一种应用于臭氧分解的新型复合催化剂研究

温得伟 / 山西省忻州市第一中学
指导教师　刘海龙　任光明　陈汉明

◉ 课题的确定

随着人类活动的加剧，地球表面的臭氧（即 O_3）层出现了严重的空洞。我查找相关资料后发现，O_3 不但存在于大气的平流层中，而且也存在于我们的生活中。如我们常用的打印机、复印机等办公设备，由于静电电压非常高，会产生大量的 O_3。O_3 对人类有其有利的一面，但在近地面处也能对人体产生危害。我想到在妈妈的办公室中有几台打印机和复印机，我在里面等妈妈时，有时能闻到一种怪怪的味道，而且妈妈经常说自己疲乏、头晕，原来这都是 O_3 所致。事不宜迟，为了妈妈的健康，我决定继续探究，考虑有没有一种办法解决这些办公设备中 O_3 排放问题。

O_3 分解的主要方法有稀释法、洗涤法（药液吸收法）、热分解法、电磁波辐射分解法、活性炭吸附法、催化分解法等。通过分析，这些方法各有优缺点，那么针对室内 O_3 污染现状，有没有一种更好的分解 O_3 的方法呢？我的设想是在产生 O_3 的电器排风口处加装一个由风扇和吸附剂组成的分解装置，以达到吸附分解 O_3 的作用。

实现这一构想，必须要解决吸附剂或者催化剂的问题，通过一种有效的催化剂对 O_3 进行吸附和分解。我决定选择人们最常用的活性炭作为催化剂进行实验。

◉ 研究内容

➲ 研究思路

O_3 分子是由 3 个氧原子形成的一种特殊的氧的同素异形体，自身不稳定。O_3 的分解速度随着温度的升高而加快，温度超过 100℃时，分解非常剧烈；达到 270℃时，可立即转化为氧气（O_2）。活性炭是最常用的吸附剂，虽然有强烈吸附、催化分解能力，但研究表明其有效性和寿命难以保证，同时活性炭还会产生多种副产物。适宜的催化剂应该是一种既有极强的吸附能力、能够富集 O_3，又有强烈的催化分解 O_3 的能力，而且自身稳定的物质。根据这样的原则，可以选用沸石等吸附能力较强且对 O_3 稳定的材料作为催化剂。对沸石做适当改性，使它对 O_3 有较强的吸附、分解能力，应该可以成为比较理想的分解 O_3 的催化剂。

如果在催化剂中选择一种比热容小、升温快的材料，应该能更好地发挥催化分解和热致分解 O_3 的作用。通过查阅物质的比热容表得知，石英砂的比热容大约 0.8kJ/kg℃，升温相对较快。且石英砂的主要成分是 SiO_2，与 O_3 不发生反应，性质稳定。只是石英砂的比表面积小，不适于作为吸附剂。为此，对石英砂进行了铁离子碱化改性，试图提高其对 O_3 的选择性吸附分解能力。将其与改性沸石共同使用形成复合催化剂，既能发挥石英砂升温快，提高热致分解 O_3 的作用，又能发挥改性沸石吸附分解的作用。

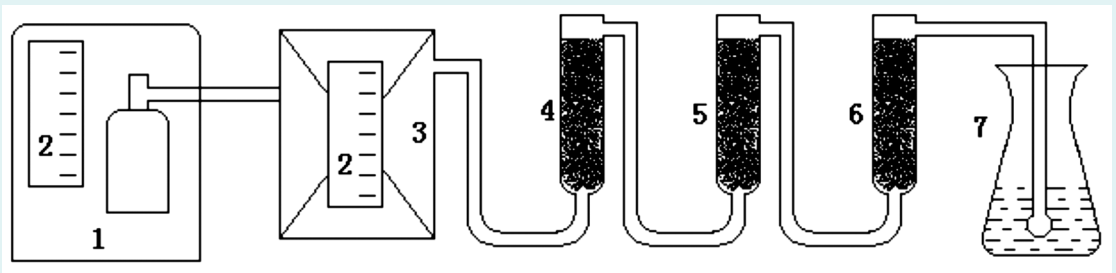
➲ 常用催化剂分解臭氧的分析

◈ 实验材料与仪器

臭氧发生器，气源为氧气源；红外测温仪；离子色谱 Metrohm 820IC；元素分析仪 Vario EL III；分解柱；粒状煤质活性炭（密度 0.45 ~ 0.55 $g \cdot cm^{-3}$，比表面积 897 $m^2 \cdot g^{-1}$，微孔容积 0.43 $cm^3 \cdot g^{-1}$，粒径约 2.0 ~ 2.5mm，孔隙率 42%，灰分 5% ~ 18%）；试剂级人造颗粒沸石（密度 1.9 ~ 2.3 $g \cdot cm^{-3}$）；石英砂（粒度 0.8 ~ 1.2mm，孔隙率 0.41）；氢氧化钠、氯化铁等试剂均为分析纯。

◈ 实验方法

催化分解 O_3 的方法是 3 级分解柱串联，各分解柱之间用可拆解的硅胶管连接，并设置阀门、流量器、尾气吸收装置等。分解测试装置连接示如图 1 所示。3 级分解柱均采用玻璃管，可插接，便于观察研究各级分解柱中催化剂对 O_3 分解效果及相关特征，如 CO_2 等气体在尾气中的释放及催化剂发热现象



（1）制氧机　（2）流量控制器　（3）O_3 发生器　（4）一级分解柱　（5）二级分解柱　（6）三级分解柱　（7）NaOH 吸收液

图 1　催化实验装置简图

等。

O_3 发生器选用可利用氧气源作为气源的发生器。其中，作为气源的氧气流量为 1.4 ~ 1.6 $L \cdot min^{-1}$，O_3 含量为 7.8 ~ 9.8 $mg \cdot min^{-1}$；流量由流量计控制，实验中保持相对稳定。在分解实验开始后，O_3 产生量的确定方法为每 15min 将 O_3 用 KI 溶液吸收后，用碘量法测定，计算后取其平均值，作为实验过程中 O_3 的发生量（连续分解实验中，仅测试开始和结束时的 O_3 发生量，并取其平均值作为实验过程中 O_3 的发生量）。经催化分解后的尾气通入装有 KI 溶液的吸收瓶，利用 KI 溶液吸收、检测，加入淀粉后如无颜色变化，则表明 O_3 分解效率达到 100%；否则用碘量法测定吸收液中的 O_3 含量。

温度变化测定按照分解测试流程，将第 1 支分解处理柱沿气流方向从开始接触催化剂时起，每隔 1.5cm 标注 1 点作为测温位点，共取 5 个位点如图 2，依次定位为位点 1—位点 5，按照一定时间间隔用红外测温仪测温，连续运行、测定 60min 或更长时间。测温时，要求红外测温仪距离位点 2cm，在位点垂直上方测定。

CO_2 产生量用 TOC 分析仪测定，并对照其中 TC 和 IC 的差别，确定吸收液中是否存在其他形式的可被吸收的含碳物质。

实验结束后，再将填充了催化剂的分解处理柱在 110℃ 温度下烘干 1h，称重，计算得到活性炭损失量。

离子色谱分析时，以 0.01$mol \cdot L^{-1}$ 的 NaOH 为吸收液，吸收不同分解时间段的尾气。用离子色谱测定其中阴离子含量。

含铁量采用重铬酸钾法测定。分别称取 3g 涂铁样品，用盐酸溶液加热溶解铁，加氯化亚锡将 3 价铁还原为 2 价铁，再加入氯化汞溶液除去过量的氯化亚锡，以二苯胺磺酸钠为指示剂，用重铬酸钾标准溶液滴定。

➲ 催化剂的重新选择与设计

◈ 催化剂的选择。

适宜的催化剂应该是一种既有强吸附能力，能够富集 O_3，又能强烈催化分解 O_3，自身又比较稳定稳定即不发生损耗的物质。

沸石是比较常用的吸附材料，其中既有氧化铝也有氧化硅等成分，且稳定、颗粒度适中，只是对 O_3 的分解率较低。我选取沸石对 O_3 进行吸附降解实验，用 KI 吸收液检测尾气中剩余 O_3 量，系统连续运行 5h，O_3 分解效率为 44% ~ 54%。

◈ 沸石的改性。

从文献中得知，吸附剂可以改性，对沸石做适当改性，可能提高其分解效果。如果这样，它就可以成为较合适的 O_3 分解的催化剂。

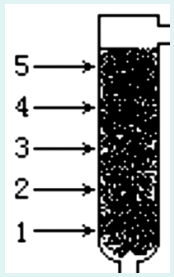


图 2　位点图

将浓度为 1.2 $mol \cdot L^{-1}$ 的铁盐溶液匀速搅拌，搅拌过程中加入浓度为 0.1 $mol \cdot L^{-1}$ 的 NaOH 溶液，令溶液 pH 值达到 2.0 左右，此时形成铁氧化物的纳米晶体，并稳定分布于胶体体系中。

将沸石以固液质量比 1 : 3 投入 pH 值为 5 左右的稀 HNO_3 溶液中，匀速振荡 30min 后，缓慢加入含铁溶胶，沸石和含铁溶胶的体积比为 1 : 1，保持振荡 1h，离心分离后取出沸石。

用纯水清洗至少 3 次后的沸石经过离心分离，并经 110℃ 烘箱干燥后，于 400℃ 马弗炉中焙烧 2h，制得改性沸石。测得其含铁量为 1.31%。

◉ 研究结论

本项目提出了以提高催化剂对 O_3 吸附性能、催化分解、热致分解为主要控制环节，以催化剂的设计、催化剂改



图 3　应用设想

性、催化剂组合和效果验证等为主要内容，研究了含 O_3 气体的控制方法及实际应用装置的设计。

◈ 证明了常用催化剂的分解机理。分解机理分为 3 部分：①活性炭催化 O_3 分解为 O_2，活性炭在其中发挥催化剂的作用；②活性炭与 O_3 反应，破坏了活性炭表面结构，实质是活性炭在臭氧气氛中缓慢燃烧；③ O_3 以上述 2 种机理分解形成 O_2、CO_2 及副产物时释放的热量导致分解区域温度升高，进一步促进 O_3 分解。

◈ O_3 可被活性炭快速完全分解，并导致体系升温。在一定条件下，放热导致的温度变化呈现一定的时空分布，分解越剧烈的时空位点附近，温度变化也越显著。可以通过此规律研究催化剂的效能和安全性、稳定性等，还可以用于分解处理器的设计。

◈ 以石英砂、沸石等为原料研制催化剂，并对原料进行改性。利用强化吸附分解和 O_3 分解热效应，以热导催化剂、辅助巩固催化剂形成复合催化剂，对气体中的 O_3 实现有效控制。

◈ 复合催化剂安全性好，自身不消耗，使用寿命长，分解产物为氧气，不产生有害物质。

⦿ 课题的进一步研究设想

本课题重点利用改性后的沸石和石英砂形成复合催化剂，既发挥了石英砂升温快，提高热致分解 O_3 的作用，又能发挥改性沸石吸附分解作用。实验证明，这种复合催化剂安全性好，自身不消耗，使用寿命长，不产生有害物质。

本项目进一步研究的重点为：

◈ 继续选择不同的金属改性剂，如其他铜、铝等金属盐，期望得到更加稳定、分解 O_3 效率更高的催化剂。

◈ 进一步深入对改性沸石和改性石英砂等分解剂的研究，探索更安全、高效、稳定的臭氧分解方法，努力摸索本项目成果的实际应用途径。

◈ 把本研究成果做成一个网站或微博，大力宣传工业和室内产生的 O_3 对环境的污染和对人体的危害，以引起人们的高度关注，并在校园中宣传相关知识。

⦿ 课题成果的应用前景

本项目研究成果，能够为打印机、复印机等产生 O_3 的设备，配置具有稳定且高效的催化剂的吸附分解装置。

我的设想如下（以常用的复印机为例）：

在复印机感光鼓工作区域的外部排风口加装 1 个 O_3 过滤装置，在过滤装置中部安装 1 个嵌入式分解槽，内置由改性石英砂、沸石等为原料的复合催化剂。在出风口用 1 个风扇向外排风抽气，以使内部空气更快通过。当含有 O_3 的气体进入吸附装置时，就会被过滤装置中的复合催化剂吸附富集并分解催化，从而降低机器排出的气体中的 O_3 含量，减少 O_3 对室内环境的污染，降低其对人体的危害（见图 3）。

该项目获得第 27 届全国青少年科技创新大赛创新成果竞赛项目中学组环境科学一等奖。

专家评语

本项目初步结果应用取得明显效果，实验设计具有创新和实用性。项目展示过程思路清晰，很好地展现了成果要点。 ■