

2025年臺灣國際科學展覽會 優勝作品專輯

作品編號

200010

參展科別

環境工程

作品名稱

電化學還原結合薄膜蒸餾技術實現高效氮氮資
源循環回收

就讀學校

國立臺灣師範大學附屬高級中學

指導教師

王靖華

作者姓名

廖晨聿
盧宥潔
張詠鈞

關鍵詞

電化學還原、氮氮回收、薄膜蒸餾

作者簡介



我們是來自師大附中的高二學生盧宥潔、廖晨聿、張詠鈞，從小對科學懷揣強烈的好奇心，並在高一自主學習中根據聯合國提出的永續發展目標，選擇我們最感興趣的水資源永續利用作為探討主題，高二時有幸聯絡到台大實驗室的人員協助我們更深一步學習、探究之，亦希望通過本研究，讓更多人體認並重視水資源再利用的重要性。

研究報告封面

2025 年臺灣國際科學展覽

研究報告

區別：

科別：環境工程

作品名稱：電化學還原結合薄膜蒸餾技術實現高效氮氮資源循環回收

關鍵詞：_電化學還原_、_氮氮回收_、_薄膜蒸餾_

(最多三個)

編號：

貳、摘要

本研究旨在開發一個綜合系統，利用電化學還原技術將水中硝酸鹽轉化為氨氮，並結合薄膜蒸餾技術進行氨氮的濃縮與回收，實現資源循環利用與廢水處理的雙重目標。研究首先評估了不同操作電壓對電化學還原效率的影響，優化了將硝酸鹽轉化為氨氮的效果，當驅動電壓為 1.2 V 時，可有較完全的硝酸鹽還原效果，並無硝酸鹽的中間產物亞硝酸鹽，硝酸鹽去除率最佳接近 90%，氨氮產率亦可達 7000 mg-N/h/m²，加上其能源消耗亦較低，因此 1.2 V 為最佳操作參數之選擇。隨後，針對薄膜蒸餾技術的應用效果進行測試，評估其氨氮回收效能。最終，綜合評估了電化學還原與薄膜蒸餾技術的整合應用，結果顯示該系統能有效實現氨氮的資源化回收，對廢水中的氮污染治理具備潛在應用價值。

This study develops an integrated strategy combining electrochemical nitrate reduction and membrane distillation to convert nitrate into ammonia nitrogen, targeting resource recovery. At 1.2 V, it achieves ~90% nitrate removal and a 7000 mg-N/h/m² ammonia production rate. Subsequently, membrane distillation enhances ammonia recovery efficiency.

參、前言

3-1 研究動機

隨著全球工業化及高科技產業的迅速發展，氣候變遷和環境問題日益嚴重，極端氣候頻繁出現，導致各國面臨水資源短缺等挑戰。除了加劇了水資源管理的難度，亦使得人類生存面臨重大的考驗，因此全球暖化的預防以及水資源的永續利用已成為當前極需解決的關鍵議題之一。聯合國於 2030 年提出的「永續發展目標」(Sustainable Development Goals, SDGs) 中強調「潔淨水資源」的重要性，尤其在提高水資源獲取、循環利用和減少未處理廢水排放方面，期望推動水中營養鹽和其他資源的回收再利用，應對全球水資源短缺和污染的挑戰。

台灣在工業和科技業快速發展的背景下，水污染問題愈加突出，特別是水中含氮廢水處理面臨嚴峻挑戰。常見的含氮污染物如硝酸鹽(NO_3^-)與氨氮(NH_4^+)，如果未經適當處理，將對水體環境及生態系統構成威脅，污染地下水、河流及湖泊，並可能危害人類健康。因此，如何有效地處理並回收這些氮化合物資源成為當前環境保護的重要課題。

硝酸鹽可經由電化學還原技術轉化為氨氮，並使用薄膜蒸餾技術進行氨氮的濃縮與回收。若能開發一種高效且低能耗的水處理技術，實現氨氮的回收與資源化，不僅能減少氮污染，減輕環境負擔，還能將回收的氨氮應用於工業和農業，推動水資源再利用，實現資源循環，達到零廢棄的永續發展目標。

3-2 研究目的

本研究旨在探討以下三個主要方向：首先，評估利用電化學還原技術將硝酸鹽轉化為氨氮的可行性及其轉化效率，針對不同的操作條件進行優化，以提高反應效率與選擇性。其次，研究薄膜蒸餾技術在氨氮濃縮與回收過程中的應用效果，重點考察該技術在不同溫度和 pH 條件下對氨氮的回收效率及穩定性。最後，綜合評估電化學還原與薄膜蒸餾技術的聯合應用，旨在建立一個高效的氨氮資源循環利用系統，實現污染物的減量化及資源回收的雙重目標。整體研究概念呈現如圖 3-1。

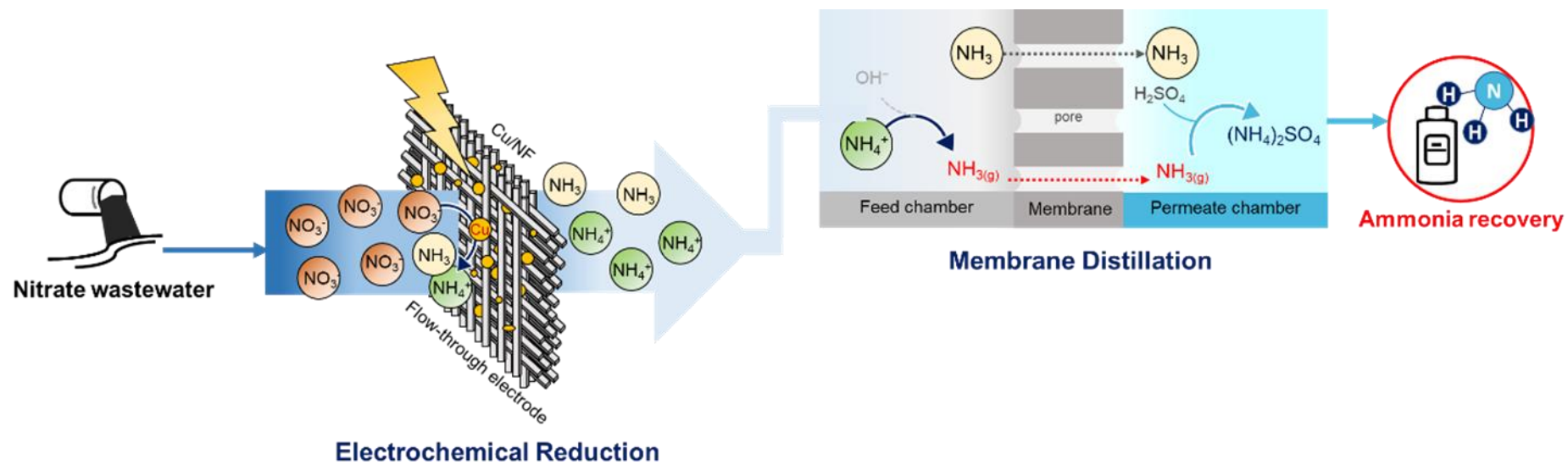


圖 3-1 本研究重點概念示意圖 (本圖片為作者繪製)

3-3 文獻回顧

3-3-1 含氮化合物

氮是地球上最重要的元素之一，氨（Ammonia, NH_3 ）、氨氮（Ammonium Nitrogen, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 或 Ammonia Nitrogen, $\text{NH}_3\text{-N}$ ）、硝酸鹽氮（Nitrate Nitrogen, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ ）、都是含氮化合物的重要形式，在環境、水質處理和農業中皆至關重要。

1. 氨 (NH_3)

氨是一種常見的含氮化合物，通常以氣體或水溶液的形式存在。它具有刺鼻的氣味，易溶於水形成氫氧化銨（ NH_4OH ）。在水體中，氨的存在形式取決於 pH 值，當水體 pH 值較低時，氨主要以 NH_4^+ （氨氮）形式存在；而在較高 pH 值下，氨主要以氣態的 NH_3 存在。

2. 氨氮 ($\text{NH}_4^+\text{-N}$ 或 $\text{NH}_3\text{-N}$)

氨氮是指以氨或銨離子（ NH_4^+ ）形式存在於水體中的氮，是水質污染的重要指標之一。高濃度氨氮通常來自於人類活動，如農業施肥、生活污水和工業廢水排放。氨氮的過量排放不僅會導致水體富營養化，還可能在水中轉化為有毒的氨（ NH_3 ），影響水生生物的生長。另一方面，氨氮本身也是一種具有經濟價值的氮肥資源，通過適當技術將其回收後，可用於農業及工業中。氨氮資源的再利用不僅有助於解決環境問題，還能促進可持續發展。

3. 亞硝酸鹽氮（ $\text{NO}_2^-\text{-N}$ ）、硝酸鹽氮（ $\text{NO}_3^-\text{-N}$ ）

亞硝酸鹽氮是硝化過程的中間產物，當氨氮（ $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ）被微生物部分氧化時會形成亞硝酸鹽（ NO_2^- ）。在自然環境和污水處理系統中，亞硝酸鹽是由銨（ NH_4^+ ）經由亞硝化菌轉化而來，然後在硝化菌的作用下進一步轉化為硝酸鹽（ NO_3^- ）。亞硝酸鹽在水中的濃度通常很低，因為它不穩定，會快速轉變為硝酸鹽。硝酸鹽氮是氮的氧化形式，通常在氮循環的硝化過程中由銨態氮轉化而來。它廣泛存在於土壤和水體中，並作為植物的主要氮源之一。在環境中，過量的硝酸鹽氮會導致水體富營養化，且高濃度硝酸鹽氮可能對人體健康造成威脅，尤其是引發嬰兒高鐵血紅蛋白症（blue baby syndrome）(Majumdar, 2003)。

然而，儘管大氣中的氮佔地球大氣的近 78%，但氨氮（來自固氮的生物可利用形式）在自然生態系統中並不豐富，因此限制了植物生長和食物供應(Robertson and Vitousek, 2009)。氮不僅是生產氮肥的基本原料，對全球糧食安全至關重要，另一方面，氮具有高能量密度（10.5 MJ/L）為液態氮（5 MJ/L）的兩倍，被視為未來能源系統發展中的關鍵能源載體(Morlanés et al., 2021)。因此，鑑於氮的毒性和其潛在價值，對廢水中的氨氮進行有效去除與回收至關重要。

3-3-2 含氮污染物去除及回收技術回顧

1. 硝酸鹽去除技術

硝酸鹽去除技術主要包括生物處理、化學還原、物理分離及電化學還原。生物處理技術利用反硝化菌將硝酸鹽轉化為氮氣，但在高濃度硝酸鹽廢水中效果有限。化學還原法雖可快速去除硝酸鹽，但成本高、操作複雜且可能產生二次污染。電化學還原技術則以其高效、無需外加化學試劑的優勢受到關注，且能有效調控產物的生成，具有廣泛應用潛力。

- 生物處理技術

生物處理技術是傳統的硝酸鹽去除方法之一，利用反硝化細菌將硝酸鹽還原為氮氣（ N_2 ）。該技術依賴於反硝化菌在缺氧環境中的活動，通過多步反應將硝酸鹽依次還原為亞硝酸鹽、氮氣等惰性產物。然而，生物處理的效率受到環境條件的限制，對高濃度硝酸鹽廢水的處理效果有限，而且反應速度相對較慢。

- 化學還原技術

化學還原技術是另一種常用的硝酸鹽去除方法，主要是通過使用還原劑（如金屬鐵、鋅或亞硫酸鹽）將硝酸鹽還原為氨氮或氮氣。該技術操作簡便且反應快速，但在應用中存在成本較高、還原劑消耗大以及可能產生二次污染等問題。因此，化學還原技術雖然有效，但在實際應用中仍面臨挑戰。

- 物理分離技術

物理分離技術包括反滲透、離子交換等方法，通過物理手段將水中的硝酸鹽離子分離出去。反滲透是利用半透膜進行濃縮和分離的技術，能夠有效去除硝酸鹽，但其能耗高，對膜材質的要求較高，且處理高濃度廢水時膜的堵塞問題難以避免。離子交換則是通過交換樹脂將硝酸鹽離子與其他陰離子置換，適用於低濃度硝酸鹽水體處理，操作成本較高。

2. 氨氮分離與回收技術

氨氮的分離與回收技術現已發展出多種方法，各技術均具有其特定的優勢與局限性，特別是在追求高效、經濟性和環境友好方面面臨諸多挑戰。傳統的氨氮處理技術主要分為生物處理和物理化學技術，儘管這些方法已在實際應用中取得一定成效，隨著水質標準的提升及廢水處理目標的日益嚴格，進一步提高這些技術的處理效率與可持續性仍是當前研究的重點。

- 生物處理技術

傳統的氨氮去除主要依賴於生物處理技術，包括硝化-反硝化過程和厭氧氨氧化（Anammox）等。生物硝化-反硝化技術利用微生物將氨氮轉化為氮氣，從而去除水中的氨氮。然而，生物處理技術的效率在低碳源環境下會顯著下降（Carrera et al., 2004），因為微生物的活動需要充足的碳源來提供能量和電子受體，低碳源情況下會導致反應速率降低，並減少氨氮的去除效率。此外，為了保持系

統的 pH 值在適當範圍內，經常需要添加鹼度，不僅提高了操作成本，也可能造成系統不穩定(Sun et al., 2010)，特別是在碳源供應不足或過量的情況下，會影響微生物的活性，進而影響氨氮去除效果。

- 物理化學技術

物理化學技術在氨氮的分離和回收方面也得到了廣泛應用。這些技術通常包括氣提、沉澱法和膜技術等。儘管它們在理論上能夠有效分離氨氮，但在實際操作中仍存在一些限制。

- a. 氣提技術

氣提技術通過提高 pH 值，使氨氮從廢水中揮發出來，然後通過氣體吸收或冷凝等方式進行捕捉和回收。然而，該技術的主要挑戰在於需要精確控制 pH 值的升高，這通常需要添加大量的鹼性藥劑，不僅提高了化學藥劑的使用量，還可能帶來二次污染，並且在大型廢水處理設施中，該技術的能量消耗和成本效益也需要仔細考量。

- b. 沉澱法

沉澱法則是通過向廢水中添加化學藥劑，促使氨氮與其他物質形成不溶性鹽類，然後通過沉澱和過濾進行分離。沉澱法的主要限制是需要大量的化學藥劑，而這些藥劑可能會對處理後的水質產生影響。此外，沉澱後產生的大量污泥需要進一步處理，增加了操作和處理的成本。

- c. 逆滲透技術

逆滲透技術是利用半透膜在高壓下進行氨氮分離的一種有效手段。該技術需要在高壓條件下操作，設備成本和能耗較高，且隨著時間推移，膜污染問題會顯著影響系統的效率 and 維護成本。

面對現有技術的局限性，硝酸鹽氮去除及氨氮的回收技術正在向多樣化、低成本和高效的方向發展。一些新的技術和工藝，如膜蒸餾技術、電化學還原和電滲析技術，正在探索如何更有效地分離並回收氨氮。例如，膜蒸餾技術可以通過蒸汽壓差實現高效的氨氮濃縮與回收，這在高鹽濃度廢水處理中的應用前景廣闊。電化學技術則利用電場進行氨氮的還原或分離，不需要額外添加化學藥劑，具有一定的環保優勢。

3-3-3 電化學還原(Electrochemical reduction) 硝酸鹽技術

電化學還原技術是一種新興的硝酸鹽去除方法，基於硝酸鹽的電化學反應過程，將其還原為氨氮或氮氣。該技術的優點在於不需要外加還原劑，通過控制電壓與電極材料，可以有效地調控反應產物。這樣的技術具有效率高、無二次污染等優勢，並且操作靈活。硝酸鹽的電化學還原反應過程如圖 3-1 所示(Lu et al., 2021)，主要可分為以下兩個步驟：

- a. 硝酸鹽在陰極表面捕獲電子，轉化為亞硝酸鹽 (NO_2^-)。

b. 亞硝酸鹽繼續在陰極上還原，產生氨氮或氮氣。具體產物取決於操作條件，如電位、溫度、pH 值等。

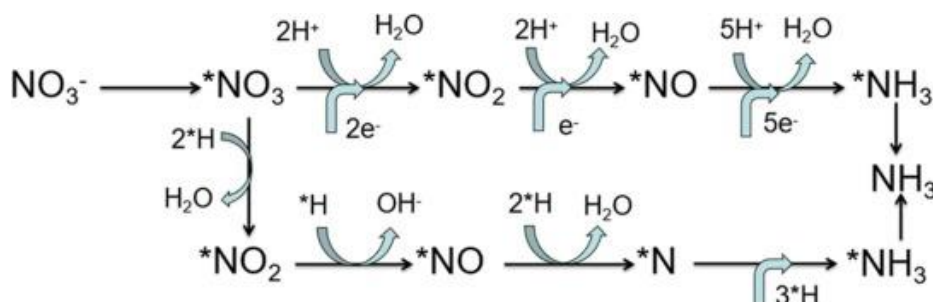
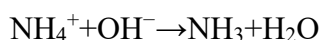


圖 3-1 電化學還原硝酸鹽過程機制圖 (Lu et al., 2021)

選擇合適的電極材料是提升電化學還原反應效率的關鍵因素。在眾多電極材料中，銅電極和鉑電極等貴金屬電極因其優異的催化活性，尤其在硝酸鹽還原等反應中，表現出色。然而，貴金屬材料的高成本和有限的資源供應，嚴重限制了其在大規模工業應用中的可行性。因此，降低材料成本同時保持高催化性能成為當前研究的重要課題。近年來，修飾貴金屬於其他基材上的技術受到廣泛關注，這種方法不僅可以有效降低貴金屬的用量，還能結合基材的特性，進一步提升電極的穩定性和活性。例如，將銅、鉑等貴金屬沉積在多孔結構的鎳基或碳基材料上，能夠顯著提高電極的比表面積，增加活性位點數量，從而促進反應效率(Liang et al., 2023)。同時，這些修飾技術也可以通過調控貴金屬顆粒的大小和分佈，優化電極的催化性能。

3-3-4 薄膜蒸餾（Membrane Distillation, MD）氮氮回收技術

薄膜蒸餾是一種基於蒸氣壓差驅動的分離技術，通常用於處理水中揮發性物質。對於氨去除及回收，在薄膜蒸餾過程中，水中的氨會因溫度和 pH 值的變化而變成氨氣 $\text{NH}_3(\text{g})$ ，循以下平衡反應：



當廢水與疏水性薄膜接觸時，氨氣和水蒸氣會在溫度梯度下通過疏水膜。因為薄膜本身不允許液相穿透，只允許氣態物質如 NH_3 和 H_2O 傳遞到滲透側，在滲透側，氨氣通過薄膜到達後，被酸性溶液吸收從而實現氨回收，如圖 3-2 所示。若使用硫酸溶液可以生成硫酸銨，硫酸銨是一種常見的氮肥，擁有非常高的市場價值，通常用於農業，為作物提供必需的氮，促進植物生長。同時，硫酸銨在工業領域也有應用，例如用作冷凍劑或在某些化學製程中的催化劑。因此，薄膜蒸餾氮氮回收過程不僅能有效去除廢水中的氨氮，還能將其轉化為有價值的資源，實現資源回收再利用。

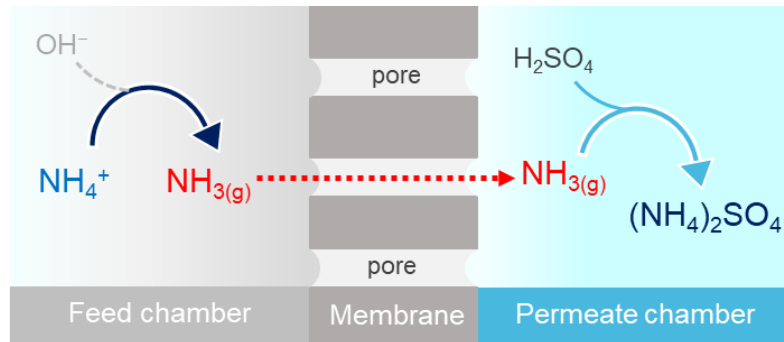


圖 3-2 薄膜蒸餾氨氮回收示意圖(本圖片為作者繪製)

而影響氨氮回收效率的關鍵參數包括膜材質、溫度、pH 值以及膜系統的設計 (Zhu et al., 2024)：

1. **膜材質選擇**：選用具有高疏水性和耐化學腐蝕性的膜材質至關重要。例如，聚四氟乙烯 (PTFE) 或聚偏氟乙烯 (PVDF) 等高疏水性材料能在長時間操作中保持穩定，防止膜潤濕並延長膜壽命。此外，膜的孔徑大小也會影響氣體傳輸效率。
2. **操作溫度**：提高溫度能加速水蒸氣和氨氣的揮發速率，進而提升透膜效率。隨著溫度的升高，氣相側的蒸氣壓差增加，這使得氨和水蒸氣更易穿過膜。
3. **pH 值調控**：氨氮的形式與水體的 pH 密切相關。在高 pH 條件下，氨氮主要以氣態 NH_3 形式存在，這更有利於其通過膜。因此，通過提高進料側的 pH，可以促進氨的揮發和回收效率。
4. **薄膜系統設計**：透過優化薄膜蒸餾系統的設計，尤其是控制溫差、流速及膜組件配置，能進一步提升氨回收的效率和系統穩定性。低溫差可能會限制氨的傳遞，而適當的流速能確保溶液與膜表面的充分接觸。

肆、研究方法與實驗材料設備

4-1 研究架構

整體研究流程架構如圖 4-1 所示，本研究將進行兩大部分實驗，第一部分為電化學還原水中硝酸鹽至氨氮實驗，此部分以硝酸鹽模擬廢水溶液進行電還原實驗，並透過改變電壓探討其對於硝酸鹽電還原氨氮之表現，選定最佳操作參數，將處理後之氨氮溶液透過薄膜蒸餾技術將其廢水中氨氮進行回收，最後進行整體氨氮回收效益評估及討論。

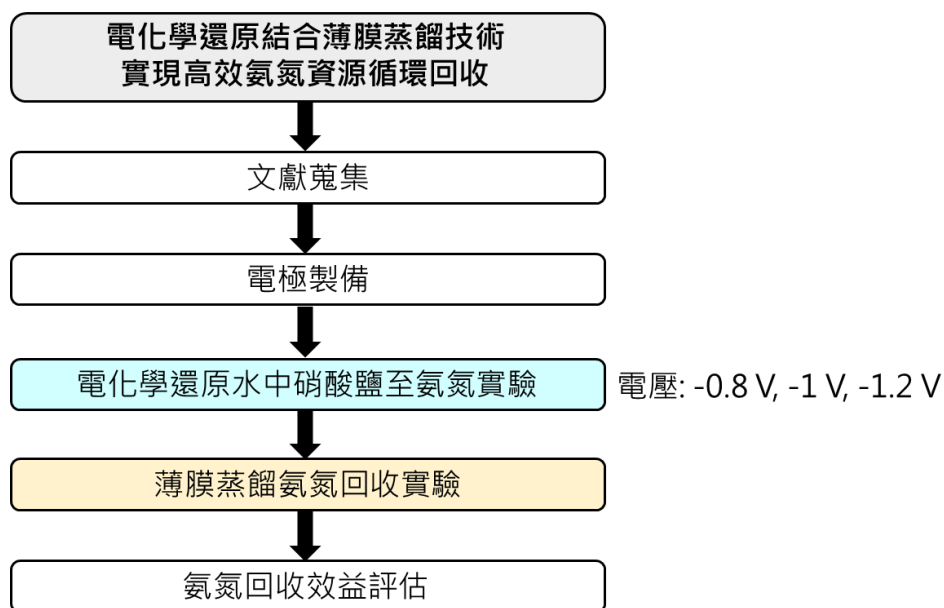


圖 4-1 實驗架構流程圖(本圖片為作者繪製)

4-2 電化學硝酸鹽還原實驗

4-2-1 電極製備

本研究以電鍍法於發泡鎳(Nickel foam, NF)上進行銅電鍍。首先，NF 浸潤於 3 M HCl 溶液中以超聲波震盪 15 分鐘，達到 NF 表面粗糙化並去除表面可能存在之氧化物。接著浸潤於丙酮中以超聲波震盪 15 分鐘，以清洗 NF 表面之油性物質。最後透過去離子水將 NF 進行清洗，以利後續電極材料之電鍍。

於銅電鍍實驗中，本研究以 NF 作為工作電極，鉑板作為對照電極，於含有 0.1 M CuCl₂ 與 0.123 M HCl 溶液中進行電鍍。透過恆電流法固定電流為 -0.6 A，電鍍時間為 10 秒。隨後透過去離子水將殘餘之電鍍溶液清洗，於室溫條件下乾燥，得到銅修飾發泡鎳電極(NF/Cu)，電極製備過程如下圖所示。

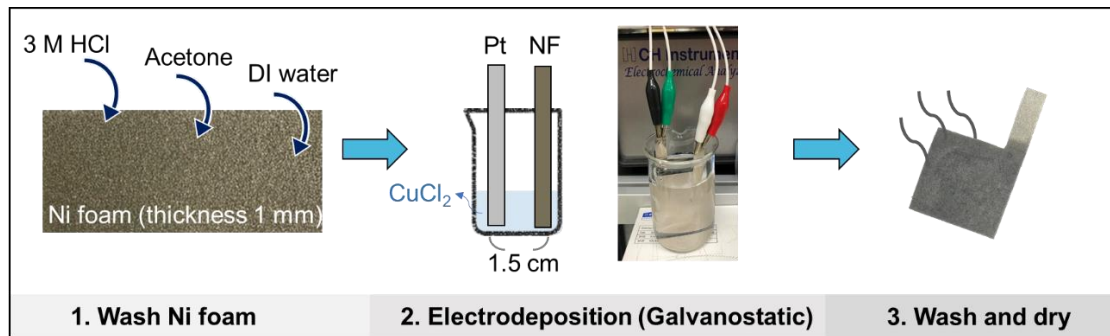


圖 4-2 銅修飾發泡鎳電極(NF/Cu)製備過程(本圖片為作者繪製及拍攝)

4-2-2 電極特性分析

本研究以掃描電子顯微鏡(Scanning electron microscopy, SEM)進行電極表面樣貌分析，並結合能量色散 X 射線譜(Energy dispersive X-ray spectrometer, EDS)進行表面 Cu 元素之分析。此外，本實驗利用電化學工作站亦藉由線性掃描伏安法(Linear Scan Voltammetry, LSV)進行電極之電化學特性分析。以 NF/Cu 作為工作電極，鉑絲作為對照電極，Ag/AgCl 作為參考電極，掃描電位為 0~1.6 V，於 100 mg/L NO_3^- -N 與 0.5 M Na_2SO_4 溶液中進行實驗，以分析電極對於 NO_3^- 之電化學反應活性。

4-2-3 電化學還原水中硝酸鹽至氮氣之系統架設

本研究以製備之 NF/Cu 作為穿透式電極，應用於水中硝酸鹽電還原至氮氣。本研究設計之穿透式電化學系統為三極式電化學系統，以 NF/Cu 作為工作電極，鉑板作為對照電極，Ag/AgCl 作為參考電極，並於於 100 mg/L NO_3^- -N 與 0.5 M Na_2SO_4 溶液中以批次式模式進行實驗。透過調整施加電壓(0.8 V, 1.0 V, 1.2 V)以探討電壓對於實驗關鍵效能指標影響。

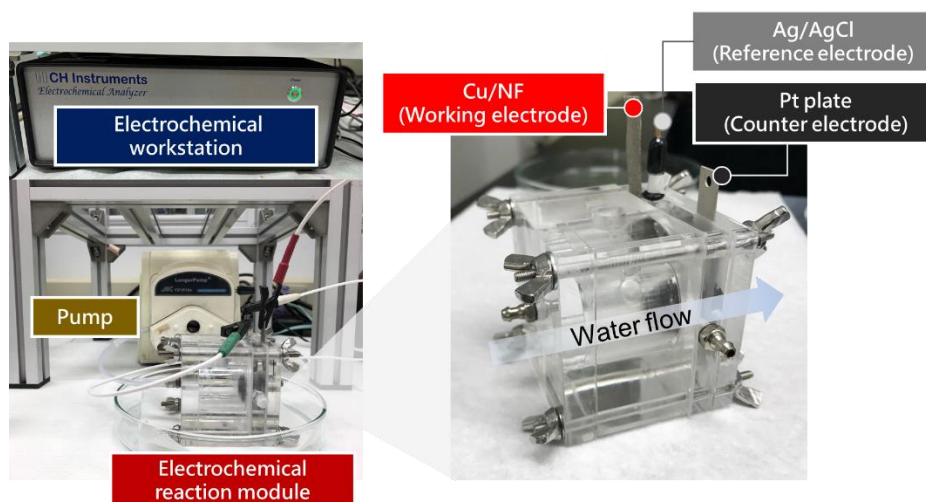


圖 4-3 電化學還原水中硝酸鹽至氮氣之系統照片
(本圖片為作者繪製及拍攝)

實驗過程中進行採樣分析，包含以離子層析儀(Ion chromatography, IC)分析水中 NO_3^- 與 NO_2^- 之濃度，並以分光光譜儀分析 NH_3 濃度。



圖 4-4 氨氮試劑分析照片(本圖片為作者拍攝)

4-2-4 電化學還原硝酸鹽之效能指標

電還原硝酸鹽至氨氮之效能指標包含氨氮選擇性、亞硝酸鹽選擇性、硝酸鹽反應速率、能源消耗。

1. 氨氮選擇性($S(\text{NH}_3)$):

$$S(\text{NH}_3) (\%) = \frac{[\text{NH}_3]_t}{[\text{NO}_3^-]_0 - [\text{NO}_3^-]_t} \times 100$$

2. 亞硝酸鹽選擇性($S(\text{NO}_2^-)$):

$$S(\text{NO}_2^-) (\%) = \frac{[\text{NO}_2^-]_t}{[\text{NO}_3^-]_0 - [\text{NO}_3^-]_t} \times 100$$

3. 硝酸鹽反應速率(k):

$$\ln\left(\frac{[\text{NO}_3^-]_0}{[\text{NO}_3^-]_t}\right) = -kt$$

4. 能源消耗(E_{EO}):

$$E_{\text{EO}} (\text{kWh m}^{-3} \text{ order}^{-1}) = \frac{V_{\text{cell}} I t}{V_s \times \log\left(\frac{[\text{NO}_3^-]_0}{[\text{NO}_3^-]_t}\right)}$$

$[\text{NO}_3^-]_0$ 為 NO_3^- 之初始濃度。 $[\text{NH}_3]_t$ 、 $[\text{NO}_3^-]_t$ 、 $[\text{NO}_2^-]_t$ 分別為 NH_3 、 NO_3^- 、 NO_2^- 於 t 時間之濃度。 V_{cell} 為系統操作電壓。 V_s 為系統溶液體積。

4-3 薄膜蒸餾氨氮回收實驗

4-3-1 薄膜蒸餾氨氮回收實驗之系統架設

本研究透過硝酸鹽電還原實驗中將硝酸鹽轉換至氨氮，並將溶液做為薄膜蒸餾之進流水，以進行水中氨氮之回收。圖 4-5 說明本研究中採用的薄膜蒸餾系統示意圖。於蒸餾系統透過高疏水性的聚偏二氟乙烯（PVDF）平板膜（孔徑為 0.22 μm ，有效面積為 96.04 cm^2 ）將系統分隔為兩側。於實驗中，進料和產液流的初始體積分別為 0.5 L 和 0.5 L。首先進流以 1450 mg/L 的氨氮濃度組成，初始進料 pH 為 11.0，透過較高氨氮濃度以測試系統運行效果，而滲透端通過使用濃度為 0.1 mol/L 的硫酸做為酸性接收介質。將兩股掃流氣體以 500 mL/min 的流速通過膜兩側。於蒸餾過程連續運行 1 小時，每隔 15 分鐘抽取一次樣品以測試兩端的最佳溫度。這些結果可用於確認系統應用於氨氮回收的可行性，於後續研究電化學硝酸還原氨氮溶液中回收 NH_4^+ 的回收效率至關重要。

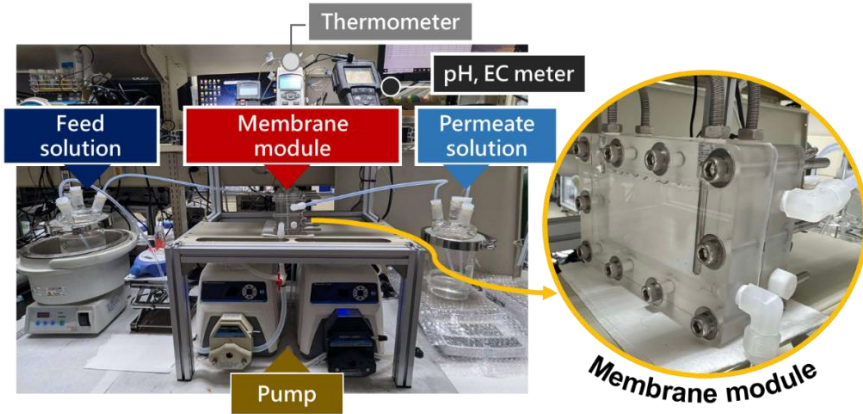


圖 4-5 薄膜蒸餾氨氮回收實驗之系統照片(本圖片為作者繪製及拍攝)

4-3-2 薄膜蒸餾系統氨氮回收之效能指標

薄膜蒸餾系統氨氮回收之效能指標包含去除率、回收率、銨通量。

1. 氨氮去除率:

$$\text{Removal efficiency (\%)} = \left(1 - \frac{C_{f,t} \times V_{f,t}}{C_{f,0} \times V_{f,0}} \right) \times 100\%$$

2. 水回收率:

$$\text{Recovery efficiency (\%)} = \frac{C_{p,t} \times V_{p,t}}{C_{f,0} \times V_{f,0}} \times 100\%$$

3. 銨通量:

$$\text{Ammonia flux (g/m}^2\text{h)} = \frac{C_{p,t} \times V_{p,t} - C_{p,0} \times V_{p,0}}{A \times t}$$

$C_{f,0}$ 為進料中 NH_4^+ 之初始濃度。 $C_{p,0}$ 為濾液中 NH_4^+ 之初始濃度。 $C_{f,t}$ 、 $C_{p,t}$ 分別為進料和濾液中 NH_4^+ 於 t 時間之濃度。 $V_{f,0}$ 初始進料體積(L)。 $V_{p,0}$ 初始濾液體積(L)。 $V_{f,t}$ 最終進流體積(L)。 $V_{p,t}$ 最終濾液體積(L)。有效面積(m^2)。運行時間(h)。

伍、結果與討論

5-1 電化學硝酸鹽還原實驗

5-1-1 電極特性分析

首先，由電極於電鍍前後照片可以發現(圖 5-1(a))，未電鍍枝發泡鎳電極表面看起來較為粗糙且具多孔結構，呈現亮銀色。而電鍍後顏色明顯轉變為深色，說明銅層可能覆蓋在發泡鎳基材上，改變了電極的表面性質與外觀。進一步針對所製備之銅修飾發泡鎳電極進行 SEM 分析，圖 5-1(b) 為在發泡鎳基材上電鍍銅後的表面形貌，可以觀察到鎳基材上均勻覆蓋了一層金屬銅顆粒。圖 5-1(c) 為同一樣品在較高放大倍率下的 SEM 圖像，顯示了銅層的顆粒結構。從尺度 10 μm 倍率下可以看出，這些銅顆粒是緊密分布的，這樣的顆粒結構有助於增加銅的比表面積，有助於提高催化反應中的活性。EDS 結果(圖 5-1(d))顯示鎳基材上所觀察到的顆粒確實是銅構成，在約 1 keV 和 8 keV 的位置有顯著的銅峰。綜合來說，上述電極特性分析為發泡鎳基材上電鍍銅製備的催化材料提供了有力證據，顯示了該材料應用於電化學催化反應中的可行性。

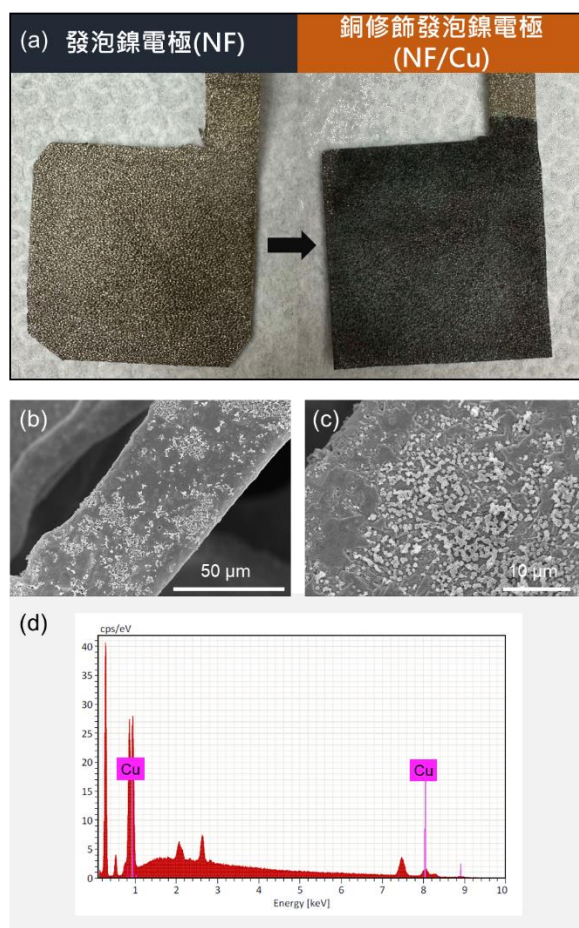


圖 5-1 (a) 發泡鎳電極 (NF) 在電鍍銅前後的外觀變化；銅修飾發泡鎳電極於 (b) 1 k 及 (c) 3 k 倍率下之 SEM 圖；(d) EDS 結果 (本圖片為作者拍攝及實驗成果)

5-1-2 電化學特性分析

NF/Cu 電極的電化學性能通過線性掃描伏安法 (Linear Sweep Voltammetry, LSV) 進行評估。該實驗在三電極反應系統中進行，掃描電位範圍設定為 0 V 到 -1.6 V，電解液為含有 100 mg/L 硝酸鹽氮 (NO_3^- -N) 以及 0.5 M 硫酸鈉 (Na_2SO_4) 的溶液。此條件下的測試旨在分析 NF/Cu 電極在硝酸鹽還原反應中的催化活性和電化學行為。

如圖 5-2 所示，NF/Cu 電極在電位範圍 -0.8 V 至 -1.2 V 之間展現了顯著增大的電流密度，這表明該範圍內的還原反應活性較高。這一現象主要歸因於硝酸鹽 (NO_3^-) 的還原過程，此時電極上發生的還原反應加速了電子的轉移，從而顯示出更高的電流響應 (Shen et al., 2021)。該結果顯示出 NF/Cu 電極在特定電位區間內具有良好的催化能力，特別適用於硝酸鹽的還原反應，這對於水處理和氮污染物的電化學轉化具有潛在應用價值。

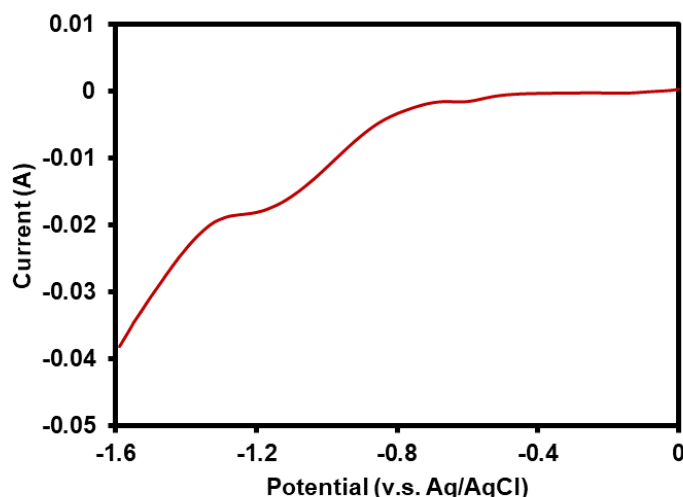


圖 5-2 NF/Cu 電極的線性掃描伏安法圖(本圖片為作者實驗成果)

5-1-3 銅修飾發泡鎳電極之電催化還原硝酸鹽效果

本研究在含有 100 mg/L NO_3^- -N 和 0.05 M Na_2SO_4 的溶液中，分別以 0.8、1.0 和 1.2 V 的電壓進行批量模次式的硝酸鹽電化學還原實驗，以研究施加不同外部電場驅動硝酸鹽的電化學還原效能，實驗結果可由圖 5-3 觀察發現，亞硝酸鹽的濃度會於實驗初期些微上升，然當實驗繼續反應後亞硝酸鹽則會繼續被還原為氨氮，並且氨氮濃度會隨著電壓的增加而上升，可由圖 5-3 (C)發現因 1.2 V 具有較好的驅動力使系統表現出較佳的還原能力，並且 1.2 V 的硝酸鹽去除率最佳可達 88.3%，圖 5-4 所示，遠超過使用較低電壓做為驅動力的硝酸鹽去除率。

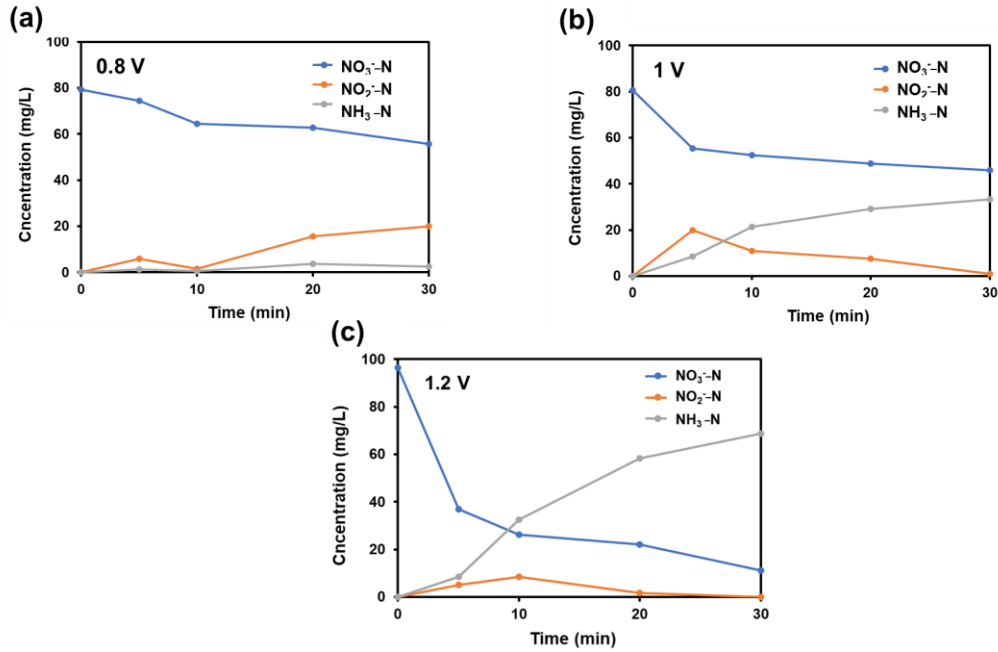


圖 5-3 不同電壓下的水含氮物種濃度變化(a) 0.8 V, (b) 1.0 V 和(c)1.2 V
(本圖片為作者實驗成果)

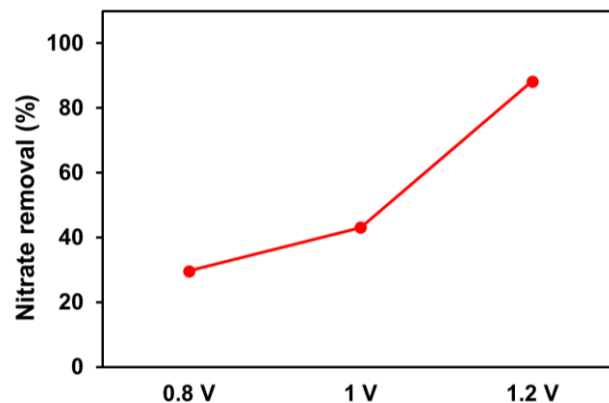


圖 5-4 不同電壓下的硝酸鹽去除率
(本圖片為作者實驗成果)

硝酸鹽的電化學還原反應主要包含兩步驟，首先，將透過施加外部電場使硝酸鹽被吸附致電極上，在由電極表面電鍍之催化劑將硝酸鹽還原為亞硝酸鹽，進而再將亞硝酸鹽還原為氮氣或氨氣，為了更了解硝酸鹽於電化學還原反應過程的效率及含氮物質的分布，我們對不同電壓條件下的氮物種產率及選擇性進行了詳細分析。從圖 5-5(a)中可發現，1.2 V 電壓下的氨氮產率遠高於 0.8 V 和 1 V，達到接近 7000 mg-N/h/m^2 ，顯示出該電壓下還原反應對氨氮生成的促進作用最強。同時，亞硝酸鹽的產量卻明顯降低，顯示 1.2 V 具備抑制亞硝酸鹽生成的能力，

因亞硝酸鹽的累積會導致系統效率下降並且可能引發其他副反應發生。因此，1.2 V 不僅提高了氮氣的產量，也有效降低了中間產物亞硝酸鹽的生成量，從而增強了反應的完全性，圖 5-5(b)中的選擇性分析進一步驗證了這一點，當操作電壓為 1.2 V 時，氮氣的選擇性顯著增加，而亞硝酸鹽的選擇性顯著降低，表明在該電壓下，亞硝酸鹽大多被進一步還原為氮氣或氮氣。相較之下，0.8 V 和 1 V 的操作條件下，亞硝酸鹽的選擇性較高，說明反應較容易停留在中間階段，無法達到完全還原。

圖 5-5(c)的動力學曲線進一步證實了 1.2 V 的優良性能。從動力學曲線的斜率可以看出，1.2 V 的硝酸鹽還原速率高於其他電壓條件，表明反應過程在 1.2 V 下更加穩定且具有較高的重現性。除了生成物的產率和選擇性之外，電能消耗也是評估電化學還原過程中一個至關重要的指標。圖 5-5(d)展示了能源消耗 (E_{EO}) 的數據。儘管 1 V 電壓在動力學上具有一定優勢，但其能耗卻顯著高於 1.2 V，這說明 1 V 的操作電壓雖然可以推動還原反應，但在能源利用效率上卻不如 1.2 V 來得理想。在 1.2 V 條件下，不僅氮氣的生成速率較高，且能耗較低，顯示出更具經濟效益的優勢，尤其在實際應用中追求高效能低耗能的环境下，1.2 V 的操作條件更具競爭力。因高電壓能有效驅動硝酸鹽還原過程，使反應更完整，氮氣或氮氣的選擇性更高，且亞硝酸鹽等不完全還原的副產物更少。

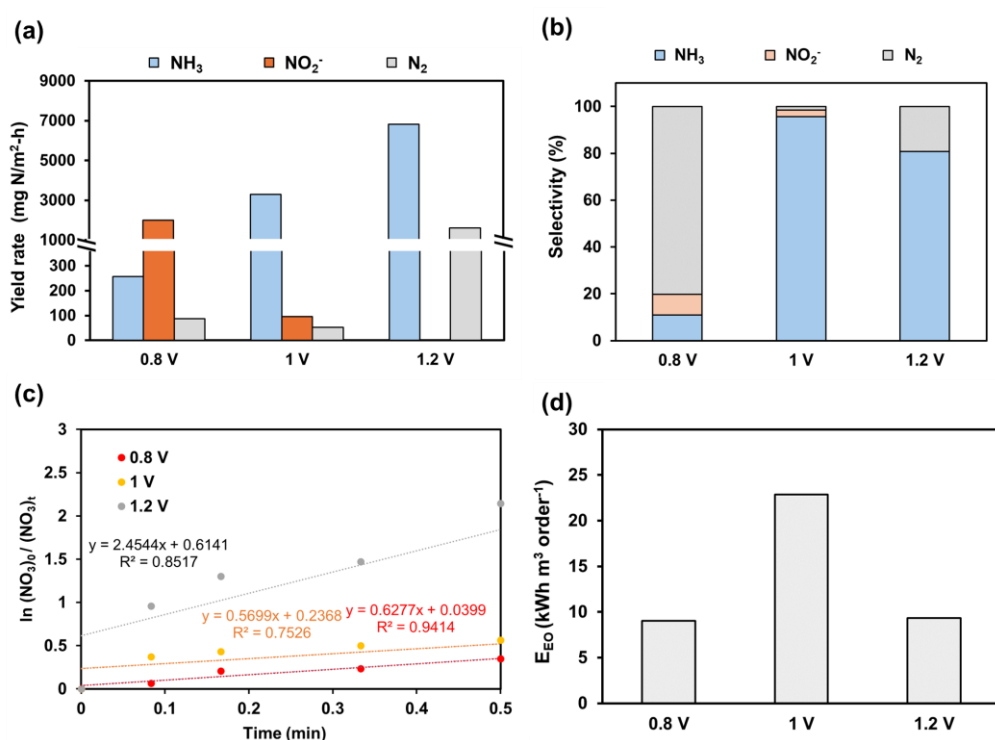


圖 5-5 使用不同電壓進行硝酸鹽還原實驗 (a)氮物種產率；(b)氮物種選擇性；
(c)一階動力學曲線和(d)能源消耗量(E_{EO}) (本圖片為作者實驗成果)

5-3 薄膜蒸餾系統氨氮回收

本研究建立了一套薄膜蒸餾系統，以進行氨氮的高效回收，針對水中氨氮濃度進行變化及回收效率的實驗測試。該系統利用高疏水性的聚偏二氟乙烯(PVDF)平板膜，並將進料側與滲液側分隔。實驗開始時，進料濃度為 1450 mg/L 的氨氮，pH 為 11.0，目的是模擬經電化學還原後氨氮溶液之 pH 值，並且測試於高氨氮濃度條件下系統的運行性能。圖 5-6(a)顯示，隨著時間的推移，進料端的氨氮濃度逐漸降低，從最初的 1450 mg/L 下降至最終約 500 mg/L，這表明氨氮在薄膜蒸餾過程中被有效去除。滲液側的氨氮濃度變化如圖 5-6(b)所示，濃度逐步上升，最終達到約 1500 mg/L，表明氨氮已被有效回收到滲液中。此外，從氨氮的去除效率圖 5-6(c)可以看出，60 分鐘內的去除效率可達 64.06%，表示薄膜蒸餾技術在高 pH 條件下對於氨氮去除的高效性。由圖 5-6(d)滲液端的氨氮回收效率可發現，回收率可達 58.83%，說明系統能夠在短時間內實現較高的氨氮回收率。

由上述的結果發現，薄膜蒸餾技術對於氨氮的去除與回收具有良好的效果，並且系統運行時間越長，回收效率越高。透過提高進料端的 pH 值，系統能夠促進 NH_4^+ 轉化為 $\text{NH}_3(\text{g})$ ，並成功透過膜進行氨氣的回收，而由於電化學還原硝酸鹽氨氮溶液其反應後 pH 為 11，剛好符合系統所需條件減少需化學藥劑調整酸鹼之問題。因此，該系統在未來氨氮的資源化回收方面具有很大的應用潛力。綜上所述，奈米複合電極與薄膜蒸餾技術結合，可有效將硝酸鹽還原為氨氮，並在高 pH 條件下實現氨氮的高效回收。未來的研究將進一步優化電化學還原過程，提升氨氮回收效率，並探討該技術於實際應用中的可行性與效益。

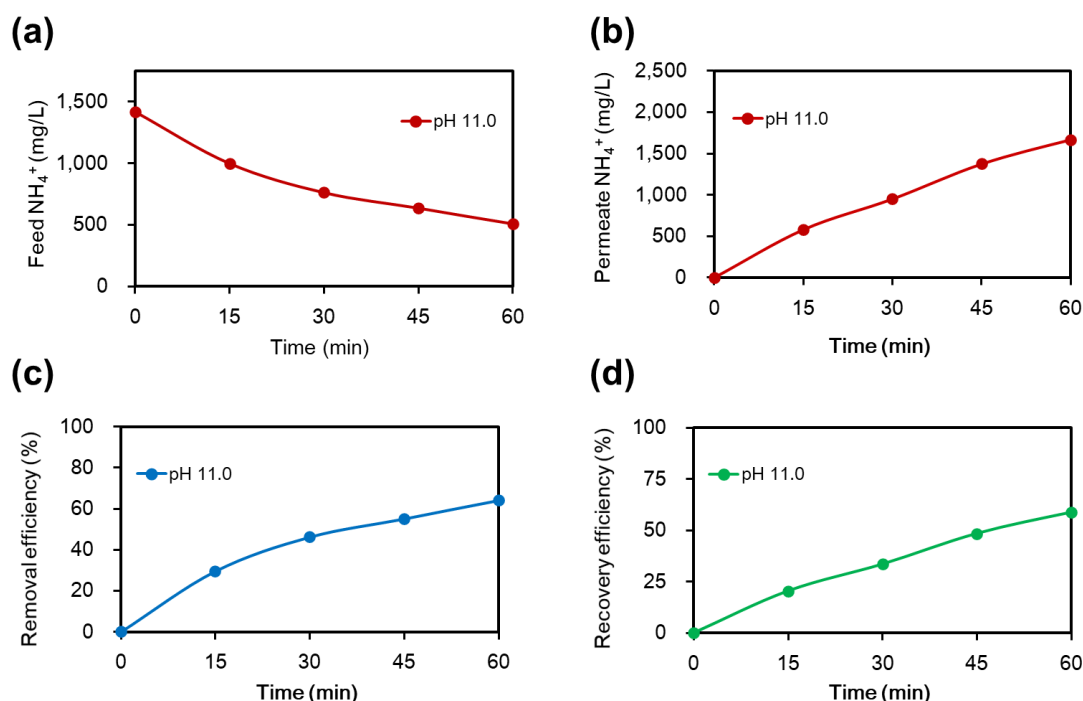


圖 5-6 薄膜蒸餾系統氨氮回收(a)進流氨氮變化；(b)滲濃度變化；(c)進流氨氮去除率和(d)滲液氨氮回收率 (本圖片為作者實驗成果)

陸、結論與建議

在銅修飾發泡鎳電極進行的硝酸鹽電催化還原研究中，通過不同電壓條件（0.8 V、1.0 V 和 1.2 V）的實驗，我們觀察到 1.2 V 的驅動電壓在硝酸鹽還原效率方面表現最佳。相較於較低電壓，1.2 V 不僅提升了氨氮的產率，還顯著抑制了亞硝酸鹽的生成，並且硝酸鹽去除率將近 90%。此結果表明，1.2 V 的操作條件下硝酸鹽的電化學還原反應更加完整，系統對氨氮生成的促進作用明顯強化，且能有效避免中間產物的累積。此外，根據動力學分析，1.2 V 具備更高的反應穩定性及更低的電能消耗，使其在實際應用中具有較大的經濟與環境優勢。

薄膜蒸餾技術則進一步驗證對於電化學還原產生的氨氮回收之潛力，實驗結果顯示，在 pH 11.0 的條件下，濾液端的氨氮回收效率達到了 58.83%，並隨著運行時間的增加逐漸提升，系統能夠實現穩定且高效的氨氮回收。此外由於硝酸鹽電催化反應後溶液為鹼性可以降低額外加鹼量減少化學藥劑使用，對於未來將系統的整合有良好的優勢和氨氮資源化應用的可行性。

基於研究結果，以下為幾點建議：

- (1) 電化學還原技術的優化：在後續研究中進一步優化電化學系統，尤其是電極材料與電化學條件的選擇，以提高氨氮的產率及減少能源消耗。
- (2) 薄膜蒸餾技術的改進：在實際應用中，應持續優化薄膜材質與系統設計，如提高膜的疏水性與抗污染能力，以延長系統運行壽命並提高氨氮回收效率。
- (3) 技術聯合應用的推廣：本研究展示了電化學還原與薄膜蒸餾技術結合的優勢，未來可將此技術應用於含氮廢水的處理，進一步探討工業規模下的操作可行性及成本效益分析。

參考文獻

Carrera, J., Vicent, T., & Lafuente, J. (2004). Effect of influent COD/N ratio on biological nitrogen removal (BNR) from high-strength ammonium industrial wastewater. *Process Biochemistry*, 39(12), 2035-2041.

Lu, X., Song, H., Cai, J., & Lu, S. (2021). Recent development of electrochemical nitrate reduction to ammonia: A mini review. *Electrochemistry Communications*, 129, 107094.

Liang, Y., Zeng, Y., Tang, X., Xia, W., Song, B., Yao, F., Yang, Y., Chen, Y., Peng, C., Zhou, C., & Lai, C. (2023). One-step synthesis of Cu (OH)₂-Cu/Ni foam cathode for electrochemical reduction of nitrate. *Chemical Engineering Journal*, 451, 138936.

Robertson, G. P., & Vitousek, P. M. (2009). Nitrogen in agriculture: balancing the cost of an essential resource. *Annual Review of Environment and Resources*, 34(1), 97-125.

Sun, S. P., Nàcher, C. P. I., Merkey, B., Zhou, Q., Xia, S. Q., Yang, D. H., & Smets, B. F. (2010). Effective biological nitrogen removal treatment processes for domestic wastewaters with low C/N ratios: a review. *Environmental Engineering Science*, 27(2), 111-126.

Shen, Z., Liu, D., Peng, G., Ma, Y., Li, J., Shi, J., Peng, J., & Ding, L. (2020). Electrocatalytic reduction of nitrate in water using Cu/Pd modified Ni foam cathode: High nitrate removal efficiency and N₂-selectivity. *Separation and Purification Technology*, 241, 116743.

Majumdar, D. (2003). The blue baby syndrome: nitrate poisoning in humans. *Resonance*, 8(10), 20-30.

Morlanés, N., Katikaneni, S. P., Paglieri, S. N., Harale, A., Solami, B., Sarathy, S. M., & Gascon, J. (2021). A technological roadmap to the ammonia energy economy: Current state and missing technologies. *Chemical Engineering Journal*, 408, 127310.

Zhu, Y., Chang, H., Yan, Z., Liu, C., Liang, Y., Qu, F., Liang, H. & Vidic, R. D. (2024). Review of ammonia recovery and removal from wastewater using hydrophobic membrane distillation and membrane contactor. *Separation and Purification Technology*, 328, 125094.

【評語】 200010

本研究利用電化學還原技術將水中的硝酸鹽轉化為氨氮，並結合溫差驅動的薄膜蒸餾技術進行氨氮的濃縮與回收。實驗設計具有合理性，但目前實驗成果仍略顯不足。建議進一步深入探討以下幾個方向：電極製備過程中的變因對硝酸鹽轉化速率的影響。電解溶液條件（如濃度、pH 值等）對反應效率的影響。計算整個反應過程中含氮物質的質量守恆，以確保數據的準確性。研究薄膜蒸餾過程中可能影響效能的變因（如溫差、薄膜材質等）。透過這些方向的深入研究，將有助於提升技術的效率與應用價值。