为了减少载人探测往返过程的时间，以避免宇航员遭受更多的宇宙射线，经受更长时间的零重力环境。因此，从地球到火星的航行方案选取往返采用快速合点航行的方式，则总任务时间为910天，去除往返航行时间360天，需要在火星上停留550天。910天火星考察人均消耗品需求如表1所示，可以看出，如果所有消耗品都在出发时携带，则是4 641 kg。如果水和氧气能够利用火星资源获取，则在出发时只需携带2 013 kg。因此如果能利用火星大气资源在火星制取550天停留以及返回地球所需的水、燃料，比如甲烷和氧气等推进剂，无论是无人还是载人返回式探测都能大幅降低出发时的物资携带量。

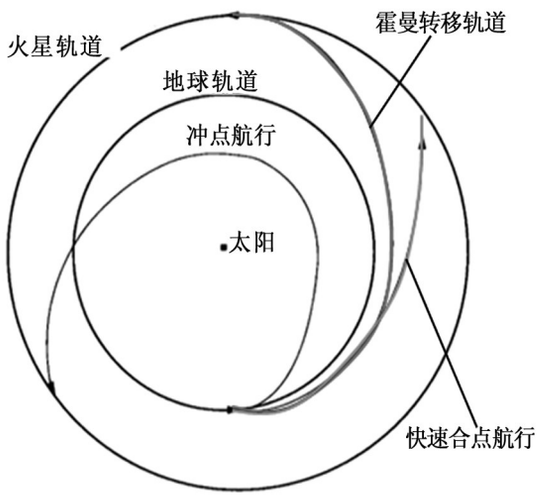


图1 前往火星的可选航线示意图

Fig. 1 The optional routes to Mars

表1 910天火星考察人均消耗品需求

Table1 The demand of per capita consumables for 910 days Mars mission

消耗品	每天的需求/kg	可循环利用的比例/%	每天的损耗/kg	180天去程需求量/kg	180天返程需求量/kg	550天火星停留需求量/kg	不利用火星氧气和水的发射需求量/kg	利用火星氧气和水的发射需求量/kg
氧气	1.0	80.0	0.2	36	36	110	182	36
干食物	0.5	0	0.5	90	90	275	455	455
完整食物	1.0	0	1.0	180	180	550	910	910
饮用水	4.0	80.0	0.8	144	144	440	728	144
洗漱	26.0	90.0	2.6	468	468	1 430	2 366	468
总计	32.5	84.3	5.1	918	918	2 805	4 641	2 013

2 火星大气原位资源分析

为了获取水、甲烷和氧气等必需品，需对火星大气资源进行详细分析。火星大气主要包括：二氧化碳95.32%、氮2.7%、氩1.6%、氧0.13%、一氧化碳0.07%、水蒸气0.03%和一氧化氮0.013%等气体。95.32%的二氧化碳可提供大部分的碳和氧，既可作为火星上获取碳元素及其化合物的原料，也可作为获取氧气的原料。然而其平均气压小于101 kPa的1%，因此必须在实际反应器中将CO_2压缩大约100倍(或更多)。为了从CO_2中分离氧气，需要还原剂，氢气是最好的选择，当氢气与CO_2反应时，产生CH_4和O_2，但是氢气在火星很少。虽然将氢气从地球输送到火星是可行的，但是十分困难，另外考虑到质量、体积和功率等因素，该方法是不切实际的。大气中含有0.03%水蒸气，如果可以利用这些H_2O，便可以提供氢和氧的来源途径。因此，需分别对二氧化碳和水资源的利用现状进行分析。

3 火星大气中二氧化碳和水资源利用技术

3.1 大气中二氧化碳资源利用

火星大气中二氧化碳资源的利用技术主要包括四种，分别为固态氧化物电解、逆水-气变换反应、Sabatier反应以及综合利用，下面逐一介绍相关方法的研究现状。

3.1.1 固态氧化物电解

固态氧化物电解的基本原理：电解质材料的氧离子导电会造成氧分离，在溶液中的晶格存在氧空位，这些空位为氧离子在电解质中的传递提供了导电场所，施加在电解质上的直流是氧传递的驱动力，如图2所示，在阴极电解质界面，氧分子分解为氧离子和两个负电荷。氧离子从空位进入空位，直至到达阳极，

转化为分子氧,然后分子氧从多孔电极扩散出去。

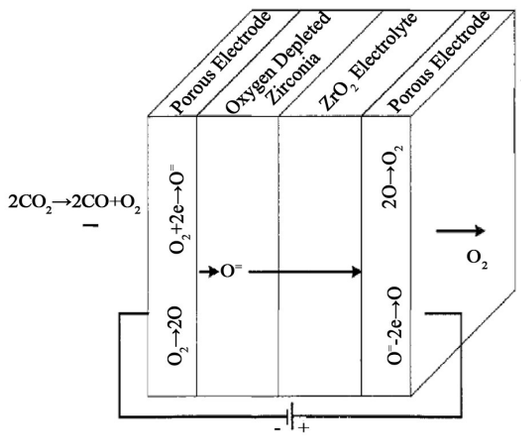


图2　固态氧化物电解原理图

Fig. 2　The schematic of solid oxide electrolysis

1995-2004年,Sridhar等[7]提出了氧气处理系统,主要基于大气中二氧化碳气体,采用固态氧化物电解法制氧,流程如图3所示。大气通过过滤器过滤掉灰尘和微粒状物质,通过压缩系统压缩到0.1 MPa,然后通过热交换和加热系统加热到1 223 K左右,之后通过电解可产生氧气和一氧化碳,对产生的氧气进行压缩、液化和贮存,产生的一氧化碳通过系统排出,二氧化碳则再次循环利用。同时重点研究了固态氧化物电解制氧部分,并研制出相应的设备,如图4(a)和(b)所示,其中(a)为tube-cell的结构;(b)为disk-cell的结构,通过实验发现,如果每天产氧气7 kg,评估系统的总质量为108 kg,所需功率为2.9 kW;如果每天产氧气2.5 kg,则评估系统的总质量为64 kg,所需功率为1.1 kW。

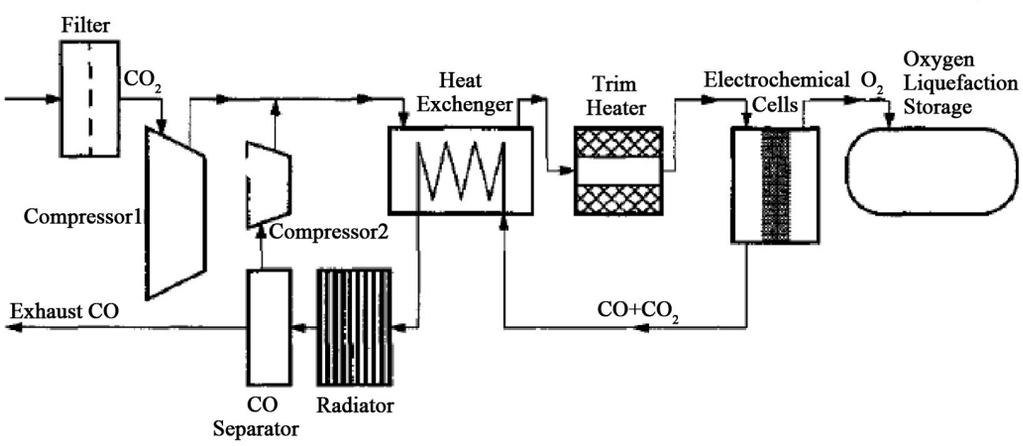


图3　固态氧化物电解流程图[7]

Fig.3　The schematic of solid oxide electrolysis[7]

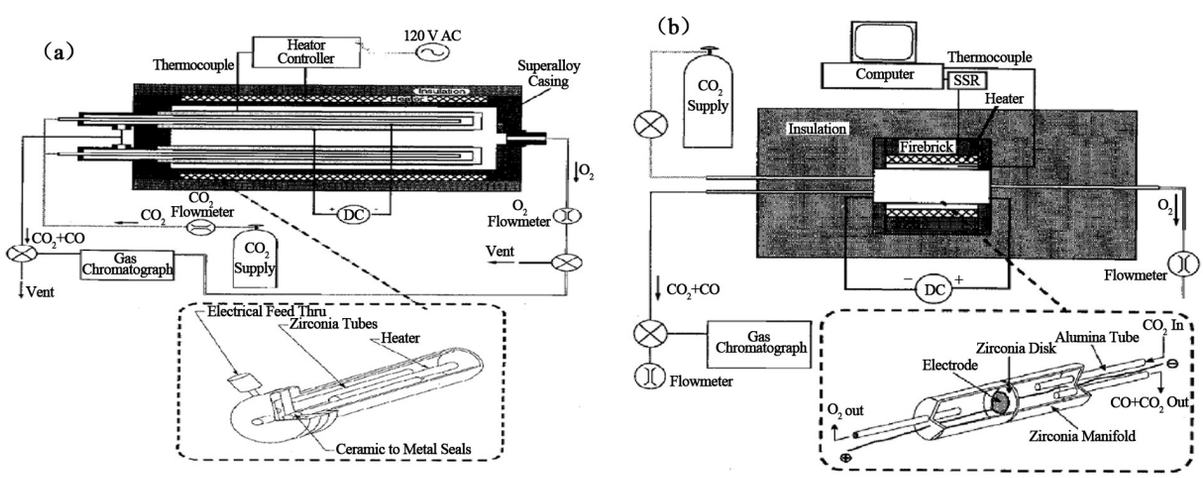


图4　Tube-cell方案和disk-cell方案设计图

Fig.4　Tube-cell plan and disk-cell design plan

2004年NASA提出了用于火星返回和载人探测任务的系统如图5所示[8],该系统结合了水电解反应。首先对二氧化碳气体进行压缩,基于固态氧化物电解法制氧气;其次,通过水电解法制氢气;最后基于前两个部分的产物制造甲烷。整个系统中的产物:甲烷用于燃料,氧气则用于生命支持。

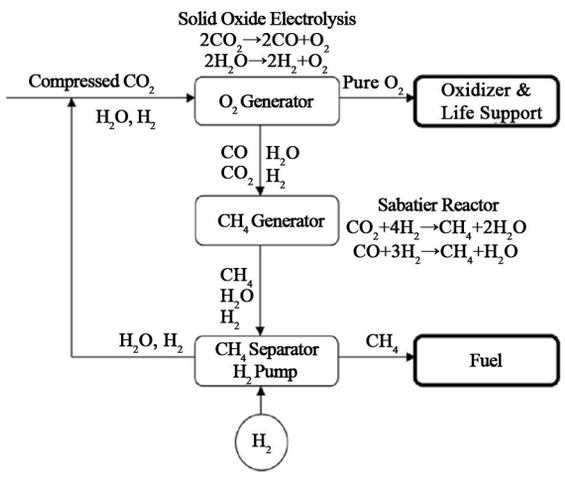


图5 NASA提出的固态氧化物电解方法流程图

Fig. 5 The schematic of solid oxide electrolysis proposed by NASA

2016年,美国Meyen等[9]提出了一种可用于NASA于2020年探测火星的氧气原位资源利用设备。该设备是一个小型的氧气产生装置,如图6所示,主要包括:二氧化碳收集和压缩系统(CAC)、固态氧化物电解系统(SOXR)、监控和控制系统(MCS)。主要聚焦SOXR系统的研究,同样基于固态氧化物电解法对二氧化碳气体进行电解制氧。

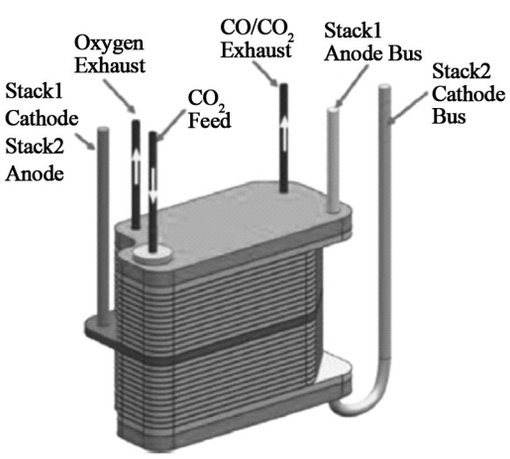


图6 固态氧化物电解设备组成图[9]

Fig. 6 The composition diagram of equipment of solid oxide electrolysis[9]

3.1.2 逆水-气(RWGS)变换反应

逆水-气(RWGS)变换反应的主要过程如式(1):

$$能量+CO_2+H_2\rightarrow H_2O+CO \quad (1)$$

1997年,Zubrin等[10]研制了RWGS反应器样机,并开展了试验研究,该过程集成了水电解反应,流程如图7所示。控制这个过程需要注意很多细节,以确保流速和热传递率的合理性。如RWGS系统仅使用来自每个二氧化碳分子的一个氧分子,并且释放出一个CO分子。因此,在相同的转化效率下,对于加压CO_2的效果将是Sabatier过程效果的两倍。这将对提供加压CO_2的压缩机提出更大的要求。

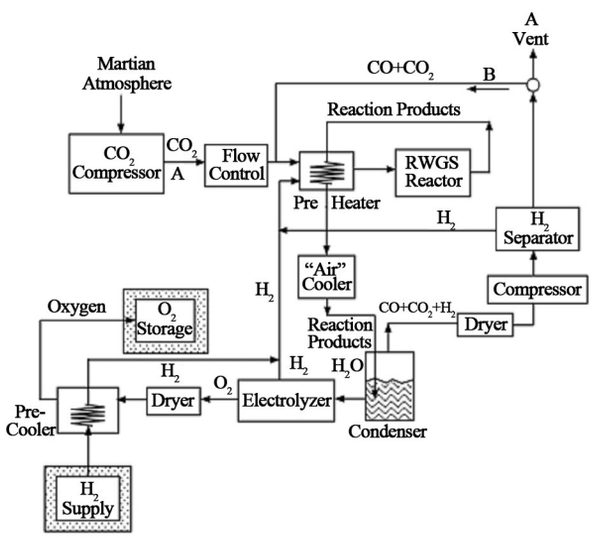


图7 RWGS反应流程图

Fig. 7 The schematic of RWGS

3.1.3 Sabatier反应

Sabatier反应的主要过程如式(2)[11-12]:

$$CO_2+4H_2\rightarrow CH_4+2H_2O+能量 \quad (2)$$

1997年,Clark等[3]将Sabatier和水电解反应集成,反应流程如图8所示。这个过程可以在更紧凑的装置中工作。其最大优点是,系统具有高转换效率、良好的能量、可靠的启动和关闭功能。该系统的设定操作为12天,每天产甲烷和氧气至少6 h,对于两种反应物,运行效率超过99%,反应器处理30 g/h的CO_2,可产生21.5 g/h的O_2和10.8 g/h的CH_4。

2004年NASA提出了类似的系统,主要用于火星返回和载人探测任务[8]。提出的系统如图9所示,通过软件模拟发现,氧气和甲烷的最佳产生比例为3.5∶1,而目前单独的Sabatier反应输出二者的比例为2∶1,无法满足要求。

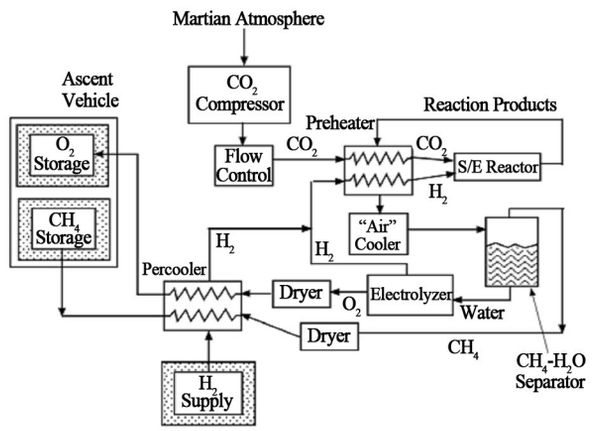


图8　Sabatier反应流程图[3]

Fig. 8　The schematic of the Sabatier[3]

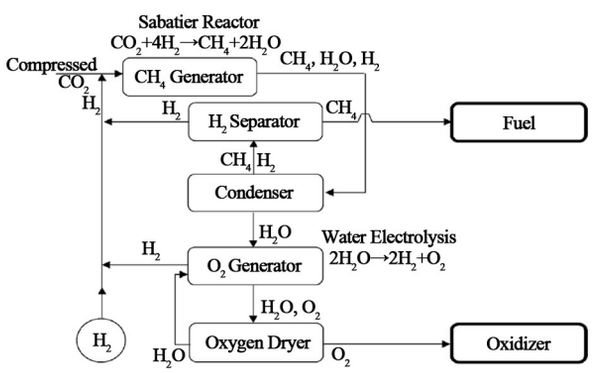


图9　NASA Sabatier反应流程图

Fig. 9　The schematic of the Sabatier proposed by NASA

3.1.4　综合利用

1997-1998年,Zubrin等[3]对RWGS反应和Sabatier反应进行验证和分析,图10给出了反应物和生成物中各种化学组分随温度的变化。将二氧化碳和氢气分别以44 mg/s和2 mg/s的流速放入反应器中,在绘图之前将二氧化碳流速除以2,以降低垂直刻度的高度。在较低的温度条件下(200~300 ℃),几乎所有的氢都用于生成甲烷和水,二氧化碳减少相应的量值,这一区域为Sabatier反应区域,此时未生成CO。相反的,在高温区域(>650 ℃),CO和H_2O是主要生成物,甲烷生成量极少,但几乎一半的CO_2和H_2未参与反应,而随生成物一起流出,这是RWGS区域。

2004年,NASA提出了用于火星返回和载人探测任务的综合利用系统[8],如图11所示,原理同上。最后生成甲烷用于燃料,氧气用于生命补给。

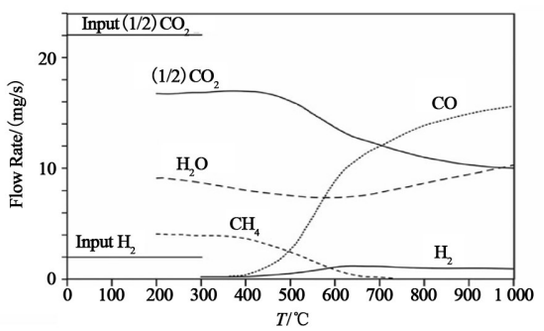


图10　反应物和生成物中各种化学组份随温度的变化曲线

Fig. 10　The variations of the chemical components in the reactants and products with temperature

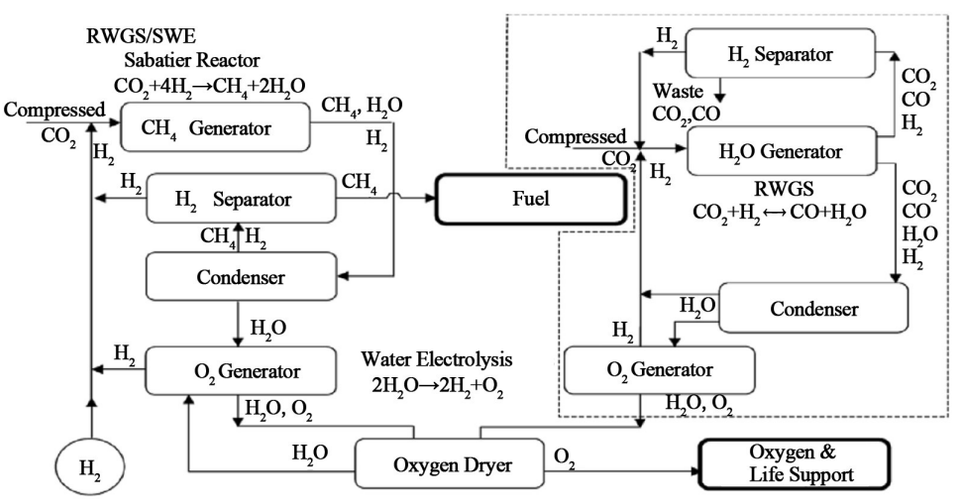


图11　NASA综合利用流程图

Fig. 11　The schematic of the comprehensive utilization proposed by NASA

2007年Pacific Northwest National Laboratory[13]实　　验室研究人员设计了用于火星原位资源利用的微

通道装置，包括Sabatier反应和RWGS反应，其设计的流程如图12所示。该研究的焦点是两个反应的催化剂。研究发现3% 的Ru/TiO_2（R/A = 60∶40）和6%的Ru/CeO_2–ZrO_2作为催化剂，两个反应的效率较高。该实验室同样做过一个实验，关于载人往返火星所需的氧气和甲烷（燃料）的概念性研究，研究结果显示二者的比率为3.8∶1的时候，为最佳的状态，优化了前面提到的3.5∶1的比例。

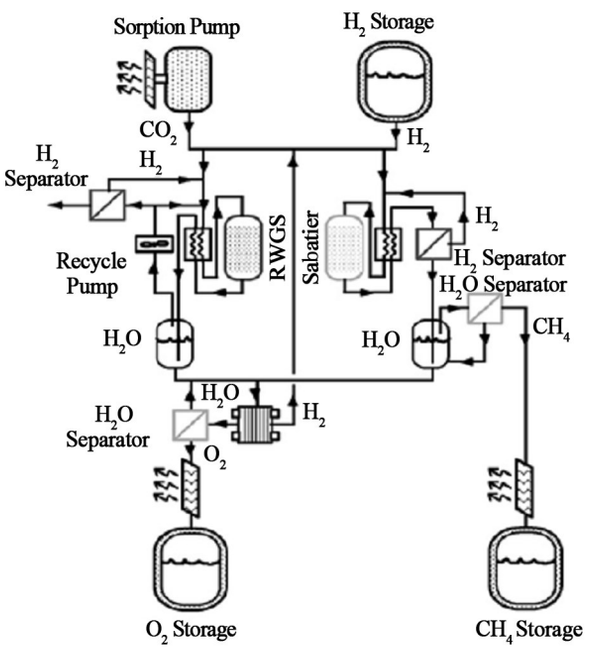


图12 用于火星原位资源利用的微通道装置综合反应流程图

Fig. 12 The schematic of the comprehensive reaction for microchannel device used for Mars in situ resourch utilization

同年，该实验室研究了微通道RWGS和Sabatier反应器[14]，如图13所示。微通道Sabatier反应由一体化冷却和反应通道组成，体积小于100 cm^3，质量为175 g，如图13（a）所示，最终在400 ℃下可实现70%～80%二氧化碳的转化率，产生0.012 5 kg/h甲烷，Sabatier过程产生的氧气和甲烷的质量比为2∶1。为了实现氧气和甲烷3.8∶1的比例，同时研究了RWGS反应，该系统包含30个微通道，如图13（b）所示，当温度为700 ℃，经过36 ms，可产生0.09 kg/h的氧气。最后对上述两个通道进行设计、集成，如图13（c）所示，集成后的设备可实现产氧气和甲烷3.8∶1的比例。

3.1.5 二氧化碳资源利用分析

如表2所列，上述四种方案均有相应的小型化设备。考虑NASA给出氧气和甲烷的3.8∶1的最佳比例，因此主要建议考虑两种：一种是固态氧化物电解+水电解；另一种是RWGS反应+Sabatier反应+水电解。前者的难点是反应温度要求较高，后者的难点是系统设计较复杂。因此，在后续的研究中可根据实际情况进行选择。

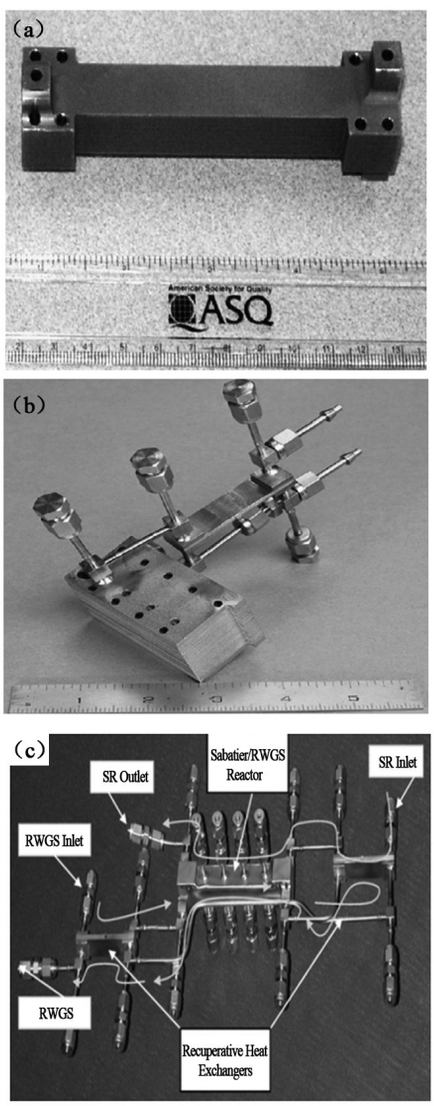


图13 微通道RWGS和Sabatier对应器设备图

Fig. 13 Microchannel RWGS and Sabatier corresponding device diagram

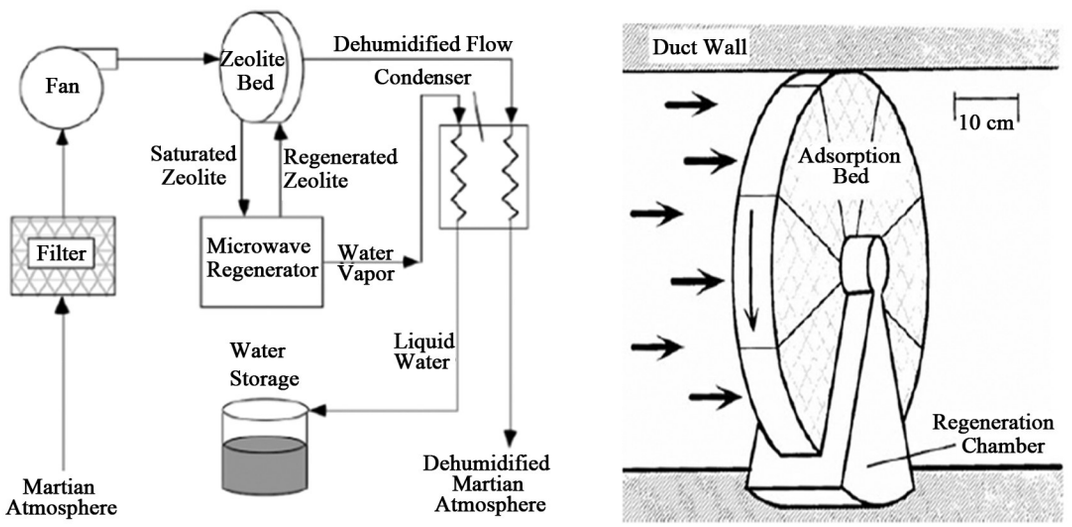
表2 火星二氧化碳资源利用

Table2 The utilization summary of carbon dioxide

原位资源	方式/内容	成果
火星大气中的CO_2	固态氧化物电解制O_2	完成设备
	逆水-气、水电解制CH_4、O_2	完成设备
	萨巴蒂尔、水电解制CH_4、O_2	完成设备
	综合利用	完成设备

3.2　大气中的水蒸气

1997年,华盛顿大学亚当·布鲁克纳教授和学生开发了一个从火星“空气”中吸收水气的概念,如图14(a)所示,该设计仅具有六个部件:过滤器、风扇、吸附床、再生单元、冷凝器和主动控制系统。沸石的设计如图(b)所示,其过程是:首先将颗粒状吸附剂装入盘形床,其被径向分成扇区,每一个扇形区用绝缘分隔器与其他部分密封,以防止横向热;其次沸石能够吸附自身质量20%的水,然后对吸附饱和的沸石进行烘烤(电阻加热或用微波实现),进而收集水。然而沸石的吸附是有限的,所以吸附-释放循环必然是间歇过程。对于火星上的水蒸气吸附,吸附剂的直径选择略大于水分子。目前,该设计主要处于理论阶段,且通过大气取水量是有限的,因此仍需研究其他的方式。



（a）大气取水流程图　　（b）沸石设计图

图14　火星大气取水设计图

Fig. 14　The schematic of extraction water resources from Mars atmosphere

4　大气原位资源利用技术分析

ISRU技术可应用于制造推进剂和维持生命的水和氧气。如果能够成功利用火星大气中的水蒸气,则可利用开采的水进行电解制备氢气和氧气:

$$2H_2O \rightarrow 2H_2+O_2 \quad (3)$$

如果能够成功提纯火星大气中的二氧化碳,则可利用固态氧化物电解法制氧气,反应如式(4):

$$CO_2 \rightarrow O_2+CO \quad (4)$$

同时,可利用萨巴蒂尔反应生成甲烷和水,该反应为放热反应,能够在镍和钌的催化下自行反应,无需提供其他能量。也可利用式(1)逆水煤气变换反应产生水和一氧化碳,该反应轻度吸热,不需要太大能量,温度要求是400 ℃,完全在萨巴蒂尔反应的温度之内,可利用萨巴蒂尔反应式(2)放出的热来保持运行,也可利用其他化学过程产生的热量。

乙烯(C_2H_4)既是一种高效的燃料,也是生产塑料制品的重要原料,产生的一氧化碳和电解水获得的氢气在铁催化剂的作用下可生成乙烯:

$$2CO+4H_2 \rightarrow C_2H_4+2H_2O+能量 \quad (5)$$

该反应过程中会释放大量的热,可为“逆水-气变换反应”提供热量。与甲烷相比,乙烯作为燃料在火星上具有四个优势:

(1)乙烯每个C上有两个H,而甲烷有4个H,因此,制造时需要一半的氢或水;

(2)乙烯的沸点比甲烷高(在101 kPa下是-104 ℃,而甲烷是-183 ℃),所以乙烯在几个大气压下不需要使用超低温冷却系统就可以液化,而甲烷不行,甲烷/氧气推进剂生产系统所需的冷藏能量高于乙烯/氧气推进剂生产系统;

(3)液化乙烯比液化甲烷的密度和燃烧值大,因此使用液化乙烯能使燃料舱更小更轻;

(4)乙烯除了作为燃料,还可以用作麻醉剂、火星种植用的水果催熟剂等。

综上所述,大气中二氧化碳的含量较高,但是水的含量有限,如果能通过土壤、冰盖等方式获取更多的水[15-16],那么只要提供电力就可以源源不断

的制造氧气、甲烷、乙烯等燃料。对于面向地火往返的火星探测任务来说，只要能够在火星上实现上述反应就可以为返回火箭的燃料罐装满来自火星的甲烷和氧气，同时能为宇航员至少为期550天的火星活动和180天的返回舱生活提供呼吸所需的氧气。

5 结论

50余年的火星探测帮助研究者逐步加深对火星的认知，有望在未来开展火星探测时，利用原位资源利用技术，将火星物质资源转化为任务所需的消耗品，大幅降低对地球的依赖，从而降低火星探测成本。通过对国外火星大气中的二氧化碳和水资源利用技术进行分析，得到如下结论：

（1）大气中二氧化碳资源利用。考虑NASA给出氧气和甲烷的3.8∶1的最佳比例，主要建议考虑两种利用方式：一种是固态氧化物电解+水电解；另一种是RWGS反应+Sabatier反应+水电解；

（2）大气中的水资源利用。由于含水量较低，不足以支撑所有的水资源利用，建议采取土壤或冰盖等取水方式。

该研究在未来火星采样返回甚至更远的载人火星探测活动中具有非常多的应用潜力。如载人地火往返、生保物资补给、燃料运输与利用、能源供应和有人基地建造、运行和维护等方面。

参考文献：

[1] 郭继峰，崔乃刚，程兴. 空间后勤技术发展综述[J]. 宇航学报，2009，30(5)：1745-1747.

[2] 柯于俊，陈学康，王兰喜，等. 基于气动加热原理的火星大气密度传感器可行性研究[J]. 真空与低温，2012，18(3)：171-175.

[3] Crawford I. Human missions to mars：enabling technologies for exploring the red planet[J]. Eos Transactions American Geophysical Union，2008，89(36)：334-334.

[4] Rapp D. Use of extraterrestrial resources for human space missions to moon or mars[M]. Springer，2013.

[5] Moses R W，Bushnell D M. Frontier in-situ resource utilization for enabling sustained human presence on mars[M]. Langley Research Cente，2016.

[6] 朱毅麟. 载人火星航行方案初探[C]//中国空间科学学会空间探测专业委员会第十四次学术会议论文集，2001：72-82.

[7] Sridhar K R. Mars sample return mission with in-situ resource utilization[J]. Journal of Propulsion & Power，2015，11(6)：1356-1362.

[8] Sridhar K，Iacomini C，Finn J. Combined H_2O/CO_2 solid oxide electrolysis for mars in situ resource utilization[J]. Journal of Propulsion & Power，2004，20(5)：892-901.

[9] Hoffman J A，Rapp D，Hecht M. The mars oxygen ISRU experiment（MOXIE）on the Mars 2020 rover[C]//AIAA SPACE 2015 Conference and Exposition，2016：82-87.

[10] Zubrin R，Clapp M，Meyer T，et al. New approaches for Mars in-situ resource utilization based on the reverse water gas shift[C]// Aerospace Sciences Meeting and Exhibit，2013：497-504.

[11] 艾尚坤，周定，孙金镖，等. Sabatier反应低温催化剂研究[J]. 航天医学与医学工程，1999，13(4)：277-280.

[12] Spina L，Lee M C. Comparison of CO_2 reduction process-Bosch and Sabatier[R]. SAE 851343，1986：262-271.

[13] Hu J，Brooks K P，Holladay J D，et al. Catalyst development for microchannel reactors for martian in situ propellant production[J]. Catalysis today，2007，125(1/2)：103-110.

[14] Holladay J D，Brooks K P，Wegeng R，et al. Microreactor development for Martian in situ propellant production[J]. Catalysis today，2007，120(1)：35-44.

[15] Do S，Owens A，Ho K，et al. An independent assessment of the technical feasibility of the Mars One mission plan - Updated analysis[J]. Acta Astronautica，2016，120：192-228.

[16] Powell J，Maise G，Powell J，et al. ALPH：A low risk，cost effective approach for establishing manned bases and colonies on mars[C]// Space，2005：1-16.