廢(污)水處理類

可循環式催化氧化型活性碳降解水溶液中 二甲基乙醯胺之研究

賴怡芬*、莊湘盈**、蔡明瀚**、周珊珊***、黃志彬****

摘 要

二甲基乙醯胺 (N,N-Dimethylacetamide, DMAC) 常用於半導體業與化工石化業等產業,然而 DMAC 的高穩定性使其難以自行降解,且已被證實對人體具有神經及生殖毒性,目前既有處理技術無法有效降解大量且高濃度之 DMAC 製程廢水,其產物最終多轉為氨氮及硝酸鹽氮。在氨氮及硝酸鹽氮管制日益嚴格之下,尋找有效處理含氮廢水之新型技術刻不容緩。因此,本研究將以可循環式催化氧化型活性碳 (catalytic oxidative activated carbon, COAC) 進行 DMAC 催化氧化降解試驗,評估在不同操作條件下的去除效果,同時與傳統活性碳 (AC) 比較多批次循環的去除差異,並探討降解過程中所生成的中間產物變化及機制。

研究結果顯示,在添加量 10g 及初始 pH7 的操作條件下,DMAC 去除率可達到 98% 以上;接著將 COAC+O₃ 及 AC+O₃ 進行 6 個連續批次試驗,COAC+O₃ 平均去除率為 98%,且在第六批次去除率仍有 96.3%,而 AC+O₃ 平均去除率為 57.2%,在第六批次去除率僅剩 1.19%,顯示 COAC 在多批次循環下,表面披覆多金屬有助於降解 DMAC,相較於傳統 AC 具有更高的去除效益。為釐清降解過程中的機制變化,進行自由基清除及表面披覆不同金屬比較試驗,在添加自由基清除劑濃度 100 mM 條件下,COAC+O₃ 及 AC+O₃ 對 DMAC 去除率分別為 50% 及 53%,以此推測 COAC 表面金屬會促使更多氫氧自由基產生,並參與 DMAC 的降解過程;COAC 所披覆的三金屬具有協同催化氧化效果,在第六批次仍保有 96.3% 的去除率,然而以 AC 披覆單一或

52 可循環式催化氧化型活性碳降解水溶液中二甲基乙醯胺之研究

雙金屬其去除率均小於 40%,不具有可循環再生之效果。最後,以最佳條件進行 15 批次連續降解 DMAC 試驗,平均去除率為 89.8%,且在多批次降解後對於硝酸鹽氮、 氨氮、有機氮及氮氣選擇性分別為 0.41%、0.93%、9.74%、88.9%,證實 COAC 具有 高氮氣轉換效率,同時中間產物分析結果也顯示轉變之含氮產物量少,可達到礦化效 果。綜述以上結果,可得出 COAC 是具有前景的材料,其降解含氮有機物後所生成之 有機氮、氨氮及硝酸鹽氮的濃度遠小於目前常見處理技術,面對未來日趨嚴格的排放 標準,COAC 催化臭氧化技術應用於處理含氮廢水具有相當大的優勢與潛力。

【關鍵字】催化臭氧化、活性碳、二甲基乙醯胺、氮氣選擇性

碩士 博士候選人 執行長 終身講座教授

^{*} 國立陽明交通大學 環境工程研究所

^{**} 國立陽明交通大學 環境工程研究所

^{***} 國立陽明交通大學 環境科技及智慧系統研究中心

^{****} 國立陽明交通大學 環境工程研究所

一、前言

隨著全球科技業、化工石化業,甚至生產人造纖維製造等技術突破與需求日漸增 長下,人類所使用的新興化學品更換快速且多元多變,為因應這些產業所排放出來的 廢水,以現有處理技術來看效果有限且進步緩慢,因此發展處理含有新興污染物廢水 之技術,是目前首要積極研發並突破的方向。

二甲基乙醯胺 (N, N-dimethylacetamide, DMAC) 為一種高極性含氮化合物,因高沸點、熱穩定性、不易水解等特性,廣泛應用於許多產業別,如半導體產業、光電、石化、製藥造等製程及原料使用。然而 DMAC 屬於 CMR 第一級物質 (substance of carcinogenic, mutagenic or toxic for reproduction),亦即對人體具有致癌性、生殖細胞致突變性或生殖毒性物質,因此處理含 DMAC 之廢水具有刻不容緩的急迫性。在2015年所發布的水污染防治法14條之1,針對指定事業排放水量達10,000 CMD業別,已將 DMAC 列為應揭露化學物質,並從2021年1月1日開始管制,排放標準為0.1 mg/L。

DMAC 常見處理方式主要為生物處理、接著為化學處理及物理處理,然而目前技術仍面臨許多限制,如 DMAC 經處理後容易降解成氨氮、硝酸鹽氮及其他有機氮物質等產物,再加上台灣近年針對氨氮與硝酸鹽氮管制日益加嚴,因此發展一有效處理DMAC 並減少氨氮、硝酸鹽氮含量之技術為首要目標。本研究以新型技術 - 可循環式催化氧化型活性碳 (catalytic oxidative activated carbon, COAC),透過催化臭氧化方式處理 DMAC,預期有效去除 DMAC 以外,同時可生成少量氨氮、硝酸鹽氮及其他有機氮產物,提供未來處理相同類型的有機氮廢水一新型且有效之參考技術。

二、研究方法

2.1 可循環式催化氧化活性碳 (catalytic oxidative activated carbon, COAC)

COAC 係以具有高比表面積之活性碳為基底,於製備過程中使用界面活性劑作為特殊配方,披覆多金屬氧化物(Ru-A-M)於表面,所形成複合薄膜化金屬氧化物的

活性碳材料(圖1)。其中,Ru 披覆量約為0.01%,因Ru 具有多種氧化態,價數在不同氧化條件可從+3~+8,使得此材料兼具良好活性碳吸附及催化氧化還原特性,Ru(III)-Ru(VII)的氧化電位高達6.20V,明顯較氫氧自由基(2.80V)及臭氧(2.07V)高,顯示其具有較傳統高級氧化程序更佳的氧化能力,並可整合臭氧進行同步吸附氧化和活化再生。

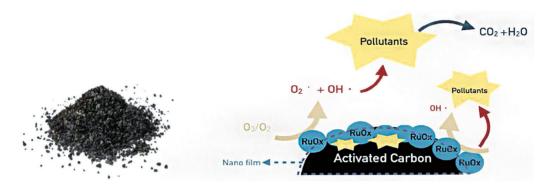


圖 1 可循環式催化氧化型活性碳處理技術

2.2 COAC 降解 DMAC 試驗及可能機制探討

本研究所有批次 DMAC 降解試驗皆在 500 mL 進三口瓶中進行,臭氧則是以純氧透過臭氧製造機產生,進樣流率為 3.5 g/hr。在各個批次試驗中,固定取 250 mL 已知濃度的 DMAC 自配廢水(濃度為 1,810 mg/L)至 500 mL 進三口瓶中,同時加入所需的材料劑量,進行 120 分鐘的降解試驗,期間溫度均控制在 23 \pm 1°C,在試驗結束後用針筒抽取水樣並以 0.45 μ m 濾膜過濾後進行水質分析。

首先探討材料添加量及溶液初始 pH 對 DMAC 降解效率的影響,在不同材料添加量試驗中,pH 固定為 7 的情況下,調整不同添加量為 5、10、20、40 克;而在不同初始 pH 試驗中,則固定材料添加量為 40 克,調整不同初始 pH 為 5、7、9、11,以此找出最佳操作參數條件。接著,在最佳添加量及初始 pH 下,比較 COAC 與活性碳各自搭配臭氧於多批次的 DMAC 去除差異,同時進行其他對照組試驗,分別為 O₃、AC、AC+O₃、COAC、COAC+O₃,用以釐清吸附及氧化各自對於 DMAC 的去除貢獻。最後,透過自由基清除劑試驗(0-100 mM)及不同活性金屬排列組合(M, M&A, Ru),釐清 COAC 在臭氧過程中產生的氫氧自由基量及活性金屬作用。

2.3 COAC 穩定性試驗及氮氣選擇性

以 COAC 催化臭氧化方式,在最佳操作條件下對 DMAC 進行 15 批次降解試驗, 觀察 DMAC 去除效率的穩定性及氨氮、硝酸鹽氮、有機氮生成量評估 COAC 搭配臭 氧技術的潛力,最後根據 DMAC 減少量與生成之含氮產物計算氮氣選擇性。選擇性 計算方式參考自 Chen et al. (2021),由於在氧化過程中所產生之氮氣較難收集並定量, 因此以 100% 各自扣掉硝酸鹽氮選擇性、氨氮選擇性、有機氮選擇性作為氮氣選擇性, 其計算公式如下:

Selectivity of
$$NO_3-N=\frac{Concentration of formed NO_3-N}{Concentration of consumed DMAC} \times 100\%$$

Selectivity of
$$NH_3-N=\frac{Concentration of formed NH_3-N}{Concentration of consumed DMAC} \times 100\%$$

Selectivity of Org-N=
$$\frac{\text{Concentration of formed Org-N}}{\text{Concentration of consumed DMAC}} \times 100\%$$

Selectivity of N₂=100%-Selectivity of (NO₃-N+NH₃-N+Org-N)

本研究選用之 DMAC 為一種含氮比 16%的有機氮污染物,根據 Zhuo et al. (2018) 及 Chen et al. (2017) 研究指出在降解過程中 DMAC 會轉換成其他不同含氮之中間產物,故初步選定以 N- 甲基乙醯胺 (N-methylacetamide)、乙醯胺 (Acetamide)、醋酸 (Acetic acid) 等三種物質進行分析,同時以高效能液相層析儀 (HPLC)、液相層析質譜儀 (LC-MS)、離子層析儀 (IC) 進行所有化合物定性分析,確認多批次降解過程中所產生的中間產物。

三、結果與討論

3.1 材料特性分析

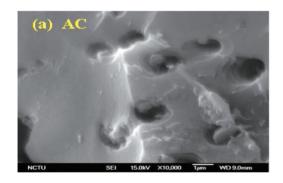
本研究將所使用之材料 COAC 及活性碳 (activated carbon, AC) 進行比表面積與孔洞分析,如表 1 所列。由結果可得出 COAC 及其他披覆金屬之材料因製備過程會使金

屬沉積於活性碳表面上,因此相較活性碳而言,比表面積會下降約1.8~8.5%,而所 有材料孔徑落在 1.8-1.9 nm 之間,孔洞大小 <2 nm 較接近於微孔 (micropores)。

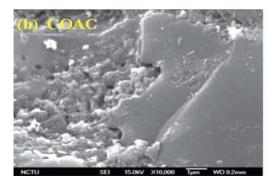
	AC	COAC
BET 比表面積 (m²/g)	959.1	877.1
孔洞容積 (cm³/g)	0.49	0.36
孔洞直徑 (Å)	19.09	18.71

表 1 AC 及 COAC 之比表面積、孔洞容積與孔洞直徑

本研究以 SEM-EDS 推行材料表面掃描分析,觀察金屬在表面的沈積情形,並分 析元素組成及比例差異,如圖 2 所示。結果顯示 AC 呈現較乾淨且平滑的表面,孔洞 也清晰可見,EDS 結果顯示出有微量 Mn 及 Pb 元素;而 COAC 經過披覆金屬過程後 可看出材料表面有金屬沉積的情形發生,且孔洞有被金屬覆蓋的跡象,EDS 結果顯示 所佔比例最多為金屬 M,是作為基底嫁接金屬 A及 Ru 金屬用,由此結果說明本研究 所使用之材料 COAC 確實有披覆釘金屬成分。



Element	Weight%	Atomic%
С	93.46	95.19
0	6.26	4.79
Mn	0.04	0.01
Zn	-0.03	-0.01
Ru	0.00	0.00
Pb	0.26	0.02



Element	Weight%	Atomic%
С	86.22	90.87
0	11.06	8.75
М	0.90	0.21
Zn	-0.01	0.00
Ru	1.09	0.13
Α	0.74	0.05

圖 2 AC 及 COAC 之表面型態及元素組成比例結果

3.2 不同添加量及初始 pH 對 COAC 降解 DMAC 之差異

本研究首先進行不同材料添加量及初始 pH 對 DMAC 降解影響,瞭解 COAC 對 DMAC 的去除表現,如圖 3 所示。結果顯示在添加量 5g 下,去除率從第二批次開始下降,代表表面活性位點被佔據,而導致位點不足無法分解臭氧達到有效降解效果,當添加量提高到至少 10g,去除率皆保持在 96% 以上,由結果可得知 COAC 劑量提升可增加表面活性位點,使臭氧分解產生更多氫氧自由基加速 DMAC 的降解。然而,當添加量提高到 20 及 40g 時,對 DMAC 去除率皆沒有太大改善,因此在後續實驗中最佳添加量選用 10g。溶液的 pH 值會影響到臭氧分解、觸媒表面羥基狀態及有機化合物的解離,因此本實驗以 pH 5、7、9、11 於相同實驗條件進行連續 6 批次試驗,結果顯示在中性條件 pH7 的第 6 批次下可維持至少 96% 去除率,而 pH 為酸性或鹼性條件下,去除率皆隨著批次增加而下降。Ma et al. (2005) 研究指出 pH 為酸性或鹼性條件下,去除率皆隨著批次增加而下降。Ma et al. (2005) 研究指出 pH 為酸性條件下,有利於有機物吸附在催化劑表面,推測可能為 DMAC 吸附在材料表面造成活性位點被佔據,降低原位降解反應,導致後續去除率大幅下降;當 pH 為鹼性條件下,水中氫氧根增加雖有利於臭氧分解產生氫氧自由基,但去除率仍隨著批次增加而下降,何(2021) 研究指出在鹼性條件下批覆於材料表面之 Ru 金屬有溶出現象,因此推測可能是材料表面金屬溶出,從而減少部分由 Ru 所分解貢獻的氫氧自由基。

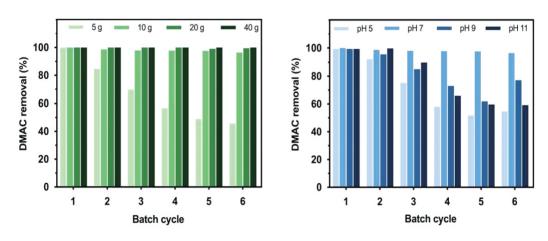


圖 3 不同添加量 (左) 及初始 pH (右) 的 DMAC 去除效率比較

(反應條件: [DMAC]₀ = 1,810 mg/L、反應時間 =120 min、溫度 =23°C)

58

3.3 不同處理方法對於 DMAC 之去除比較

為比較氧化與吸附的差異,分別進行單純臭氧化、材料吸附及材料搭配臭氧之試驗,並比較 DMAC 及 DOC 的去除差異,如圖 4 所示。由結果可得知單純以 O₃ 進行氧化處理 2 小時後,DMAC 及 DOC 去效率僅有 27% 與 13%,以此證明單純臭氧並無法有效打斷 DMAC 鍵結而導致去除效果不理想;接著以 AC 與 COAC 進行單純吸附比較,在第六批次 DMAC 及 DOC 去除率僅剩下 20.5% 與 15.1%,說明單靠吸附無法達到有效去除效果;最後以 AC+O₃ 及 COAC+O₃ 進行 DMAC 降解比較,整體去除率相較單純吸附有明顯較好的效果,然而 AC + O₃ 去除率隨著多批次處理後逐漸下降,於第六批次時 DMAC 及 DOC 去除率僅剩 34.2% 與 25.4%,推測去除下降是吸附大量DMAC 後,吸附位點被佔據而無法以臭氧清除掉有機物造成。COAC+ O₃ 由實驗結果證實披覆多金屬於表面可發揮催化臭氧化能力,於六個循環批次後 DMAC 及 DOC 去除率仍高達 96.4% 與 77.5%,遠比傳統活性碳去除效果更佳。

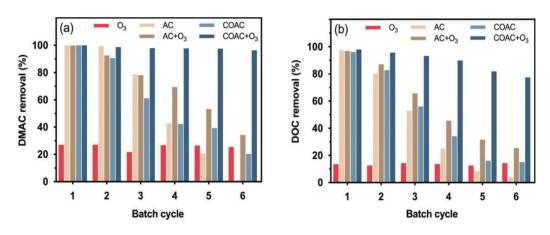


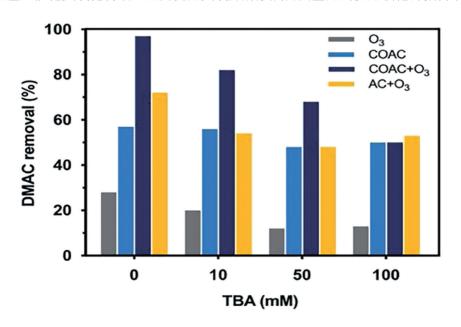
圖 4 不同處理方法對 DMAC (a) 及 DOC (b) 之去除效率差異

(反應條件:[DMAC]₀=1,810 mg/L、pH=7、材料添加量=10g、反應時間=120 min、溫度=23°C)

3.4 COAC 催化臭氧化降解 DMAC 之可能機制

自由基清除劑 (radical scavenger) 常用於催化臭氧化過程中作為驗證自由基的存在及作用,其中第三丁基醇 (tert-butyl alcohol, TBA) 因不易吸附在催化劑表面,是最常見的氫氧自由基清除劑 (Zhang et al., 2018)。結果如圖 5 所示, COAC 未添加臭氧

的狀態下,不論 TBA 濃度為何,其去除率結果與 AC+O,之差異不大,推測在未添加 臭氧條件下,COAC 去除 DMAC 主要以吸附機制為主;當TBA 添加濃度提高至 100 mM 時, COAC+O, 之去除效率從 97% 下降至 50%, 去除率與 COAC 及 AC+O, 結果 相似,證明臭氧化過程中 COAC 表面金屬會促使氫氧自由基產生,並參與 DMAC 的 降解過程。所有觸媒皆是以活性碳為載體,保有原本吸附特性,從圖6結果推測前兩 批次皆是以吸附方式去除污染物,而隨著越多循環批次開始則可看出披覆金屬的差異 性,結果可得出披覆兩種金屬以上的材料效果相較單金屬來得好,Kim et al. (2020) 研究結果也發現雙金屬更有利於氧化及與臭氧間的反應。有趣的是, Krisbiantoro et al. (2021) 研究指出貴金屬相較過渡金屬具有更高的催化活性,然而 AC-Ru 的結果卻 與 AC 相當,推測 Ru 金屬在反應過程中較易溶出,需搭配其他嫁接金屬作為基底支 撐才可發揮其效用。比較不同觸媒於第六循環批次下對於 DMAC 去除效果: COAC (96.4%) > AC-M&A (35.0%) > AC (21.5%) > AC-Ru (21.1%) > AC-M (17.8%), 最後結 果同樣以 COAC 降解效果最好且持久, COAC 於表面披覆金屬氧化物可增加表面活 性並產生催化臭氧化功效,推而促進臭氧分解形成自由基達到快速礦化有機物效果。



自由基清除試驗對 DMAC 之去除影響 圖 5

(反應條件: [DMAC]₀ = 1,810 mg/L、pH=7、材料添加量 =10g、反應時間 =120 min、溫度 =23°C)



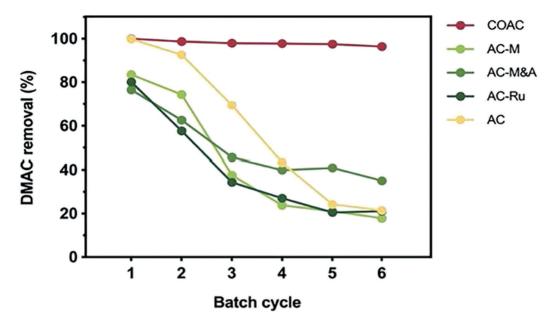
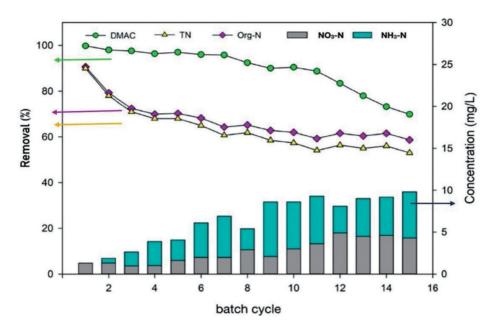


圖 6 不同披覆金屬組合對 DMAC 之去除影響

(反應條件: [DMAC]₀ = 1,810 mg/L、pH=7、材料添加量 =10g、反應時間 =120 min、溫度 =23°C)

3.5 穩定性試驗及氦氣選擇性

由 3.2 及 3.3 箭得出 COAC 搭配臭氧之最佳操作參數條件,並推行連續 15 批次 DMAC 降解試驗,評估 COAC 催化臭氧方式是否可重複利用目有效降解 DMAC, 以驗證材料穩定性, 並更進一步分析以 COAC 搭配臭氧降解 DMAC 過程中所產生的 中間產物。批次降解 DMAC 試驗結果如圖 7 所示,在 15 批次後 DMAC 去除率仍保 有 69.9%,其平均去除率為 89.8%;重複降解 15 批次後總氮及有機氮去除率開始下 降(總氦:90%降至53%,有機氦:90%降至58%),生成之氨氮與硝酸鹽氮濃度 也逐漸增加(均<10mg/L)。根據批次結果計算其對於不同氮物質之選擇性,分別 為 S_{NO3-N} =0.41 %、S_{NH3-N} =0.93 %、S_{Org-N} =9.74 %、S_{N2} =88.9%,顯示 COAC 催化臭 氧化技術用於降解水溶液中的 DMAC,具有長期操作之穩定性及高氦氣轉換性。圖 8 為 COAC 技術與傳統 Fenton 法或臭氧法的處理結果比較,顯示 COAC 催化臭氧化技 術可達到較高的 DOC 去除率 (98%) 與總氮去除率 (93%),亦產生較少氨氮與硝酸鹽 氦(均<5 mg/L),實據其優異之處理效率(圖8)。



COAC 15 批次穩定性試驗去除效率比較

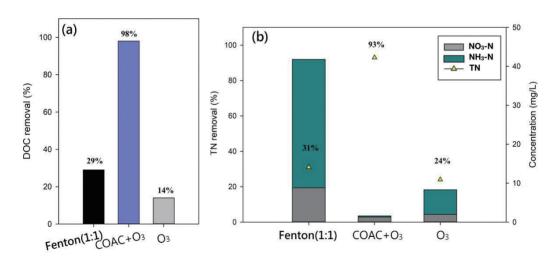


圖 8 COAC+O3 與傳統氧化方法對 DMAC 處理效率之比較

(反應條件: [DOC]₀ = 1,249mg/L、[TN]₀ = 249 mg/L、COAC 加量 = 10g、反應時間 = 120min、 溫度 =23°C)

DMAC 降解過程中可能轉換的中間產物如圖 9 所示,最終多會轉換成氨氮及硝酸鹽氮等氮產物。為探討 COAC 催化臭氧化方式在多批次降解 DMAC 過程中是否會轉變成其他中間產物,在第 15 批次試驗時於不同時間點取樣,接著以 LC-MS 定性分析以了解降解過程中有機氮產物的變化。分析結果如圖 10 所示,在反應 30 分鐘時可以看出部分 DMAC 已開始降解成乙醯胺 (acetamide),至 2 小時反應結束後部分乙醯胺仍然存在,而過去文獻所提到之其他中間產物,如 N-methylacetamide、N-methyl-N-hydroxymethylacetamide 等物質皆未分析出來。離子層析儀 (IC) 於反應 1 小時後分析出大量乙酸 (acetic acid) 的出現,可以證實 COAC 以催化臭氧化方式降解 DMAC 是具有優勢的技術,其轉變成其他含氮產物量少且可達到礦化的效果。

目前 COAC 技術已應用於實廠處理另一種難生物降解有機氮廢水,由實廠數據可推估在進流水 COD 濃度約 2,000 mg/L 時,常溫及 80° C 下的操作成本大概分別為 20 元 /m³ 與 40 元 /m³ (無污泥產生),相較 Fenton 處理法的 200 元 /m³ (污泥處理成本另計)具有相當大的競爭優勢。

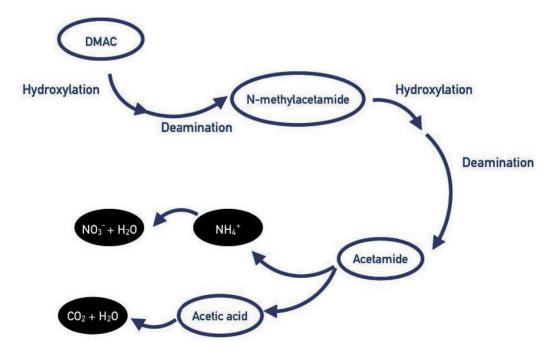


圖 9 DMAC 降解過程中可能產生的中間產物

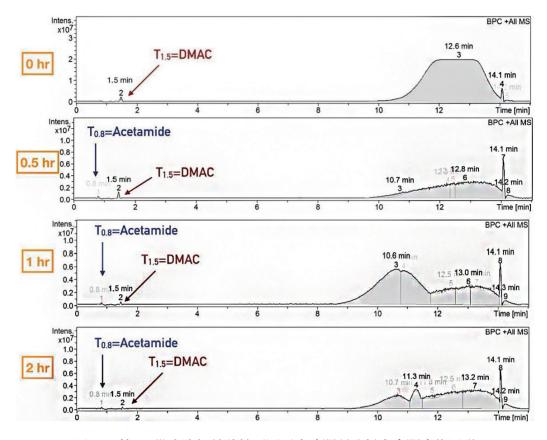


圖 10 第 15 批次降解試驗於不同反應時間所分析之中間產物圖譜

四、結論

可循環式催化氧化型活性碳 COAC 經由多次試驗證明可有效降解水中 DMAC, 其在 6 批次與 15 批次下之平均去除率分別為 98.1% 及 89.8%,且對於氦氣選擇性也 高達 88.9%,中間產物僅發現少量乙醯胺 (Acetamide),最終產物大多以乙酸 (Acetic acid) 存在,證實 COAC 催化臭氧化方式對有機氮化合物 DMAC 具有效礦化並脫氮之 優勢。同時透過自由基清除試驗及不同活性金屬披覆組合,得知 COAC 主要是以先 吸附後氧化的方式降解 DMAC,表面所披覆之多金屬可促使臭氧分解並產生大量自由 基,且表面所披覆之 Ru 金屬對於 DMAC 轉成氦氣的選擇性具有很大助益。本研究成 果可作為產業未來處理有機氦廢水之參考。

致謝

本研究承行政院環保署水質保護處 111 年度「含氮廢污水綠色處理系統示範驗證計畫」支持,特此致謝。

參考文獻

- 何心平 (2021),應用催化氧化型活性碳結合臭氧處理乙氧基胺水溶液,碩士論文,國立陽明交通大學環境工程研究所。
- Chen, H., & Wang, J. (2019), Catalytic ozonation of sulfamethoxazole over Fe₃O₄/Co₃O₄ composites, Chemosphere, 234, p 14-24.
- Chen, X., Yang, C., Wang, W., Ge, B., Zhang, J., Liu, Y., & Nan, Y. (2017), Biodegradation of N, N-dimethylacetamide by Rhodococcus sp. strain B83 isolated from the rhizosphere of pagoda tree, Journal of Environmental Sciences, 53, p 88-98.
- Chen, Z., Wang, Y., Wang, J., Hu, Z., Teng, W., Fan, J., & Zhang, W. X. (2021), Enhanced activity and selectivity of electrocatalytic denitrification by highly dispersed CuPd bimetals on reduced graphene oxide, Chemical Engineering Journal, 416, p 129074.
- Huang Y, Sun Y, Xu Z, Luo M, Zhu C, Li L (2017), Removal of aqueous oxalic acid by heterogeneous catalytic ozonation with MnO_x /sewage sludge-derived activated carbon as catalysts, Science of the Total Environment, 575, p 50-57.
- Huang, Y., Cui, C., Zhang, D., Li, L., & Pan, D. (2015), Heterogeneous catalytic ozonation of dibutyl phthalate in aqueous solution in the presence of iron-loaded activated carbon, Chemosphere, 119, p 295-301.
- Kim, J., Lee, J. E., Lee, H. W., Jeon, J. K., Song, J., Jung, S. C., & Park, Y. K. (2020), Catalytic ozonation of toluene using Mn–M bimetallic HZSM-5 (M: Fe, Cu, Ru, Ag) catalysts at room temperature, Journal of Hazardous Materials, 397, p 122577.

- Krisbiantoro, P. A., Togawa, T., Kato, K., Zhang, J., Otomo, R., & Kamiya, Y. (2021), Ceriasupported palladium as a highly active and selective catalyst for oxidative decomposition of ammonium ion in water with ozone, Catalysis Communications, 149, p 106204.
- Ma, J., Sui, M., Zhang, T., & Guan, C. (2005), Effect of pH on MnO_x/GAC catalyzed ozonation for degradation of nitrobenzene, Water Research, 39(5), p 779-786.
- Zhang, H., Ji, F., Zhang, Y., Pan, Z., & Lai, B. (2018), Catalytic ozonation of N, Ndimethylacetamide (DMAC) in aqueous solution using nanoscaled magnetic CuFe, O₄, Separation and Purification Technology, 193, p 368-377.
- Zhuo, M., Abass, O. K., & Zhang, K. (2018), New insights into the treatment of real N, Ndimethylacetamide contaminated wastewater using a membrane bioreactor and its membrane fouling implications, RSC advances, 8(23), p 12799-12807.

66 可循環式催化氧化型活性碳降解水溶液中二甲基乙醯胺之研究