

出國報告（出國類別：實習）

赴美國愛達荷大學實習出國報告

服務機關：核能研究所

姓名職稱：謝賢德 副研究員

派赴國家/地區：美國

出國期間：107 年 5 月 9 日~107 年 7 月 7 日

報告日期：107 年 8 月 6 日

摘要

本所目前執行原子能系統工程跨域整合發展計畫之相關工作，本次奉派赴美國愛達荷大學實習，於魏建謨教授實驗室學習放射性廢棄物處理之相關技術，包含超臨界流體萃取核廢料程序、新型金屬離子吸附纖維及核設施水質處理技術。本次實習之主要心得為瞭解利用親二氧化碳配體及酸性溶液，進行燃料再處理設施焚化爐放射性灰燼之核種超臨界萃取程序。此外，透過實習瞭解新型聚合高分子吸附材料之製備方法及 amidoxime 及 carboxylic acid 官能基之特性，應用於放射性廢水之核種吸附。本次公差亦瞭解西屋公司針對核設施之各項水質處理技術及設備，並討論核電廠系統化學除污之議題。

透過本次公差實習，針對我國核電廠除役產生之廢棄物，包含保溫棉、污染金屬及放射性廢液等，建議可參考美國發展應用之技術，藉以評估超臨界萃取技術、金屬離子吸附纖維及相關水質處理設備之可行性，應用於放射性廢棄物之除污及除役作業廢水處理，可作為未來我國核電廠除役之借鏡與參考經驗。

目 次

(頁碼)

| | |
|-----------|----|
| 摘 要 | i |
| 一、目 的 | 1 |
| 二、過 程 | 2 |
| 三、心 得 | 4 |
| 四、建 議 事 項 | 76 |
| 五、文 獻 | 77 |
| 六、附 錄 | 80 |

一、目的

本所依據「原子能系統工程跨域整合發展計畫」之規劃，執行「放射性廢棄物處理技術開發及作業」，主要目標著重於妥善處理各類放射性廢棄物，使其能安全貯存。本次藉由派員赴美國愛達荷大學出國實習，該校針對金屬核種移除技術擁有美、歐專利，並已與核能領域之專業機構 AREVA 公司簽訂技術移轉及合作關係，本計畫向國際知名之學術機構觀摩學習先進放射性廢棄物處理技術，有利於促進雙方技術之交流與本計畫之執行。

我國近年來積極規劃並推動非核家園政策，因此金屬除污作業及其二次廢棄物處理係放射性廢棄物管理中受到重視的一環。國際學術機構或專業公司，例如 EPRI、AREVA、Westinghouse 等，擁有實際除役及金屬除污經驗。放射性金屬除污技術包含氧化還原反應、螯合作用、電位、有機降解、吸附、單元操作及核種移除等多元的化工技術領域，值得我國投注研究，以培育相關技術背景人才。美國愛達荷大學（University of Idaho）之 Chien M. Wai 教授專攻核種移除及除污技術，並與 British Nuclear Fuels Ltd (BNFL) 及 AREVA 公司建立研究計畫及合作經驗。鑒於我國未來之發展趨勢，奉派出國實習，瞭解國際放射性廢棄物處理技術發展趨勢，並學習利用離子型試劑進行金屬除污之綠色製程技術，不僅可精進本所金屬除污技術及二次廢棄物之處理技術，亦可作為我國核能電廠除役廢棄物管理規劃之參考。

二、過 程

(一) 行前準備

本次出國公差係以放射性廢棄物之處理為主題，並希望透過專業研究單位參訪實習以了解國際技術及趨勢，因此出國前須與參訪單位事先取得聯繫。美國愛達荷大學魏建謨教授為國際知名放射性核種萃取及超臨界流體應用專家，魏教授過去就讀於台灣大學化學系畢業，並赴美國攻讀博士後任教於愛達荷大學化學系。筆者約於出國一年前即以 Email 與魏教授聯繫討論本次之實習機會。魏教授回信支持，並與筆者討論相關研究議題及所需申請文件，同意本次出國公差實習。愛達荷大學提供之邀請函、指導教授信函如附錄之附件 1、2。

(二) 公差行程

本次赴美國實習之時間自 106 年 5 月 9 日至 7 月 7 日止，共計 60 日。筆者於 5 月 9 日自桃園國際機場搭乘長榮航空至西雅圖塔科馬國際機場，抵達時間為當地晚上 7 點半，由於距離愛達荷大學尚有約 6 小時車程，因此於機場附近旅店，再搭車赴愛達荷州之莫斯科(Moscow)。實習地點為愛達荷大學理學院化學系魏建謨教授實驗室，研習國際放射性廢棄物處理技術之發展趨勢、金屬除污之綠色製程技術開發。實習過程透過文獻之閱讀、實驗觀摩及研究工作之參與，了解相關處理技術之原理、方法及應用性。筆者於愛達荷大學結束實習後，搭車前往西雅圖塔科馬國際機場，並於 7 月 6 日搭乘長榮航空返回桃園國際機場。實習期間並聯繫西屋公司，於 6/11 由 Moscow 赴西屋公司位於里奇蘭(Richland)之 Richland Service Center(約 2.5 小時車程)，拜訪化學除污與廢液處理部門(Chemical Decontamination and Fluid Handling) 經理 Randy Duncan 及參觀其設施。上述公差行程如下表：

| 日期 | 地點 | 工作紀要 |
|-------------|---------------------|---------|
| 5月9日 | 桃園國際機場 → 西雅圖塔科馬國際機場 | 去程 |
| 5月10日 | 西雅圖→莫斯科 | 去程 |
| 5月11日~6月10日 | 莫斯科 | 愛達荷大學實習 |
| 6月11日 | 里奇蘭 | 西屋公司訪問 |
| 6月12日~7月4日 | 莫斯科 | 愛達荷大學實習 |
| 7月5日 | 莫斯科→西雅圖塔科馬國際機場 | 回程 |
| 7月6日~7月7日 | 西雅圖塔科馬國際機場→桃園國際機場 | 回程 |

三、心得

(一) 愛達荷大學簡介

根據愛達荷大學(University of Idaho)官方網站相關資料(<https://www.uidaho.edu/>)，該校位於愛達荷州北部，靠近華盛頓州之邊界，距離西雅圖塔科馬機場約有 6 小時車程，其主校區座落於約 20,000 人口的莫斯科市(Moscow)，並鄰近華盛頓州立大學約 8 英里路程，校內提供免費巴士往返於兩校之間，兩校學生也可在愛達荷大學及華盛頓州立大學選課，是為特色之一。愛達荷大學為綜合性州立大學，擁有愛達荷州占地面積最大之校地，成立於 1889 年至今已超過百年歷史，該校師生比約 14 比 1，擁有超過 6,000 名聘僱人員及 12,000 名學生在校服務與就讀，針對大學及研究所分別提供 96 種及 62 種主修科別，共設有 10 個學院，包含農業與生命科學、藝術與建築、商業與經濟、教育、工程、法學、自然與資源、人文與社會科學、理學、工程學院，其體系亦包含 3 個分校區(分別設於 Coeur d'Alene、Boise、Idaho Falls 及 1 所研究中心(設於 Twin Falls)，如圖 1 所示。

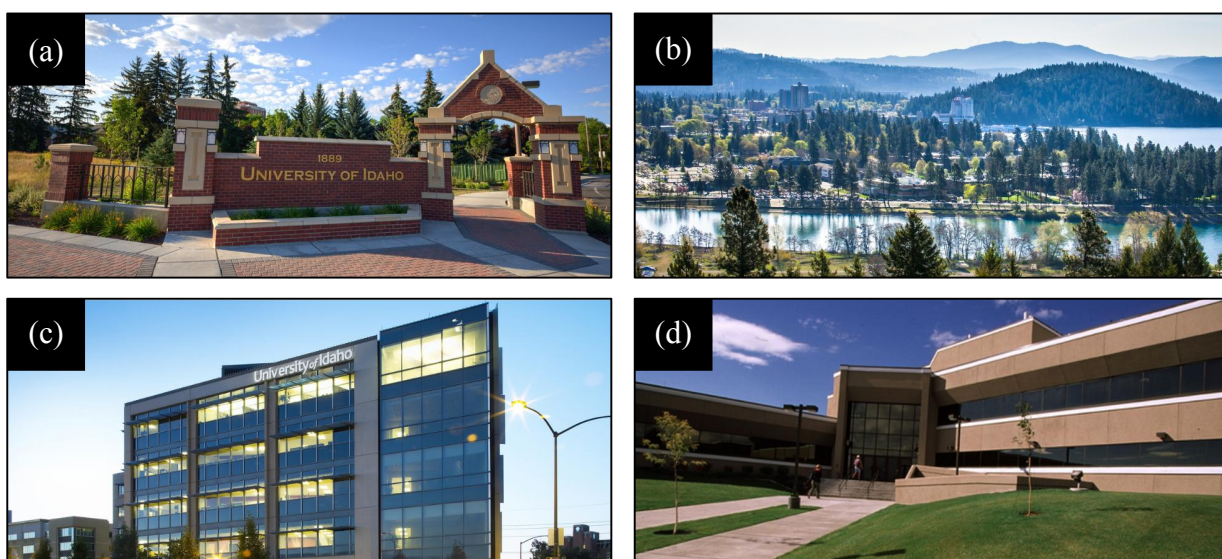


圖 1、愛達荷大學：(a)Moscow 主校區、(b)Coeur d'Alene 分校區、(c) Boise 分校區及(d)Idaho Falls 分校區。

根據學校官網資料顯示，愛達荷大學年度研究經費約為 1.1 億美金，且在卡內基基金會美國高校分類中，愛達荷大學被歸為「研究密集型大學」，以全美接近 4400 所高校中，僅有其中 107 所被評定為「研究密集型大學」，顯示該校之研發資源豐富。根據 2018

年「美國新聞和世界報導」(<https://www.usnews.com/best-colleges>)世界大學排名，愛達荷大學列為美國大學第 90 名及最佳世界大學第 171 名。愛達荷大學代表顏色為金色，其校徽及吉祥物 Joe Vandal 如圖 2 所示。Joe Vandal 原意為野人，在校園中亦佇立著高大的 Vandal 塔，代表愛達荷大學自信及決心之象徵，並且是具獨立思考的實踐家。愛達荷大學校地總面積約 6.4 平方公里，包括 250 棟以上的館舍，校園內設有一個占地 61 公頃的 18 洞高爾夫球場、32 公頃的植物園及 3.5 平方公里的農場，其校地館舍如圖 3 所示。校園主要建物係以磚色復古風格打造，搭配綠葉繁茂之樹林及草皮，亦是美國典型的校園風景，如圖 4 所示。



圖 2、愛達荷大學之(a)標示、(b)校徽、(c)吉祥物及(d)Vandal 塔

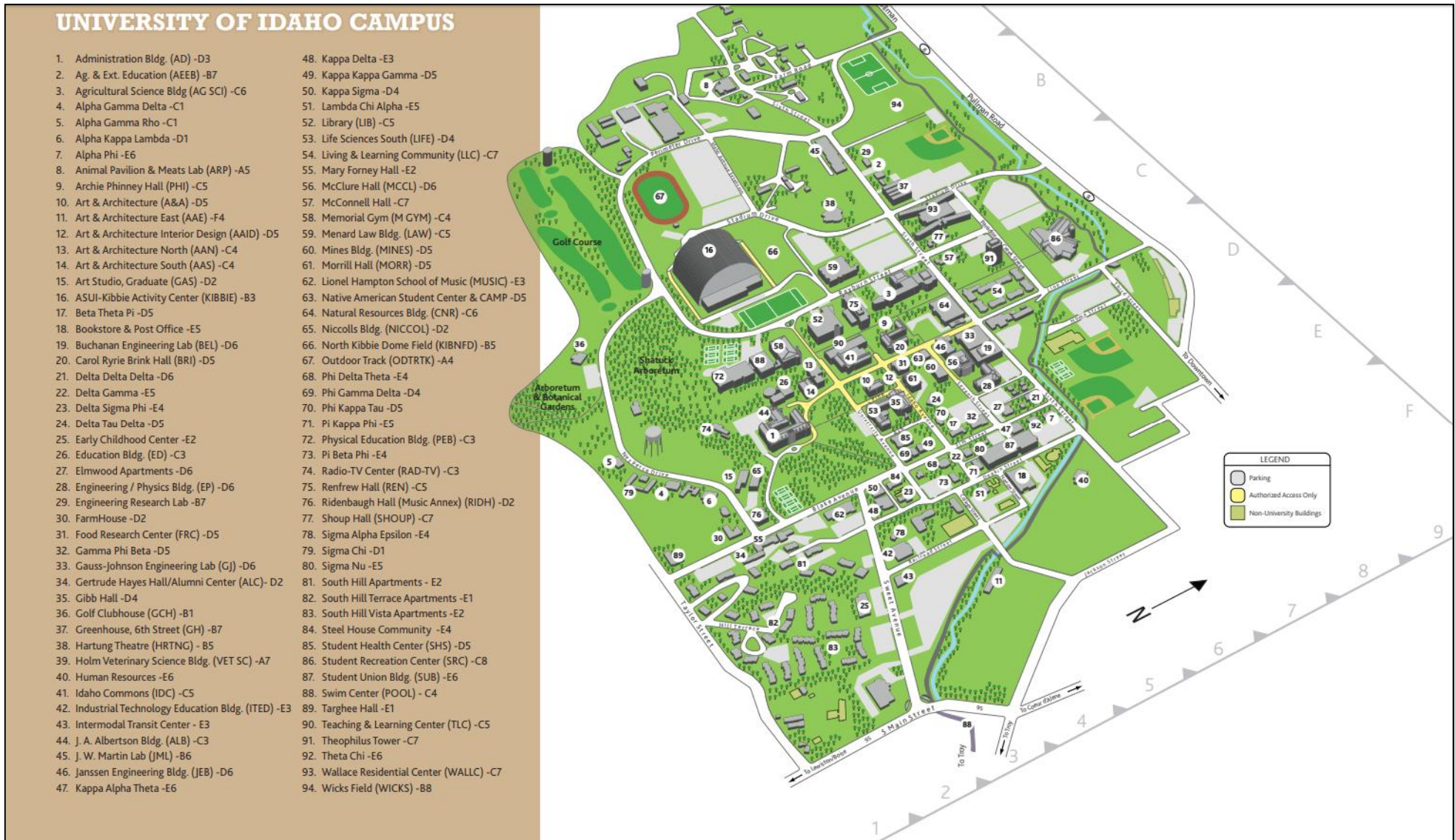


圖 3、愛達荷大學校園及館舍位置



圖 4、(a)圖書館、(b)研發创新中心、(c)行政大樓及(d)宿舍大樓

愛達荷大學擁有超過 10 萬名校友，遍布全球。知名校友包括：美國教育部前部長 Terrel Bell、內政部前部長 Dirk Arthur Kempthorne、愛達荷州前州長 Phil Batt、阿拉斯加州前州長 Sarah Palin、內華達州前州長 Mike O'Callaghan、波音公司前總裁 Frank Shrontz、哈佛商學院前院長 Donald Kirk David、哥倫比亞大學前副校長 Lawrence H. Chamberlain、勞倫斯利福摩爾國家實驗室前主任 Roger Batzel、鐵氟龍材料化學家 Malcolm Renfrew 等。

本次公差實習地點為愛達荷大學化學系，其館舍名稱為 Malcolm Renfrew Hall，係為了紀念 Malcolm Renfrew 博士(1910-2013)捐贈高額經費予愛達荷大學，作為化學系最具紀念性之代表，如圖 5 所示。Malcolm Renfrew 於愛達荷大學取得學士及碩士學歷，而後於密尼蘇達大學取得博士學位，並於杜邦公司擔任高分子化學研發工作，並成為研發鐵氟龍材料之部門主管。二次大戰結束後，杜邦公司由 Malcolm Renfrew 博士代表於美國化學協會(American Chemical Society)會議上公開發表鐵弗龍新一代材料之商業化可行性及新

產品，如今鐵氟龍材料以普遍使用於各項領域。Malcolm Renfrew 博士擔任化學系教授及大學專利主任，也成為美國化學協會會士，多年來獲得許多獎項與榮譽，並成立科學學院獎學金捐贈基金會，提供優秀學生研究經費與支援。迄今，化學系館為紀念 Malcolm Renfrew 博士仍於館內收藏當年鐵氟龍材料研發之器具。

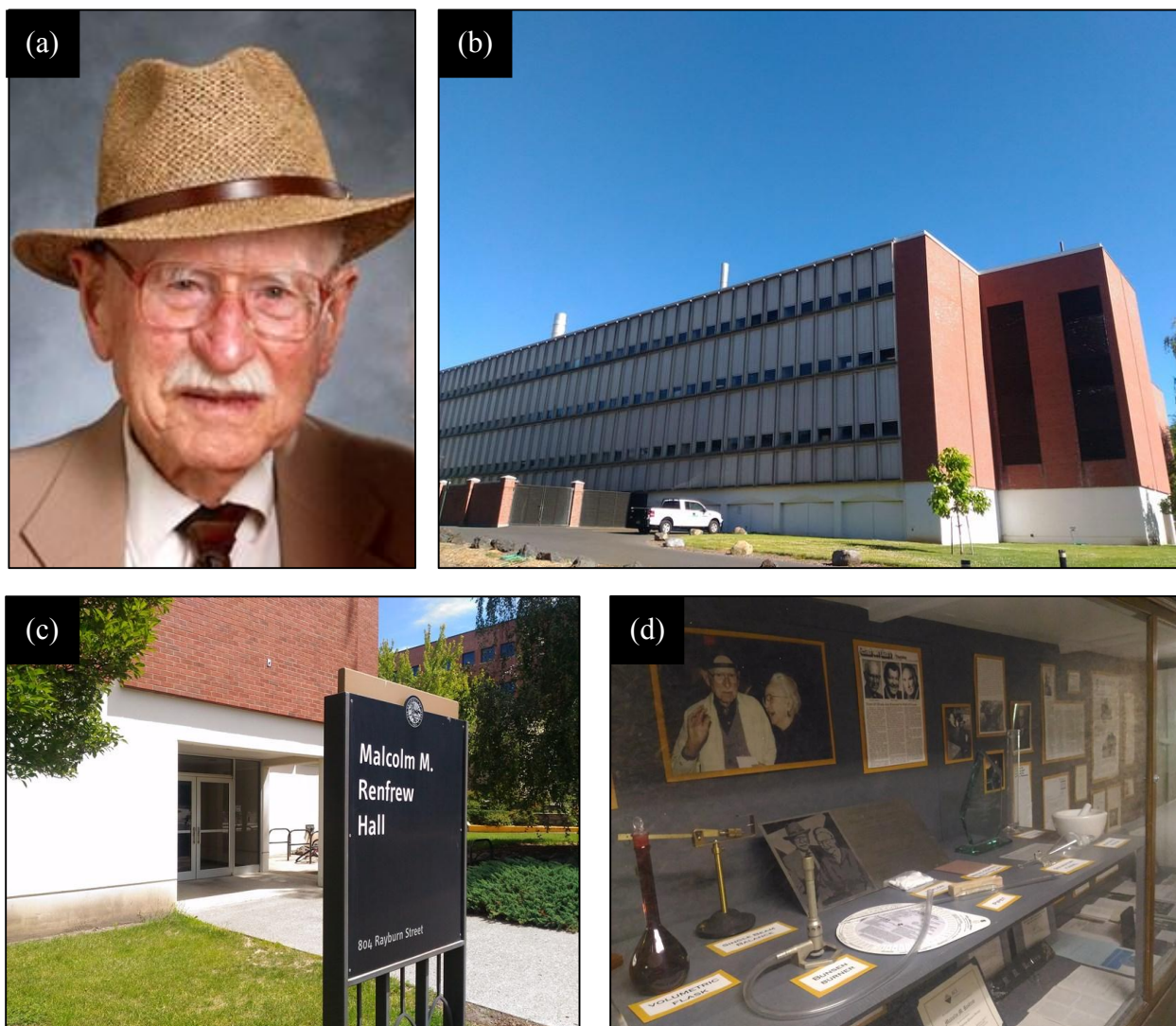


圖 5、(a) Malcolm Renfrew 博士、(b)(c)化學系大樓(Malcolm Renfrew Hall)及(d)館藏鐵氟龍材料實驗用具。

(二) 魏教授實驗室介紹

1. 魏建謨教授簡介：

本次赴美國公差實習之目的為學習國際放射性廢棄物處理技術之發展趨勢，並了解金屬除污之綠色製程技術開發。任教於愛達荷大學的魏建謨(Chien M. Wai)教授為國際知名超臨界流體技術及核廢料處理技術專家。魏教授出身書香世家，其父親魏岳壽為中國第一代微生物學家(圖 6)，曾經於傳統食品腐乳中分離一種毛霉新種，發表文章於全球著名的 Science 期刊，此亦為史上首位刊登於 Science 期刊之中國科學家。1945 年，抗日戰爭勝利以後，魏岳壽出任國立台灣大學工學院院長，併兼任化學工程系主任。1956 年中央研究院院務會議通過，聘魏岳壽為化學所籌備處主任，並於 1965~1972 年聘魏岳壽為化學研究所所長(中央研究院院史網)【1】。



圖 6、1958 年中研院化學所所長魏岳壽(左)與研究同仁操作儀器設備

魏教授自小接受父親科學教育之影響，亦往學術研究領域發展。1960 年畢業於台灣大學化學系，赴美國加州大學爾灣爾灣分校(University of California, Irvine)攻讀博士。博士班期間之指導教授為 Sherwood Rowland，是一位國際知名大氣化學領域專家，亦是 1995 年諾貝爾化學獎得主。Sherwood Rowland 教授在大氣科學上最著名的研究成果為確認氟氯碳化合物(Chlorofluorocarbons, CFCs)對地球臭氧層之影響，研究團隊發現現代生活常見人工合成之氟氯碳化合物氣體經過太陽輻射作用下，

會在大氣平流層中進行分解反應，進而產生游離狀態之氯原子和一氧化氯(CIO)自由基，證明上述兩種不穩定之化學物質將大量消耗位於平流層範圍內之臭氧分子。他的研究團隊所發現平流層臭氧分子受到破壞之機制獲刊於 1974 年 Nature 期刊【2】。本篇 Natural 論文在國際學術界及環保界引起極大的影響，是當時人們第一次了解氟氯碳化物可能是影響地球大氣臭氧層濃度的重要理論，在筆者於美國實習期間查詢，迄今已被引用超過 2500 次。Sherwood Rowland 教授的傑出發現在多年後也促成 1987 年「蒙特婁破壞臭氧層物質管制議定書(Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer)」，由美國與其他 23 國家起草簽屬議定書，規範工業產品逐步推動禁用氟氯碳化物，以減緩及阻止臭氧層繼續受到破壞，該議定書自 1989 年 1 月 1 日起生效，至今已超過 190 國家同意簽屬。我國亦於民國 96 年 05 月 04 日發布蒙特婁議定書列管化學物質管理辦法據以配合執行。根據美國太空總署(NASA)公布 2018 年最新研究結果，2005~2016 年臭氧層破洞範圍已減少 20%，顯示管制氟氯碳化物已呈現初步成果【3】。

魏教授在美進修博士期間，主修放射化學，由於受到 Sherwood Rowland 教授研究大氣化學領域之影響，因此致力於核能與環境化學的研究。在魏教授研究室牆面上展示 2001 年芝加哥 ACS 研討會與其指導教授之合影，如圖 7 所示。



圖 7、魏教授(左 2)與諾貝爾化學獎之指導教授 Sherwood Rowland(左 1)之合影

魏教授取得博士學位後(1967 年)，前往加州大學洛杉磯分校(University of California, Los Angeles)進行博士後研究(1967-1969)，參與 NASA 之隕石研究計畫，並將其研究成果彙整，發表兩篇 Nature 期刊【2,3】。魏教授於 1969 年起任教於愛達荷大學化學系(如圖 8，魏教授提供)，服務至今已超過 40 年，期間共指導 40 位博士及 30 位碩士學生，並發表超過 270 篇科學文獻及擁有 15 篇美國專利。魏教授於任教期間榮獲許多獎項，包含 University of Idaho Annual Award for Teaching Excellence、S.T. Li Prize for Achievements in Science and Technology、University of Idaho College of Science Distinguished Faculty Award 等。



圖 8、魏建謨教授(箭頭處)早期於愛達荷大學指導學生之情形

2. 專業著作及學術成就

魏教授之專長領域包含超臨界流體技術萃取金屬及放射性核種、核廢料管理及綠色技術、奈米材料合成及其催化應用、超臨界流體反應及奈米粒子沉積技術。在專書論著方面，魏教授主編 Nuclear Energy and the Environment、Separation Techniques in Nuclear Waste Management、Supercritical Carbon Dioxide : separations and processes 等書，而亦獲邀撰寫相關專業文章收錄於 Hazardous and Radioactive Waste Treatment Technologies Handbook、Advanced Separation Techniques for Nuclear Fuel Reprocessing and Radioactive Waste Treatment、Separations for the Nuclear Fuel Cycle

in the 21st Century 等書籍，如圖 9 所示。

為使超臨界技術能普及化，Super Green 會議由超臨界技術領域知名的魏建謨教授與日、韓科學家共同發起，亦為目前亞洲唯一以超臨界流體技術為主題之國際研討會，該研討會發表之技術重點為與能源、環境、電子有關之應用技術，並邀請歐、美、日等各國專家學者進行專題演講，進行最新技術發展之交流。超臨界流體經多年來之發展，已可應用於多種領域，包含食品、生技製藥、石油化工、光電、半導體、電機電子、奈米材料、紡織、乾洗、醫療器材、精密金屬、精密陶瓷、環保設備等。迄今，台灣超臨界流體協會(TSCFA)仍積極鼓勵我國專家學者參與 Super Green 會議，近年舉辦的一次於日本名古屋大學舉辦之 Super Green 2017 會議。

透過本次公差實習機會，觀摩魏建謨教授實驗室及進行相關討論，獲益良多，並與魏教授合影紀念(如圖 10)。筆者於博士班就讀期間，由於論文主題係研究超臨界流體技術應用於金屬奈米之製備技術，已於多篇著名期刊中知悉魏建謨教授於超臨界流體領域之專業。本次有幸獲此機會拜訪魏建謨教授實驗室，得以了解放射性廢棄物處理技術發展方向與寶貴經驗。經多年研究成果顯示，魏教授發明一種具可行性且節省用水、更環保之超臨界流體萃取技術，用以移除具放射性之金屬核種【6】。魏教授研究小組以 CO₂ 超臨界流體 (Supercritical fluid)作為載體，搭配親 CO₂(CO₂-philic)之介面活性劑 (Surfactant)，在高壓環境下混合形成微乳化溶液 (Microemulsion)。此體系可透過萃取方式移除衣物纖維中之微量的金屬。使用超臨界 CO₂ 具有多項優點，該流體為無毒、無臭、不燃及無腐蝕性，在超臨界條件下展現低表面張力、高密度及高擴散性之特點，有利於物質之質傳輸送。他們研究發現，以傳統介面活性劑丁二酸二辛酯磺酸鈉(sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate, AOT) 搭配親 CO₂ 之共介面活性劑 (Cosurfactant) 磷酸過氟聚醚 (Perfluoropolyether phosphate, PFPE-PO₄)，形成微乳化溶液來萃取金屬污染物。上述原理其實與常壓下以清潔劑洗滌污染方式類似，傳統即使用兩性界面活性劑(同時具有親油端及親水端)，其親油端與油污相溶，其親水端則與水具有溶解性，因此一端包覆油污之界面活性劑仍可溶於水中而帶走。魏教授研究團隊之技術在於發現含氟之磷酸過氟聚醚

具有親 CO₂ 之作用，而傳統的丁二酸二辛酯磺酸鈉則可與金屬離子吸附，與上述兩性界面活性劑有異曲同工之妙。研究結果顯示，微乳化溶液在高壓及低 W 值 ($W = [H_2O]/[Surfactant]$) 下有高度穩定性，介面活性劑溶解於超臨界 CO₂ 中，呈現透明狀。因此，透過超臨界萃取(200 atm, 40°C)，連續進行流體動態萃取後，由 HNO₃ 溶解被萃取之金屬，透過誘導式耦合電漿原子發射光譜儀(Inductively coupled argon plasma atomic emission spectrometry, ICP-AES)來分析金屬含量。此方法比傳統的清洗去除污染物方式節省了約 100 倍的用水量，而且只需花費約一小時的時間。實驗結果更證明本方法有極高的萃取效率，在加入 30μg 重金屬(如 Co, Cd, Cu, Pb, Zn)的已知樣品中，能回收 90%以上的重金屬。此研究成果提供了一種新穎、快速、環保的清除衣物上重金屬的綠色化學製程。魏教授表示，由於放射性同位素(Radioisotope)的重量極小，能用於萃取一般重金屬的方式，也能使用於具放射線活性的金屬。魏教授同時也表示，使用超臨界流體萃取方式移除污染物已被廣泛利用於台灣的食品工業，例如以萃取方式移除殘留米粒中的殺蟲劑。此新式環保萃取(Green extraction)。有極高的潛力被利用於半導體製程工業(形成金屬薄膜)、核能工業(移除放射線廢棄物)以及傳統中草藥生產(萃取藥材中所需成份)。

在產業科技應用方面，魏教授於 1995-2010 與 British Nuclear Fuel plc.及 Areva 公司皆建立合作關係，以進行核廢料處理相關技術研發。魏教授已發展從核燃料廢棄物萃取出金屬鈾料，此技術已由愛達荷大學專利授權 Areva 公司建造試驗型廢棄物處理設備。近年來，由於美國政府對於核燃料天然資源開發極為重視，由能源部(DOE)主導提出海水提鈾大型計畫，委由多個國家實驗室共同執行計畫發展相關技術，並透過能源部轄下的 ENUP 委託計畫徵求全美各大學傑出的研究團隊加入。魏教授實驗室亦取得 NEUP 計畫支援，多年來亦有相當豐富的成果，也刊登在 PNNL 新聞及國際各大媒體。2014 年，魏教授研究團隊亦在美國創業成立 LCW Supercritical Technologies 公司，透過 DOE SBIR 進行高分子吸附纖維之研發，將其應用從海水提鈾再增加工業廢水、核能廢水處理技術之應用。



圖 9、魏建謨教授於超臨界流體及核廢料處理之專書

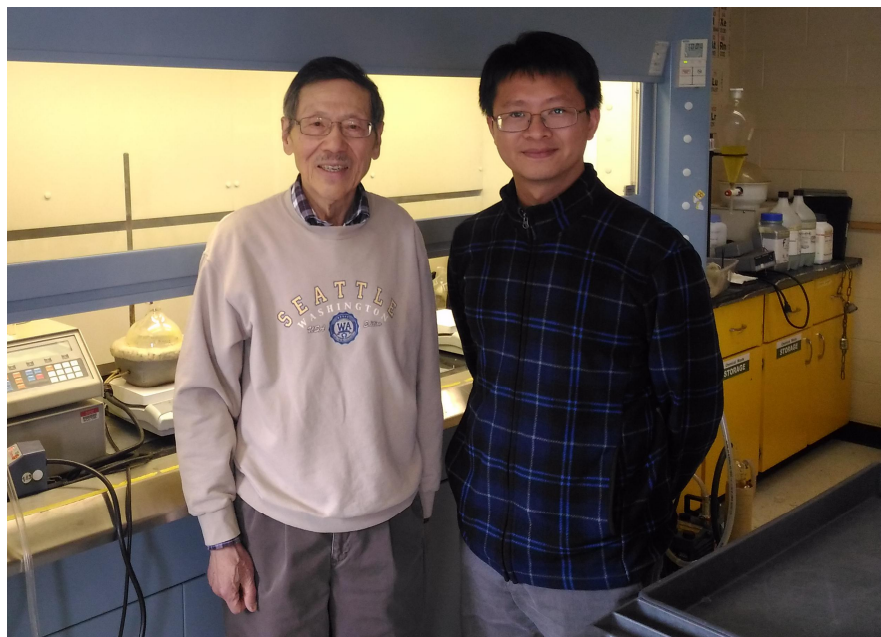


圖 10、魏建謨教授與筆者於實驗室之合影

(三) 超臨界流體技術及 AREVA 專利授權

1. 超臨界流體簡述

純物質之相行為與所處的溫度、壓力有關，其狀態可分為固態、液態、氣態及超臨界態。當氣體經壓縮而達到露點(Dew point)時會出現液態；氣液共存時，氣相與液相間會存在明顯的界面，當氣液共存曲線隨溫度、壓力增加達到極限點時，稱之為臨界點(Critical point)。當溫度及壓力超過臨界點時，氣液兩相界面消失成為單相的超臨界流體(Supercritical fluid)，壓力-溫度相圖如圖 11 所示【7】。超臨界流體具有接近液體之密度；超臨界流體的黏度與氣體相近，而擴散係數比液體高約 2 個級數；超臨界流體與氣體皆不具表面張力，使其輕易地進入任何大於流體分子的空間。表 1 為液體、超臨界流體及氣體之一些物理特性【7】。因此，改變溫度或壓力條件時，超臨界流體能在似氣態(Gas-like)狀態及似液態(Liquid-like)狀態間連續地轉換其特性。不同種類之超臨界流體具有不同的臨界條件，如圖 12 所示【7】。烷烴類之臨界壓力較低，隨著碳數的增加，臨界溫度會逐漸提升，使用烷烴類作為超臨界流體之缺點為具有燃燒性及爆炸性風險。氙臨界溫度及壓力條件雖不嚴苛，但稀有惰性氣體成本極高。三氟甲烷、氯化氫、氨及甲醇則具有腐蝕性及毒性。

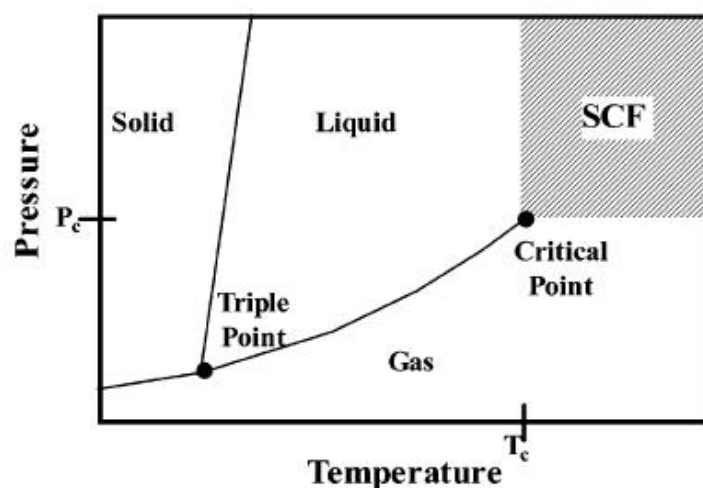


圖 11、純物質之壓力-溫度相圖

表 1、液體、超臨界流體及氣體之物理性質

| | liquid | supercritical fluid | gas |
|--|-----------|------------------------|-----------|
| density (g/mL) | 1 | 0.05-1 | 10^{-3} |
| viscosity (Pa·s) | 10^{-3} | 10^{-4} to 10^{-5} | 10^{-5} |
| diffusion coefficient (cm ² /s) | 10^{-5} | 10^{-3} | 10^{-1} |
| surface tension (mN/m) | 20-50 | 0 | 0 |

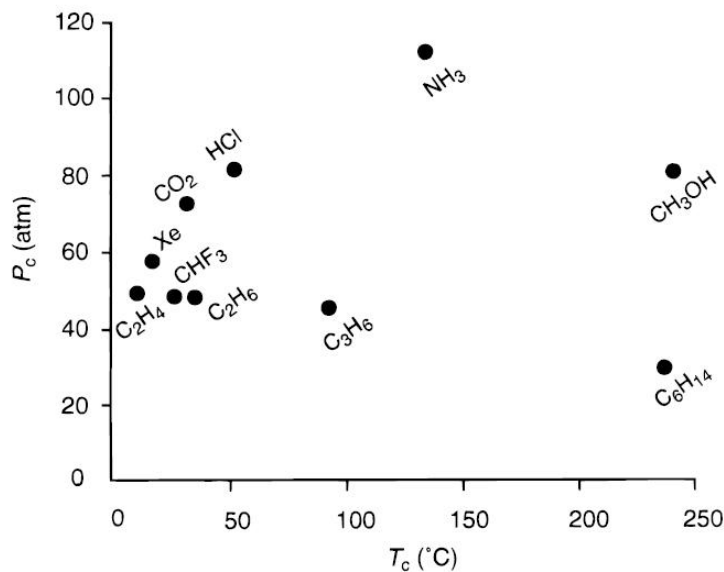


圖 12、各種物質之超臨界條件

相較於其他流體，CO₂ 具有無毒性、不可燃性、無爆炸性、化學穩定性、價格便宜且取得容易等多項優點，因此在實務應用上具有絕對優勢。近年來，CO₂ 已被視為取代具毒性、揮發性之有機溶劑的替代性環保溶劑。氣態 CO₂ 之溶劑能力很差，不適合一般工業應用。液態及超臨界態之 CO₂ 對於溶質溶解力遠優於氣態 CO₂，可溶解分子量較小的有機化合物；或添加親 CO₂ 的配體(CO₂-philic ligand)【8-10】，增加 CO₂ 對水、重金屬、高分子等材料之溶解度。因此可當作化學反應、萃取及物質分離技術的媒介，是一種具有潛力的環保溶劑。

工業用 CO₂ 主要由合成氨廠產生的合成氣(氫氣與一氧化碳)轉換而得，或經由天然氣井中回收而得，因此不會增加 CO₂ 之排放量。此外，以超臨界態或液態 CO₂ 作為溶劑時，可透過減壓使其成為氣體進行回收，再重複利用。比起有機溶劑或水，

CO₂ 因有較低的蒸發熱，使其回收成本及所需能源亦較低，達到降低消耗石化燃料之目標。以 CO₂ 取代傳統溶劑具備環保、安全、製程及化學方面之優點，整理如表 2 所示。

表 2、使用 CO₂ 作為溶劑之優點

| 項目 | 優點 |
|-------|--|
| 環境 | 不會造成煙霧、不會破壞臭氧層、不具生態毒性 |
| 健康安全 | 非致癌、無毒性、非燃性 |
| 程序操作性 | 無溶劑殘留、與產物容易分離、高擴散性、低黏度、溫度壓力可調整流體特性、成本低、氣體互溶性佳、低介電常數、高壓縮比 |

2. 超臨界 CO₂ 之溶劑特性

增加壓力或降低溫度時，超臨界 CO₂(Supercritical carbon dioxide, scCO₂)之密度會增加，而呈現非線性函數關係，如圖 13(a)所示【11】。臨界點附近之區域，僅需要小幅改變所處的溫度和壓力，即可導致密度的急遽變化。此密度變化的敏感性，使超臨界 CO₂ 被賦予具有溫度、壓力可調整性之溶劑化的能力。另一方面，相較於水及三氟甲烷，超臨界 CO₂ 之介電常數(Dielectric constant)約為 1.6，並不隨壓力的增加而有太大幅度的改變，如圖 13(b)所示【11】。

微觀下，水分子因未共用電子對之推擠作用，兩個 O-H 鍵之鍵角為 104.45°，造成不對稱結構及偶極距(Dipole moment)，而有高介電常數與極性溶劑之特性，如圖 14(a)所示【12】。反之，如同四氯甲烷、正己烷或苯一樣，超臨界 CO₂ 被視為非極性的溶劑，其原因為 CO₂ 分子結構對稱，其偶極矩為零，如圖 14(b) 所示【12】。理論上，CO₂ 對於碳氫化合物應具有極佳的溶解力。實際上，大部分含碳氫鍵之化合物在超臨界 CO₂ 中，呈現不溶或僅部分微溶。因此，僅以零偶極矩及低介電常數的特性，狹義地將超臨界 CO₂ 界定為非極性溶劑，可能無法解釋其對碳氫化合物低溶解度現象。

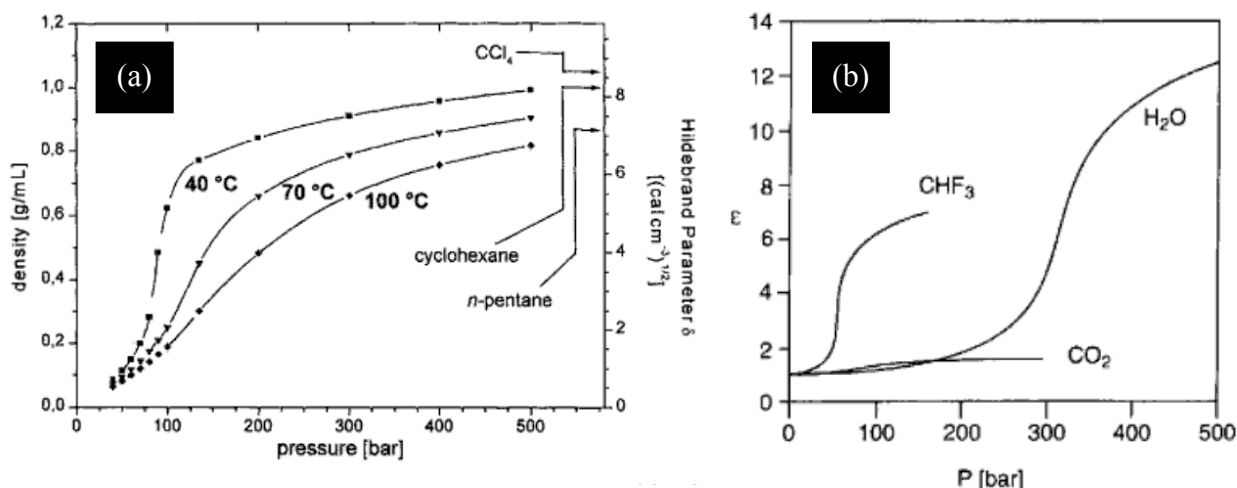


圖 13、(a)超臨界 CO_2 之密度及溶解力(Hildebrand parameter)及(b)超臨界水、三氟甲烷及 CO_2 之介電常數

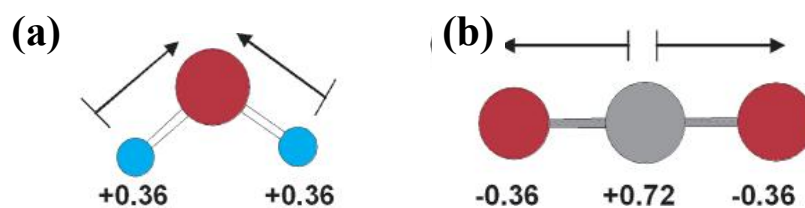


圖 14、(a)水及(b) CO_2 之化學結構與電荷分離示意圖

雖然 CO_2 的分子結構對稱，且偶極矩為零，但 C、O 原子之拉電子能力不同，造成 C=O 鍵電荷分佈分離(Charge separated)，導致 CO_2 分子之兩個 C=O 鍵產生 bond dipole moment 的特性。Sato 等人【13】發現 CO_2 比一氧化碳在水中之溶解度較高。一氧化碳(CO)分子結構不對稱，具有偶極矩及極性，且其分子體積小於 CO_2 ，理論上一氧化碳於水中的溶解度應比結構對稱、非極性的 CO_2 高。他們認為 CO_2 具有 bond dipole moment 的特性，使得 CO_2 中的 O 原子可與水中的 H 原子產生氫鍵(Hydrogen bond)作用力，而有較高的溶解度。

Kazarian 等人【14】發現 CO_2 亦可扮演 Lewis acid (Electron acceptor)角色，可以跟具有 Lewis base (Electron donor)結構之分子產生作用力，稱之為 Site specific

solute-solvent interaction，如圖 15 所示，其中 carboxyl 上 O 原子的孤電子對與 CO₂ 上的帶有正電荷的 C 原子產生 Lewis acid-lewis base interaction；carboxyl 上 H 原子與 CO₂ 上的帶有負電荷的 O 原子形成氫鍵作用力。因此，CO₂ 可以溶解具有 carboxyl group 之極性分子。

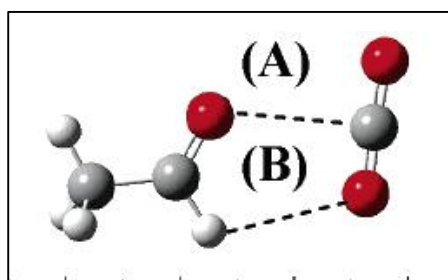


圖 15、CO₂ 分子與羧基分子間產生(a)路易士酸鹼作用力及(b)氫鍵作用力

親 CO₂ 之化合物有許多種類，氟化物為其中一種。Raveendran 等人【15】利用 CH₄ 為起始物，以 F 原子依序取代 H 原子，成為 CH₃F、CH₂F₂、CHF₃ 及 CF₄ 等氟化物。甲烷之氟化物的極性強度依序為 CF₄ < CHF₃ < CH₂F₂ < CH₃F，極性越大與 CO₂ 之作用力越強，其與 CO₂ 形成之複合物解離能最大，如圖 16 所示。綜合而言，CO₂ 的溶解力受溶質分子與其所產生的作用力影響，如氫鍵、Lewis acid-lewis base interaction 及極性...等。

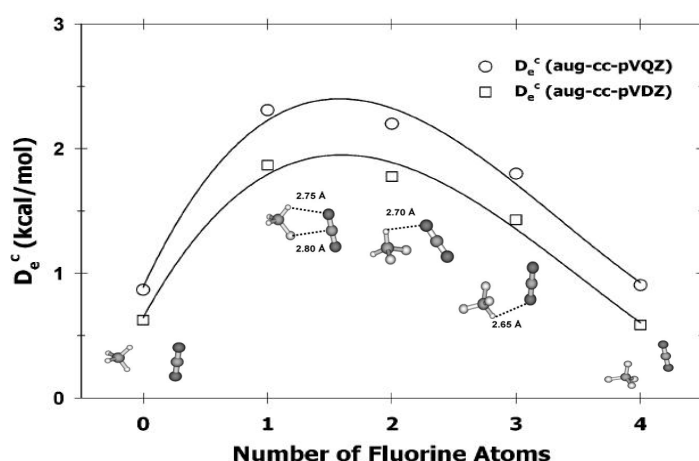


圖 16、含氟原子數量與解離能之關係

3. 超臨界流體萃取技術

傳統上，針對固體材料特定金屬之溶解、分離時，係採取酸瀝取(Acid leaching)或溶劑萃取(solvent extraction)之方法。然而，上述方法的主要缺點是過程中產生的大量廢液，可能造成環境上污染問題，需額外增加處理、處置成本。因此，魏教授認為採用超臨界流體萃取技術(Supercritical fluid extraction, SFE)，如超臨界 CO₂ 作為環保型溶劑，是解決上述問題的方法之一。

超臨界流體是物質處在高於臨界溫度及臨界壓力下之狀態，在該溫度和壓力下超臨界流體同時具有氣體(高擴散性)和液體(高密度)之性質。當物質達到超臨界狀態時，該物質可如氣體般滲透至固體內部，又可如液體般具有溶解力。例如，超臨界 CO₂ 幾十年作為綠色環保溶劑，用來直接溶解並萃取咖啡豆之咖啡因。當 CO₂ 的壓力降低時，它就會變成氣體可輕易移除，而原本溶於 CO₂ 的溶質則析出。相較於其他氣體，CO₂ 的超臨界條件較不嚴苛，其臨界溫度 T_c 約為 31°C 及臨界壓力 P_c 約為 73 atm。因此，學術界及業界經常採用超臨界 CO₂ 作為探討及應用的對象。由於 CO₂ 分子的對稱性，其分子不具有偶極矩(Dipole moment)，對於極性分子及金屬離子之作用力較差。為克服上述 CO₂ 在應用上的不足，根據研究指出，添加親 CO₂ 的配體(CO₂-philic ligand)可協助作為萃取劑或螯合劑，進而萃取金屬離子溶解於超臨界 CO₂。超臨界萃取後，通常可透過減壓程序(Depressurization process)使超臨界 CO₂ 氣化，原本溶解物質析出分離。SFE 程序原理可由圖 17 說明【16】。在 CO₂ 的相圖中，其 T 點為三相點(固體、液體、氣體同時存在)，而 C 點即為臨界點，臨界區域存在於 P_c 虛線上方及 T_c 虛線右方所聯集之區域。當 CO₂ 於 21°C/56 atm 條件下為氣液平衡狀態，利用泵送持續輸入 CO₂ 持續建壓，其條件達 21°C/100 atm 時 CO₂ 呈現液相。然後，透過升溫方式，將 CO₂ 升溫超過 T_c 而達到 40°C 時，液相轉為超臨界狀態，進而開始萃取程序。超臨界流體萃取完畢時，可透過減壓閥將壓力下降，其狀態由超臨界狀態轉為氣相，即為分離程序。為了使 CO₂ 能回收，可再恆溫加壓使其達到氣液共存之狀態。上述程序透過實驗級萃取設備進行，包含 CO₂ 高壓瓶、高壓泵、萃取劑配製平衡槽、萃取槽、氣提管及捕獲管，如圖 18~ 19 所示【17】。

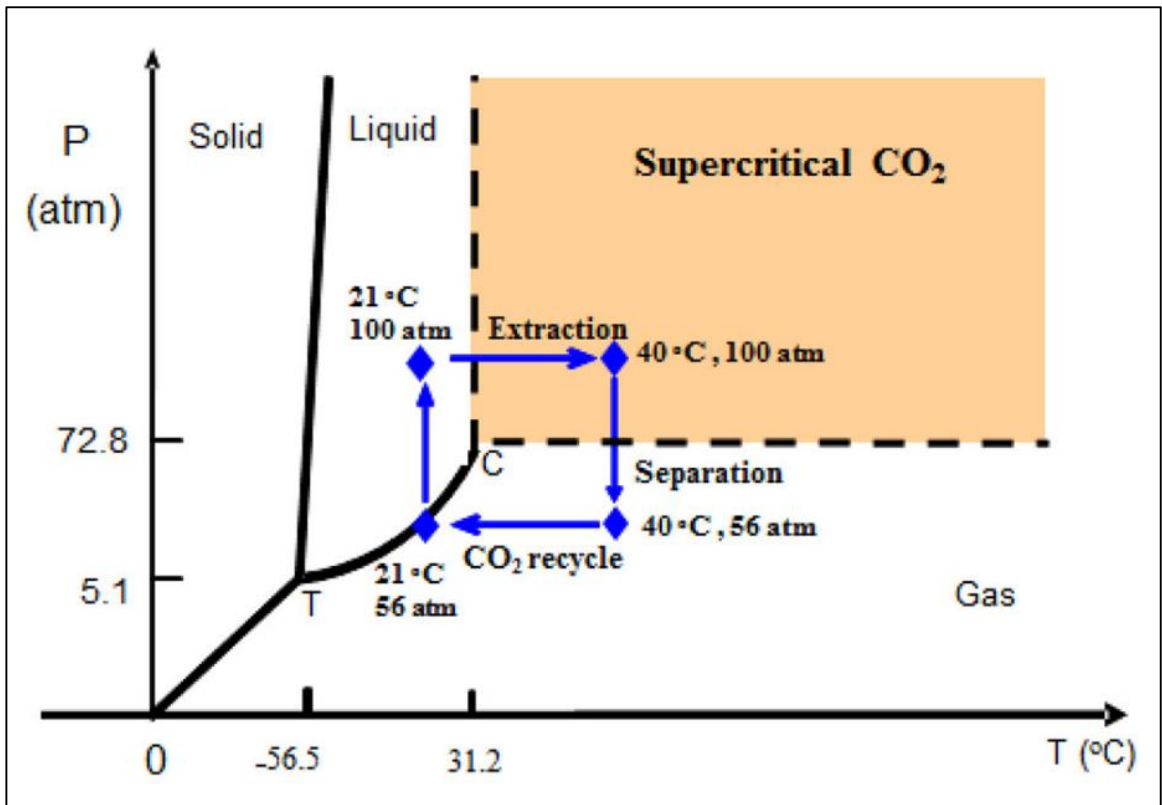


圖 17、二氧化碳之相圖及超臨界萃取概念

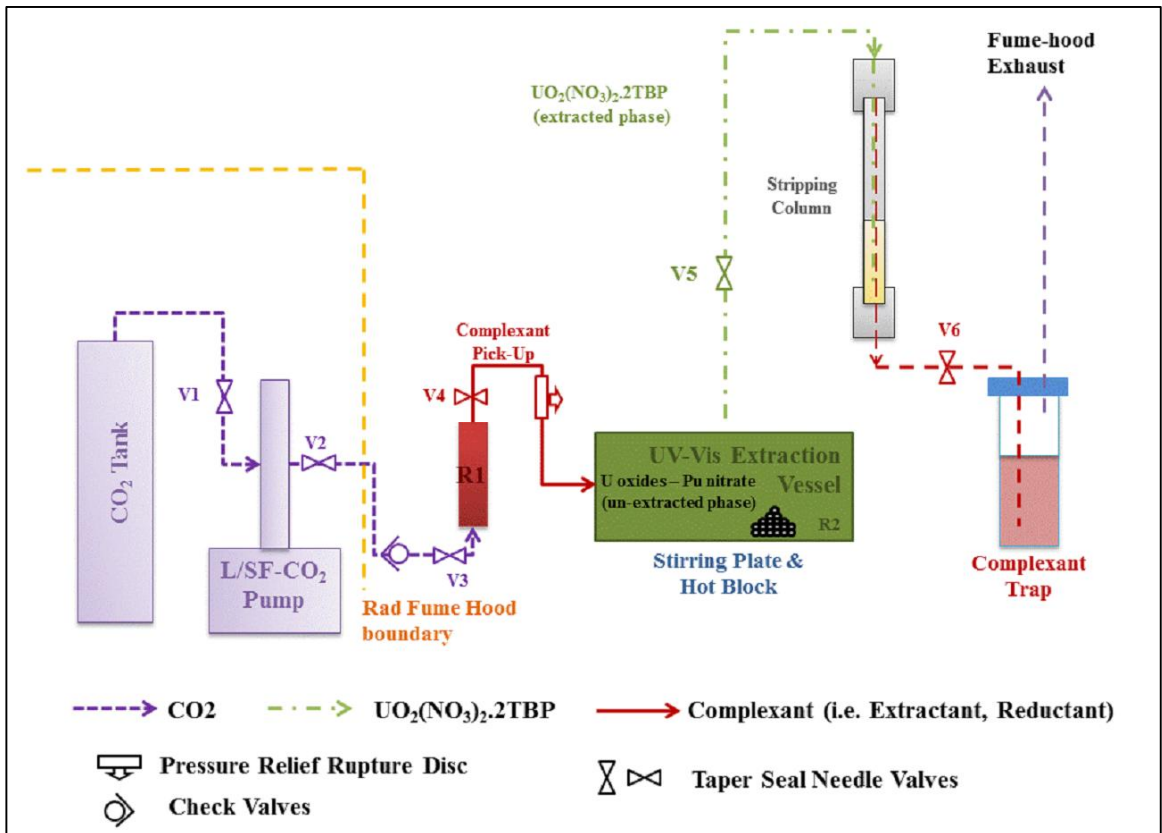


圖 18、實驗級超臨界 CO₂ 萃取其汽提設備

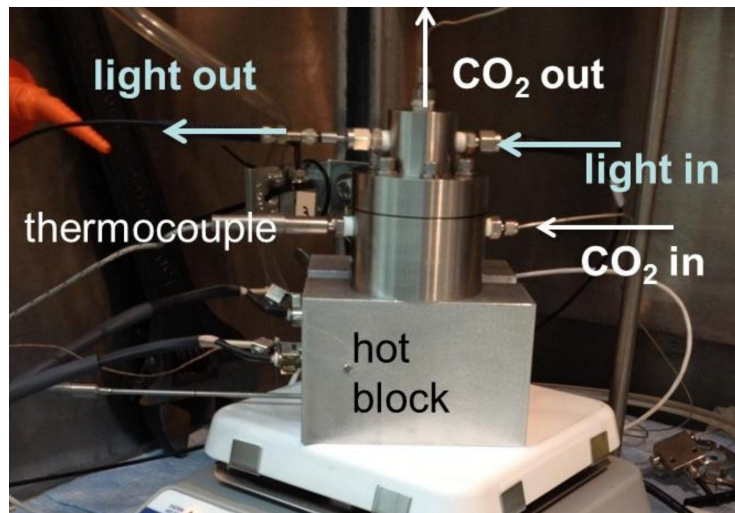
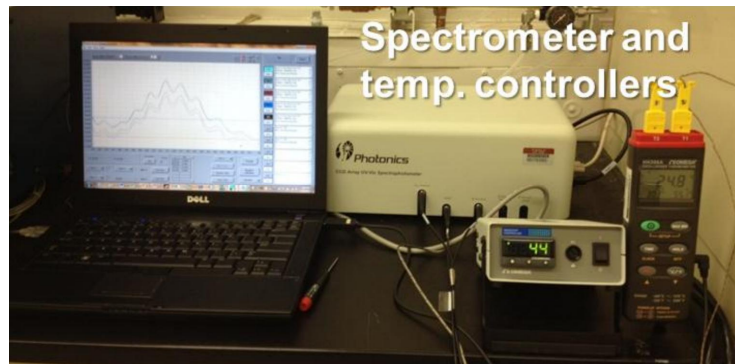


圖 19、超臨界萃取設備之(a)光學及溫控、(b)萃取槽設備

藉由上述原理，魏教授與愛達荷國家實驗室合作，針對鐳系、鈾系金屬進行超臨界流體萃取試驗。愛達荷國家實驗室提供 ^{242}Pu (7260 ppm)硝酸溶液(1M)、 ^{243}Am (541 ppm)硝酸溶液(0.5M)。上述原液分別利用 1、3、6 及 8 mM 的硝酸水溶液稀釋成 28 及 1 μM 作為測試溶液樣品。另外，配製 UO_2 硝酸溶液(3mM)。此研究利用超臨界 CO_2 及添加配體為磷酸三丁酯(tributylphosphate, TBP)作為超臨界萃取溶劑。將超臨界 CO_2 (40°C/200 atm)與 TBP(1 mol%)靜態接觸 20 分鐘，使 TBP 溶於超臨界 CO_2 達成平衡。隨後，將上述超臨界流體與測試溶液樣品進行靜態接觸 30 分鐘，再以 0.375 ml/min 速度減壓約 2 小時。減壓程序出口氣體引入正十二烷溶液中收集。另外，醋羥胺酸(Aceto-hydroxamic acid, AHA)及草酸(Oxalic acid, OA)作為具有 U 選擇性之萃取劑。

1990 年代科學家即採用氟化或含磷之螯合劑(如 fluorinated b-diketones 或 TBP) 搭配超臨界 CO₂，將溶於酸性溶液中 3 價鏷或鈾離子萃取出來。2000 年代，學者發現以 TBP 混合 HNO₃ 所形成之 TBP(HNO₃)_x(H₂O)_y 複合物為可溶於 CO₂ 之配體。相對於無機酸 HNO₃，由於 TBP 為有機成分易溶於超臨界 CO₂ 而扮演挾帶介質的角色，將 HNO₃ 挾帶進入超臨界 CO₂。上述複合物已證明可將 Ln₂O₃ 及 UO₂ 溶入超臨界 CO₂。文獻指出利用超臨界 CO₂ 添加 TBP(HNO₃)_{1.8}(H₂O)_{0.6} 複合物作為萃取流體，可將焚化爐灰燼中萃取出鈾及釷元素，該灰燼來自於輕水式反應器燃料製作過程廢棄物經焚化而成，含有 6-10 wt% 的二氧化鈾(UO₂)及三氧化二釷(Gd₂O₃)，其超臨界 CO₂ 萃取程序如圖 20 所示【18】。該程序後段之溶析分離程序(elution process)係利用「水溶液/超臨界 CO₂」逆流方式，分別使用硫酸、水依序將 Gd³⁺ 及(UO₂)²⁺ 洗出，而其餘流體則回到萃取槽循環萃取。基於上述研究基礎，魏教授研究團隊針對超鈾元素之超臨界萃取技術進行測試，結果發現 Pu 硝酸溶液可被萃取出 95% 而溶解於超臨界 CO₂/TBP 流體，如圖 21 所示【18】。一般來說，Pu⁴⁺ 萃取行為與 UO₂²⁺ 類似，然而當 AHA 或 OA 螯合劑存在時，超臨界萃取 Pu 會往較高濃度的硝酸溶液平移，也就是大於 3M 濃度硝酸溶液才有利於萃取。反之，超臨界萃取 U 與 AHA/OA 螯合劑存在時並無明顯差別，此項發現可作為在超臨界流體中分離 Pu 與 U 元素之基礎。此外經實驗結果發現，在 0.1 M 的 OA/3M 硝酸溶液中，U 萃取率超過 98wt%，而 Pu 僅有 1%，如表 3 所示【18】。根據上述超臨界萃取及分離之數據及現象，魏教授研究團隊認為使用超臨界 CO₂ 可作為用過核子燃料再處理時之核種回收程序，如圖 22 所示【18】，該程序是設計用來萃取出過核子燃料之核種，並利用逆流洗出分離程序逐步分離不同核種，其優點包含(1)取代傳統酸瀝取，無需使用大量的酸性溶液、(2) 取代傳統溶劑萃取，無需使用大量有機溶劑、(3)CO₂ 作為溶劑具有成本低廉、可循環回收、無毒且臨界條件容易達成、(4)超臨界萃取設備已發展多年，並應用於各種領域。

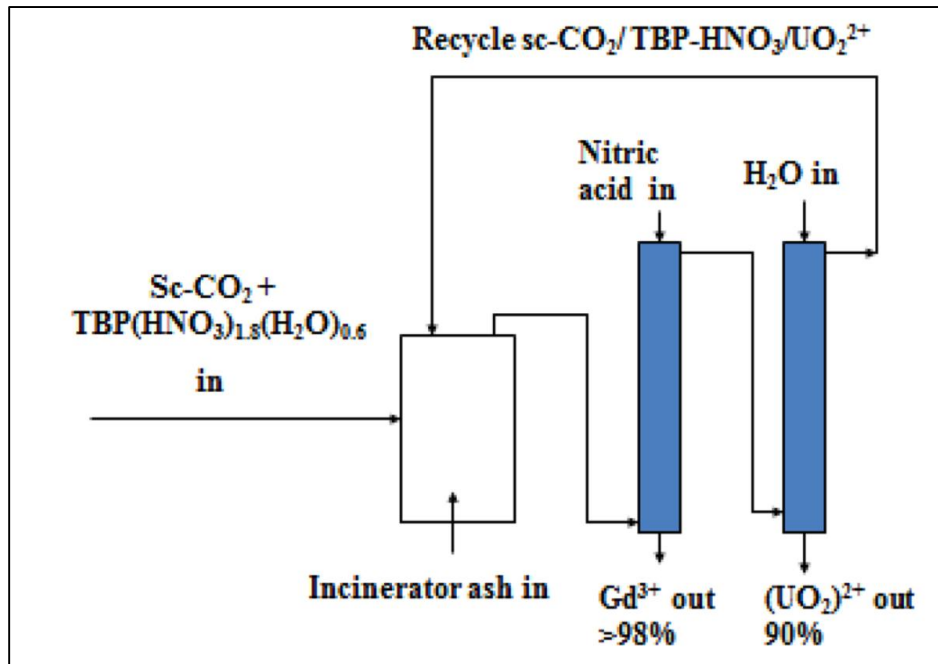


圖 20、超臨界 CO₂ 萃取及洗出分離程序

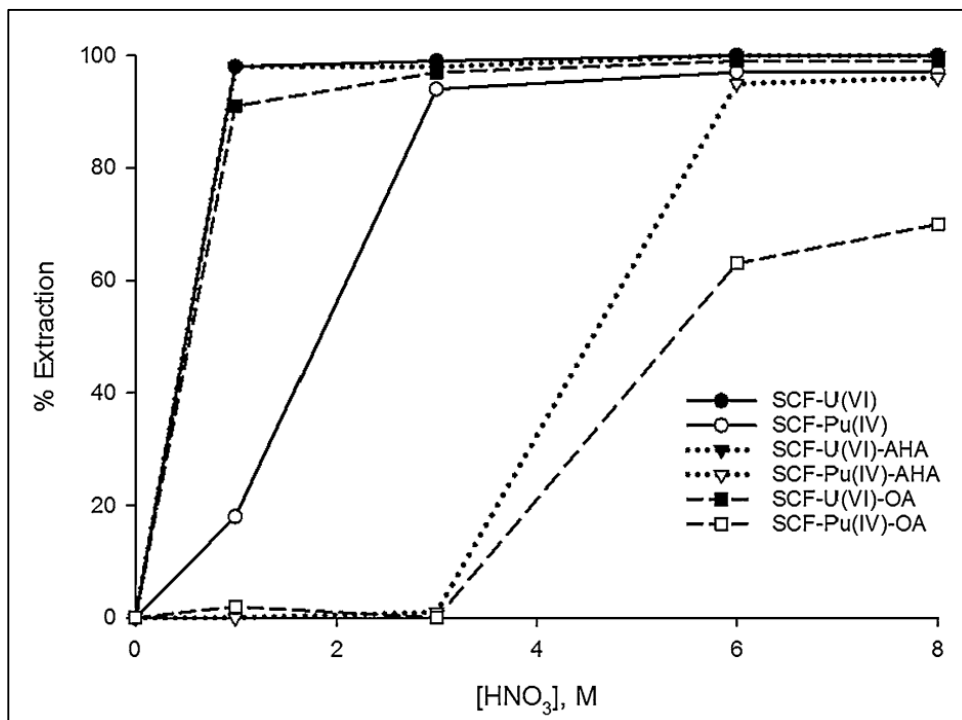


圖 21 超臨界 CO₂ 搭配不同配體之萃取效果

表 3 超臨界 CO₂ 搭配不同配體之核種萃取結果

| HNO ₃ | Uranium | Plutonium | U AHA | Pu AHA | U OA | Pu OA |
|------------------|---------|-----------|-------|--------|------|-------|
| 1 | 98 | 18 | 98 | 0 | 91 | 2 |
| 3 | 99 | 94 | 98 | 1 | 97 | 0 |
| 6 | 100 | 97 | 100 | 99 | 99 | 63 |
| 8 | 100 | 97 | 100 | 99 | 99 | 70 |

Extraction conditions: 40 °C and 200 atm, 30 min static extraction followed by 2 h of depressurization

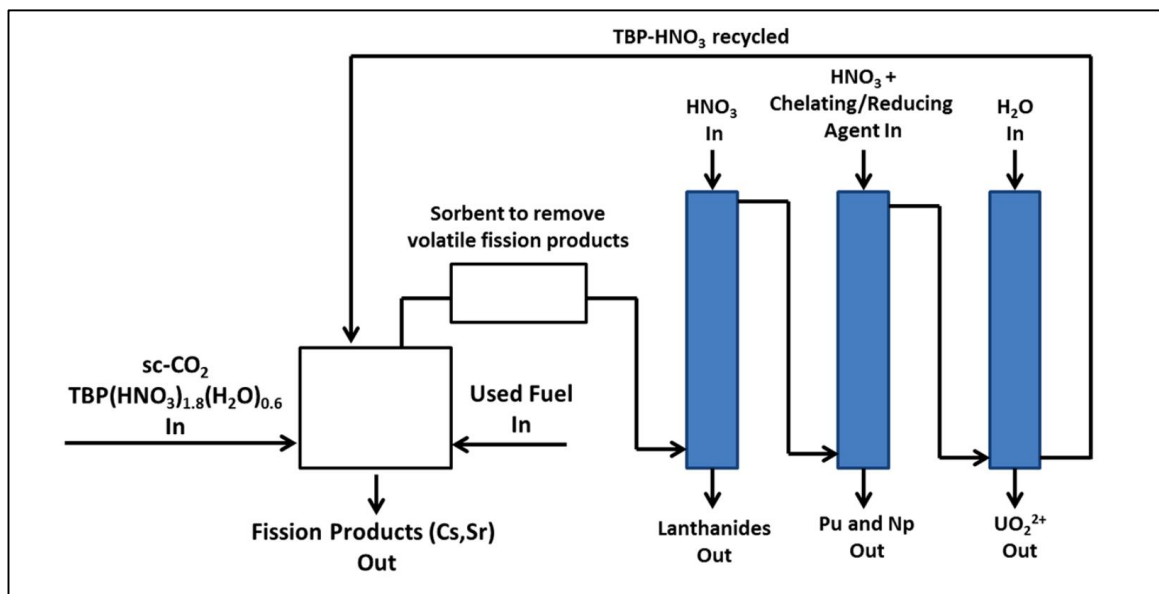


圖 22、超臨界 CO₂ 萃取鈾元素及分離程序之概念設計

4. 超臨界流體萃取金屬專利

1940 年代，美國橡樹嶺國家實驗室成功的開發出了以溶劑萃取方法來回收用過核子燃料中的鈾和鈾，稱為鈾鈾萃取法(Plutonium and Uranium Recovery by Extraction, PUREX)。這種方法一直沿用至今。美國在 Savannah River Site 建立了 PUREX 工廠，為目前最常使用的含鈾材料分離鈾之方法。PUREX 技術首先將含鈾材料溶解在硝酸中以形成硝酸鈾鹽(UO₂(NO₃)₂)溶液，再將該溶液中鈾元素用有機溶劑分離，例如以磷酸三丁酯 (TBP) 與正十二烷(作為稀釋劑)混合而成的有機溶劑。隨後進行液液萃取進一步純化鈾。PUREX 技術的主要缺點是產生大量廢液，尤其是

大量使用液液萃取程序。硝酸溶解步驟產生氣態氮氧化物，必須以洗滌塔淨化該廢氣中，因此洗滌步驟產生額外含稀硝酸之廢液。另外，PUREX 技術之成本取決於原料中鈾的濃度。當硝酸用於溶解具有高濃度鈾的材料時，例如用過核子核燃料，所得的硝酸鈾醃溶液相對濃度較高。反之，當使用硝酸溶解具有較低濃度的含鈾之焚化灰燼，所得的硝酸鈾醃溶液濃度較低，更需要重複的液液萃取程序分離鈾，而不是從高濃度的硝酸鈾醃溶液中分離鈾。製造核子燃料過程產生之焚化灰燼通常含有約 5%至約 30%的鈾。目前含鈾之焚化灰燼暫時儲存等待處理或處置，因此仍有迫切需求開發新技術以替代 PUREX 技術。

魏教授於 2006 年提出萃取金屬技術相關專利，其共同發明人為 AREVA 公司的 Sydney S. Koegler 工程師，專利所有權人為愛達荷研發基金公司及 AREVA NP 公司，專利名稱「METHOD AND SYSTEM FOR RECOVERING METAL FROM METAL-CONTAINING MATERIALS」(US 7686865 B2)，並於 2010 年獲得專利權【19】。本專利研發動機主要是考量從含鈾材料中分離和回收鈾。含鈾材料來自於核能產業之副產品，例如製造核子燃料之核設施會產生含有大量鈾之焚化灰燼，鑒於具有毒性及其潛在價值，仍有必要從上述廢料中回收鈾。

該專利公開了從含金屬材料中回收金屬（例如鈾）的方法和系統之實施例。其概念是將含金屬材料暴露於萃取劑(包含液體或超臨界流體)及酸性複合劑(包含氧化劑和複合物)。批次含金屬材料移動通過一系列處理站，而萃取劑則以相反的方向流入通過處理站。完成萃取步驟之後，金屬自萃取劑分離，複合劑及其他金屬藉由逆流式汽提塔進行分離。複合劑和萃取劑離開汽提塔後藉由降低壓力而彼此分離。回收的複合劑將添加新鮮的氧化劑，再與回收的萃取劑重新混合，可循環使用。下列依序說明其步驟及設備，如圖 23~圖 25 所示，包含(1)萃取、(2)汽提、(3)再循環：

(1) 萃取步驟與設備

萃取劑可包括液體或超臨界流體溶劑，可搭配氧化劑和複合劑。傳統適合用於萃取金屬之溶劑為非極性，而強氧化劑(如硝酸)反而具有明顯極性，故不溶於非極性溶劑。然而，這些氧化劑可通過摻入酸鹼複合物而具有可溶性。例如，當硝酸與

TBP 結合時，所得的酸 鹼複合物可溶於幾種非極性溶劑(包括 CO₂)。因此，TBP 能夠用作將硝酸引入溶劑中的載體。在萃取金屬(如鈾)過程，其系統含有氧化劑、複合劑的酸鹼複合物，氧化劑提供氧化金屬之功能，複合劑則與金屬結合，使其在非極性溶劑中提供溶解度。複合作用係指金屬在氧化後，可與酸鹼複合物形成穩定的複合物。例如，在用硝酸作為氧化劑和 TBP 作為複合劑提取鈾時，鈾可能形成的分子為 UO₂(NO₃)₂·2TBP。鈾、釷、錒及其他鐳系/錒系元素能夠與配體(Ligand)進行結合。該專利所公開的方法特別適合於回收上述金屬。大多數其他金屬不具有這種性質，並且不能與酸鹼複合物如 TBP-HNO₃ 形成穩定的複合物。另外，向萃取劑中加入螯合劑可以回收溶解的金屬。提取步驟的一個目標是將金屬濃縮在包含絡合劑的相中。如果包含絡合劑的相具有高濃度的待回收金屬，則提高了汽提步驟的效率。在包括絡合劑的相中增加待回收金屬濃度的一種方法是減少含金屬材料所暴露的萃取劑中絡合劑的量。然而，該方法可以顯著增加所需的提取時間並因此降低提取過程的效率。

萃取裝置可分為兩站(18、20)，再循環裝置可分為分離器(24)、酸鹼複合物混合器(26)、冷凝器(28)、溶劑罐(30)及靜態混和器(32)。在萃取程序操作時，萃取槽第一站(18)置入第一批含金屬材料(34)，萃取槽第二站(20)置入第二批含金屬材料(36)。萃取劑經由第二站萃取劑入口(38)進入第二站(20)。在從第二批含金屬材料(36)中提取金屬之後，萃取劑經由第二站提取劑出口(40)離開第二站(20)並且通過第一站萃取劑入口(42)送入到第一站(18)。在從第一批含金屬材料(34)中提取金屬之後，萃取劑經由第一站提取劑出口(44)離開第一站(18)。在萃取過程中，第二批含金屬材料(36)移出至第二站(20)，然後進一步加工或處理。第一批含金屬材料(34)移出第一站(18)並進入第二站(20)。

(2) 汽提步驟與設備

在從含金屬材料中提取金屬並完成整個萃取步驟之後，可以將萃取劑稱為萃取物。萃取物包含有溶劑(如超臨界 CO₂)、金屬、酸鹼複合物等。汽提步驟目的係將金屬與萃取物分離。因此，藉由將萃取物暴露於比原先萃取劑具有更高的金屬親和

力的汽提劑，可以完成汽提。萃取物中的氧化劑通常對汽提劑具有高親和力，並且是第一個待分離萃取物之成分。隨著氧化劑濃度的降低，含金屬複合物解離並且金屬離子質傳擴散至汽提劑中。為了使汽提劑與萃取物分開，應選擇與萃取物不混溶或至少可與萃取物分離的汽提劑。如果萃取物含有兩種或更多種不同的金屬，則汽提步驟也可用於將這些金屬彼此分離。例如，具有不同電荷的金屬離子與不同數量的酸鹼複合物形成複合物。因此，可以透過不同 pH 值促使酸鹼複合物分離。萃取物 pH 取決於氧化劑的濃度，此外具有較高電荷的金屬需要較大數量的陰離子來中和它們的電荷，並且可以在較高濃度的氧化劑下與它們各自的含金屬複合物分離。依據上述概念，對於處理用過核子燃料及含有鈾和釷之放射性廢棄物特別有用。鈾和釷都能與酸鹼複合物形成穩定的複合物，例如 TBP-HNO₃ 在高濃度的氧化劑下，可以溶解在非極性溶劑中，例如超臨界二氧化碳。然而，鈾離子通常具有 2+ 電荷，而釷離子通常具有 3+ 電荷。如果氧化劑的酸陰離子具有一個+1 電荷，則鈾將與兩個酸鹼複核物結合，而釷將與三個酸鹼複合物結合。在汽提步驟中，當氧化劑遷移到汽提劑中時，含釷複合物將先進行解離，因此可在汽提程序中分離鈾和釷。汽提步驟採取逆流過程(Countercurrent process)。當萃取物沿第一方向移動通過該過程時，汽提劑在與第一方向相反的第二方向上移動通過該過程。汽提劑通常對氧化劑的親和力大於對金屬的親和力。例如，硝酸在某些水性汽提劑(如水)中的溶解度大於鈾離子在這水性汽提劑中的溶解度。另外，在氧化劑和金屬之間的溶解度差異特別高的情況下，將汽提步驟分成兩個或更多個階段。在第一階段，例如，可以除去在汽提劑中具有較高溶解度的溶質，例如氧化劑。然後，提取物可以進入第二階段，其中使用新鮮的汽提劑除去難溶性組分，例如金屬。多個階段也可用於分離在不同條件下和在汽提過程中的不同時間進入汽提劑的不同金屬，例如鈾和釷。

在萃取劑離開萃取裝置(12)後，將其稱為萃取物。萃取物在萃取物入口(53)處進入汽提塔(22)。隨著萃取物向上移動汽提塔(22)朝向萃餘物出口(54)，汽提劑沿著汽提塔(22)從汽提劑入口(56)向下移動到汽提產物出口(58)。萃取物入口(53)和汽提產物出口(58)。

(3) 再循環步驟與設備

再循環步驟可減少金屬萃取過程產生之廢棄物總量，藉以降低該過程之總體成本。再循環步驟係回收過程使用或形成各種材料，例如複合劑及溶劑等。複合劑和溶劑作為萃餘物離開汽提步驟，該萃餘物與萃取劑的不同之處在於氧化劑已被消耗。因此，萃餘物通常不經過額外處理而直接再循環到萃取步驟中。通過降低壓力及升高萃餘物之溫度可將溶劑與複合劑分離。分離後，來自萃餘物的溶劑成為回收氣體，來自萃餘物的複合劑成為回收複合劑。回收複合劑可與氧化劑結合形成回收的酸鹼複合物。回收的氣體透過冷凝形成液體或超臨界流體形式之回收溶劑。回收的酸鹼複合物可與回收的溶劑或額外添加的溶劑混合，形成回收的萃取劑。經再循環製備之後，可以在萃取步驟中將回收的提取劑重新引入重新另用。再循環步驟的另一種方法是用氧化劑對萃餘物進行再填充而不分離溶劑。例如，可以將萃餘物引入逆流塔的一端，同時將氧化劑引入相對端。當萃餘液與塔內的氧化劑接觸時，既存複合劑可與氧化劑結合形成酸鹼複合物，然後可以將萃餘物送至萃取步驟並用作回收的萃取劑。

離開汽提塔(22)的汽提產物續進行進一步處理。萃餘物輸送進入再循環設備(16)。萃餘物首先通過分離器(24)，其壓力降低並將萃餘物分離成回收的氣體(66)和回收的複合劑(68)。回收的氣體(66)離開分離器(24)，輸送流入冷凝器(28)。冷凝器(28)使回收氣體(66)形成液態流入溶劑罐(30)。回收的複合劑(68)流出分離器(24)並進入酸鹼複合物混合器(26)。氧化劑透過入口(70)進入酸鹼複合物混合器(26)。混合器(72)將氧化劑和回收複合劑攪拌形成酸鹼複合物。回收的酸鹼複合物離開酸鹼混合器(26)，並與離開溶劑罐(30)的回收溶劑合併通過靜態混合器(32)進行混合之後，回收溶劑(66)和回收複合劑(68)混合成回收萃取劑，其在第二站萃取劑入口(38)處流入萃取裝置(12)。

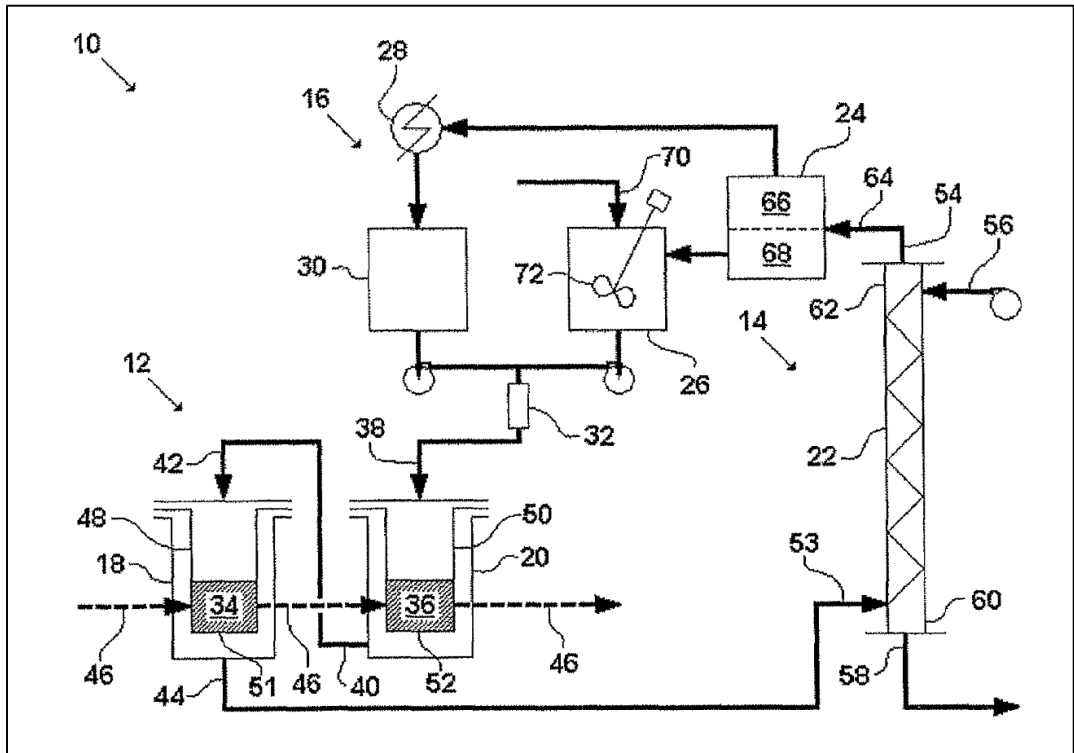


圖 23、魏教授美國專利之金屬萃取裝置意圖

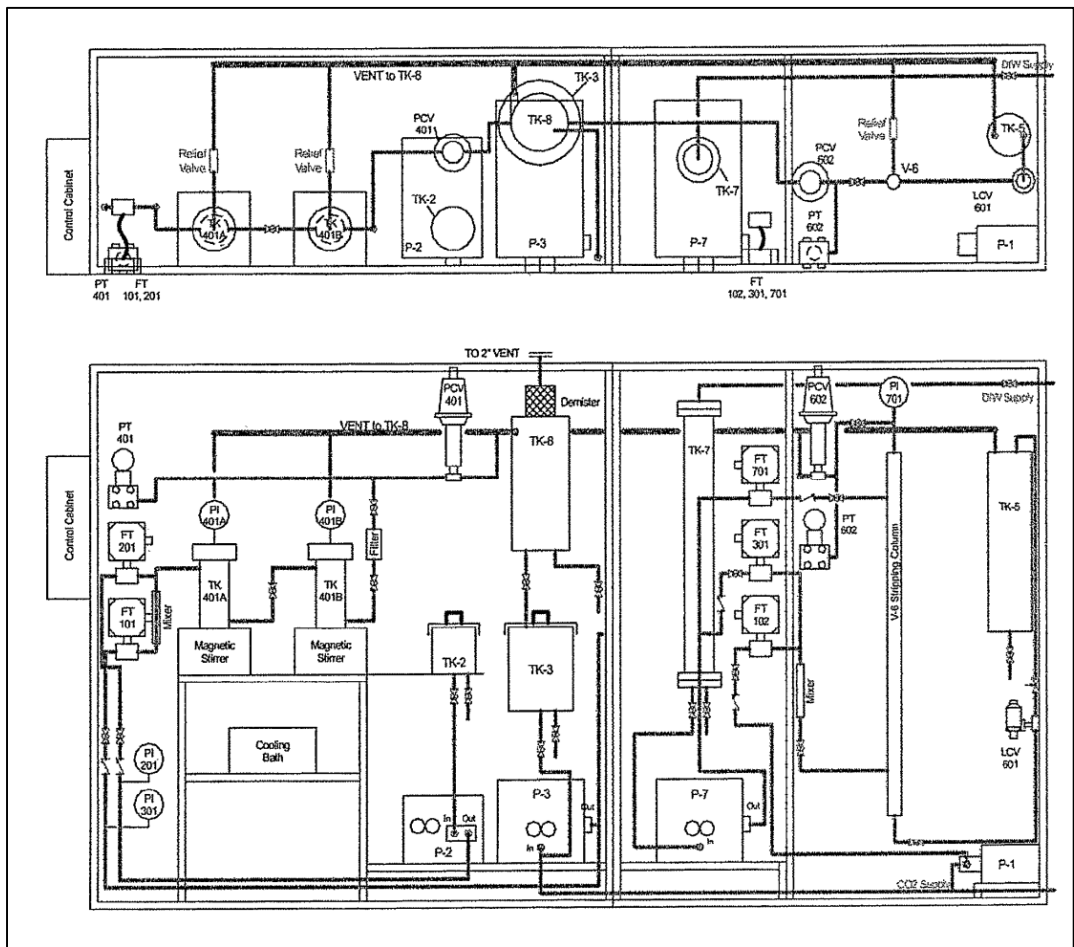


圖 24、建廠設備之俯視與側視圖

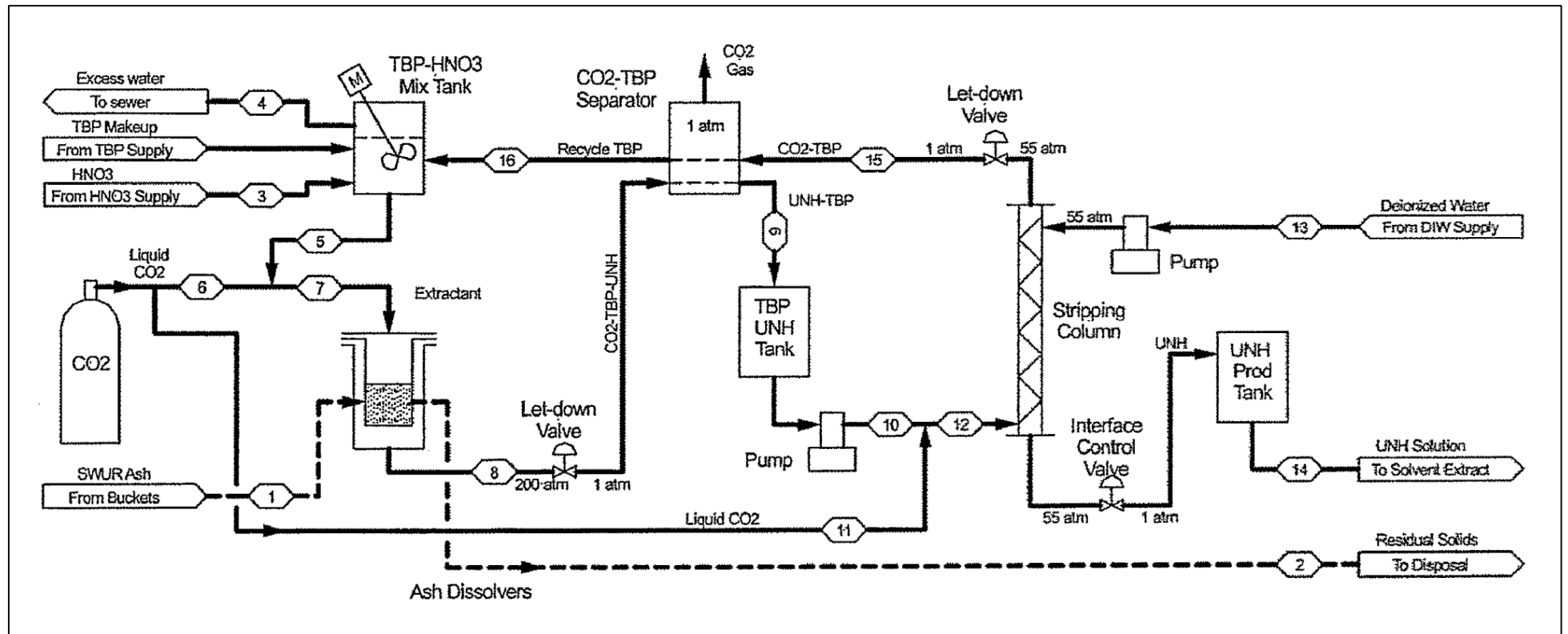


圖 25、設備流程示意圖

5. AREVA 技術授權

近幾十年來，魏建謨教授著重於超臨界流體應用技術，已針對超臨界環境中萃取金屬離子獲得成功的經驗，其發展之超臨界流體萃取金屬技術應用於用過核子燃料再處理，已收錄於「Advanced Separation Techniques for Nuclear Fuel Reprocessing and Radioactive Waste Treatment」專書。超臨界流體萃取金屬離子之研究成果受到法國 AREVA 公司關注。該公司成立於 2001 年，由 Framatome、Cogema、德國西門子的核業務以及法國推進和研究反應器技術部門 Technicatome 合併而成，為全球知名核能技術公司，主要專注於核能材料開發和廢棄物管理，其業務包括鈾礦開採、轉化和濃縮、用過核子燃料回收、除役和工程。AREV 公司已於 2018 年改稱 Orano 公司，主要業務調整為核能材料生產、回收、廢物管理及拆解領域。

輕水式反應器所需之燃料製作程序，係將提濃之六氟化鈾(UF_6)轉換為二氧化鈾(UO_2)，如圖 26 所示【20】。在燃料製作過程所產生的廢棄物，通常採用焚化程序進行處理，其減容效果可達 1/25。然而，焚化後之灰燼(如圖 27)含有將近 10 wt%之濃縮鈾(3.5% ^{235}U)，也包含用於中子吸收作用之釷(Gd , 鑷系元素)。有鑑於此，AREVA 公司與愛達荷大學進行合作，由魏教授實驗室合作開發超臨界流體萃取技術，採用超臨界 CO_2 作為放射性核種移除之媒介，以處理焚化後所產生之灰燼廢棄物，使其回收濃縮鈾而循環用於核燃料之製作。來自 AREVA 公司的 Sydney S. Koegler 工程師，亦為愛達荷大學之校友，與魏教授進行合作，認為超臨界萃取技術可以從含有污染物質的灰燼中回收濃縮鈾。該公司和愛達荷大學的代表簽署合作協議，授權技術並於華盛頓州 Richland 市焚化爐建立試驗型回收工廠【21】。Richland 現有工廠提供六氟化鈾 (UF_6) 原料濃縮鈾作為商業核電廠製造燃料，在正常操作過程中，包括過濾器、抹布、紙巾及手套在內之常見物品通常會被鈾污染。焚化廢棄物以減少其體積並增加其鈾含量，從而更容易回收鈾。灰燼重量約 10 wt%是具有利用價值之濃縮鈾，根據 AREVA 公司統計已累積共有約 32 噸灰燼，在當時市場上每磅價值約 900 美元，因此目前約有價值數百萬美元濃縮鈾廢棄物等待回收。超臨界流體萃取技術可能成為下一代工廠的基礎，這些工廠目的是從用過核子燃料中進行回收有用的材

料。

魏教授研究的關鍵是找到一種與鈾結合的可溶性化合物。由於 CO_2 無法直接溶解鈾等金屬，因此須採用稱為配體(ligand)的界面活性劑於超臨界 CO_2 。一旦施加配體，當超臨界 CO_2 流經廢棄物時，溶解狀態之配體將與金屬結合，而進行核種之萃取移除過程。愛達荷大學和 AREVA 簽署技術許可協議，將允許 AREVA 使用魏教授研究團隊開發之專利技術【19】，從灰燼廢棄物中提取金屬。AREVA 提供資金，並將獲得愛達荷大學和 AREVA 專利中所佔份額的權利，並於華盛頓州 Richland 市選擇占地約 800 平方英尺廠房內建造先導型超臨界流體萃取系統，如圖 28 所示。

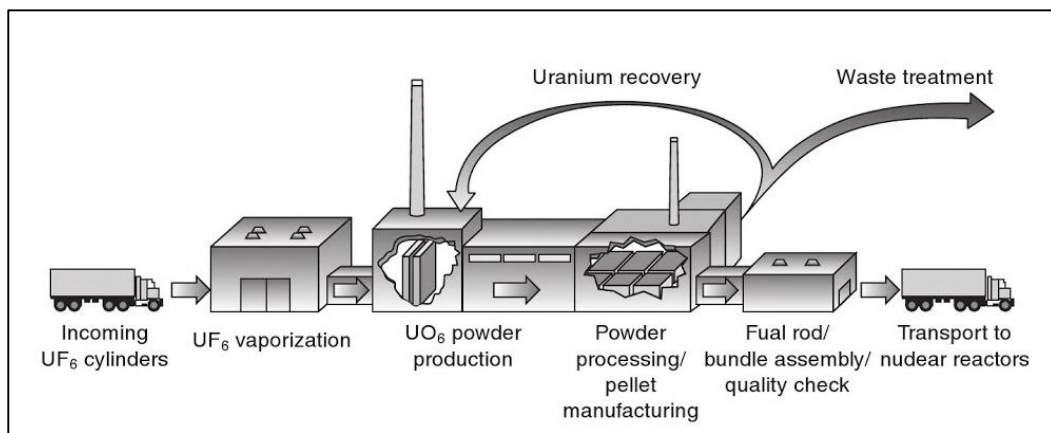


圖 26、燃料再處理廠之流程示意圖



圖 27、燃料再處理廠所產生之焚化爐灰燼



圖 28、魏教授技轉 AREVA 公司所建造之超臨界萃取系統

(四) 金屬離子之吸附纖維材料

1. 能源部海水提鈾計畫

在核能發展及永續能源的考量下，必須確保具有經濟效益及穩定來源的核燃料原料。美國能源部(Department of Energy)委由轄下之核能辦公室(Office of Nuclear Energy)成立「燃料循環技術研發與發展」計畫(Fuel Cycle Technology Research and Development Program)，藉以建立永續的核燃料循環。因此，基於上述目標，以海洋作為鈾原料之資源礦場是具有潛在的發展性。海水提鈾技術(Seawater uranium recovery technology)係符合美國核能署(Nuclear Energy Agency)、國際能源署(International Energy Agency)2015 年出版的核能技術發展路徑規劃【22】中有關核燃料循環之規劃，如表 4 之第一項。該報告認為美國應投資在環境永續的鈾原料礦場，以確保未來可預期長期的需求，期規劃期程定為 2015-2035 年。

表 4、美國核能技術發展路徑規劃(2015 年版)

Nuclear fuel cycle

| <i>This roadmap recommends the following actions:</i> | <i>Proposed timeline</i> |
|---|---------------------------------|
| Investments in environmentally sustainable uranium mining should be developed to address expected long-term demand. | 2015-35 |
| Governments to continue to co-operate to discuss international fuel services as a means to secure the development of nuclear power. | Ongoing |
| Governments should ensure that policies are in place for long-term storage and disposal, including deep geological disposal (DGD) of high-level waste, and should not defer nuclear waste planning – “wait and see” is not an option. | 2015-50 |
| Studies should be carried out to ensure that extended (dry) storage of spent nuclear fuel (SNF) satisfies the highest safety and security requirements. | Ongoing |
| Governments to continue to support R&D in advanced recycling technologies to reduce volume and toxicity of high-level waste. | Ongoing |

海水含有約 40 億噸之溶解鈾元素，此項資源非屬典型陸上礦源，若搭配可行的萃取成本，可能將是符合未來對鈾礦長期需求的選項之一。如果研發的技術可以證明海水中鈾礦資源能夠以合理的成本回收，海洋鈾礦場便可提供大量的供應來源，並作為鈾經濟之後盾，作為供應核能發電業所需鈾原料之保障。目前係以傳統採礦技術以合理的成本提供充足的鈾原料，然而核能發電可能將在未來 60 年或更長時間內繼續發電並使用鈾。因此，來自海水的鈾可以作為另一個來源選項，以防止陸上鈾礦價格壟斷或上漲的可能性，進而實現核能發電之長期具經濟效益的可行性。從海水中回收鈾也避免了與陸地開採鈾礦的巨大環境影響。海水提鈾計畫的願景為研發低成本、高效率、可回收之高分子吸附材料，其創意來自於海洋中之海藻，將高分子吸附材料成束至於海洋底床，經固定時間之吸附後，由拖船回收纖維並進行鈾礦萃取。高分子吸附材料係由表面積極大之纖維所構成，且纖維上進行化學改質，作為鈾元素吸附之功能，如圖 29 所示【23】。

然而，該技術最大的挑戰在於鈾元素的濃度極低，僅約 3.3 ppb。因此，為了發展此項技術，能源部成立了研發團隊，其成員包含美國國家實驗室、大學、研究機構及公司。海水提鈾技術之主軸係採用橡樹嶺國家實驗室(Oak Ridge National Laboratory, ORNL)開發之高分子材質之吸附材料，具有 amidoxime 官能基，已驗證

具有從海水萃取鈾元素之可行性。高分子吸附材料經西北太平洋國家實驗室(Pacific Northwest National Laboratory, PNNL)轄下之海洋實驗室(Marine Sciences Laboratory)試驗其效果，證明每公克高分子吸附材料具有從海水中吸附鈾元素達到 3 毫克(意即 3 mg U/g adsorbent)。此材料為具有高表面積之聚乙烯纖維，透過化學官能基之改質，提升吸附特性並維持原有的物理強度。ORNL 希望透過提高吸附功能之表面積，藉以提高鈾元素吸附容量。此計畫亦透過分子結構模擬團隊確認更具有選擇性及特性穩定之材料。因此，模擬結果可提供適合之官能基，在透過合成、測試及化學改質到基材上而加以應用。利用熱力學與動力學之基礎，研究吸附材料之吸附效率、鈾元素選擇率及其耐用性。真正瞭解材料吸附極限是海洋提鈾並設計有效的鈾循環系統中最重要的因素。能源局成立海油提鈾計畫亦採取經濟模式研究，瞭解材料吸附容量、循環再利用性、穩定性的因素對於海洋礦場萃取鈾礦之成本分析。

能源部所推動之海水提鈾 (Uranium Recovery from Seawater) 計畫之動機係「為美國尋求及執行可行方法，以確保擁有具經濟效益之核燃料資源」，其主要挑戰為鈾元素濃度極低、其他金屬離子之吸附競爭、高鹽度且偏鹼(pH 約為 8)的嚴苛環境等。該計畫除了美國團隊執行研究及測試外，亦與中國科學院(Chinese Academy of Sciences)及日本原子能署(Japan Atomic Energy Agency)進行合作。參考過去日本海水提鈾之發展經驗，本計畫之重點為：

- 調整基材及官能基特性，以增加吸附容量
- 研究配位化學與鍵結機制，以提升鈾元素之選擇率
- 提升吸附速度，以降低海水萃取時間
- 降低材料劣化速度，以提升循環再利用特性

基於上述重點需求，該計畫將研究領域分為 7 大領域(如圖 30)，其研發成果已於 ACS 期刊 Ind. Eng. Chem. Res 專刊報導海水提鈾計畫研發成果(如圖 31)，其研究團隊包含 6 個國家實驗室、13 個大學、3 家公司與機構執行(如圖 32、圖 33)，說明如下【23】：

- (1) 高級吸附劑的奈米合成(Advanced Absorbent Novel Nano-Synthesis)：
- Oak Ridge National(Chemical Grafting)：利用化學接枝法及高分子聚合反應開發新型高分子吸附材料。
 - Hunter College of the City University of New York：合成具有鈾選擇性之聚丙烯腈(polyacrylonitrile)纖維。
 - University of Tennessee, Knoxville：利用化學接枝法及自由基聚合反應開發新型吸附纖維。
 - 525 Solutions：開發海洋帶殼生物甲殼素(chitin)萃取技術及電紡纖維技術，製作鈾吸附之生物型高分子材料。
- (2) 高級吸附劑之輻射誘導接枝聚合(Advanced Absorbent Radiation Induced Graft Polymerization)：
- Oak Ridge National Lab(RIGP)：發展輻射誘導接枝聚合反應製備鈾吸附材料。
 - Brookhaven National Laboratory：利用中場 IR 偵測技術，搭配預輻射照射及脈衝放射分解技術，量測接枝反應之速率、產率及終止步驟，開發鈾吸附材料。
 - University of Maryland：利用輻射接枝聚合反應，研發鈾萃取功能之單體接上各種高分子材料，製備鈾吸附材料。
- (3) 長期耐用性與重複使用性(Long-term Durability and Reusibility)：
- University of Idaho：開發吸鈾附於纖維之溶析(Elution)程序及新型吸附纖維，並進行海水吸附試驗。
- (4) 海水測試與效能評估(Marine Testing and Performance Assessment)：
- Pacific Northwest National Lab(Marine Testing)：測試計畫成員研發吸附性纖維之真實海水吸附實驗。
 - Woods Hole Oceanographic Institution：測試計畫成員研發吸附性纖維之真實海水吸附實驗。

(5) 技術成本分析及模式佈署(Technology Cost Analysis and Deployment Modeling) :

- Massachusetts Institute of Technology : 針對海水提鈾設備之放大設計及測試。

(6) 熱力學、動力學與結構特性(Thermodynamic, Kinetics, and Structure Characterization) :

- University of California, Berkeley : 進行熱力學、動力學及結構分析，建立海水提鈾之重要數據，以提升鈾元素之吸附效率及選擇性。
- Georgia Tech : 建立吸附動力學模式，並驗證實驗數據，以預測海水吸附鈾元素之有效成本佈署方式。
- Oak Ridge National Lab(Adsorbent Characterization) : 透過小至分子、大至整體材料結構之尺度進行高分子吸附材料之分析，以改善鈾元素之選擇性、吸附容量及延長其使用期限。
- Oak Ridge National Lab(Ligand Design & Simulations) : 分析鈾元素與其他金屬元素與官能基複合之機制，藉以設計及合成新型官能基，提升鈾之吸附容量及材料耐用性
- University of Alabama : 利用 X-ray 及晶體結構理論，研究海水中金屬元素與 amidoxime 官能基吸附之原理，並合成生物可分解之吸附劑進行海水提鈾測試。

(7) 鈾元素配位化學及官能基之電腦設計與搜尋(U Coordination & Computer-aided Ligand Design and Screening) :

- University of California, Riverside : 以定量模擬方式及自由能、熵及焓計算，預測在真實海水時鈾元素與 amidoxime 官能基結合之穩定性。

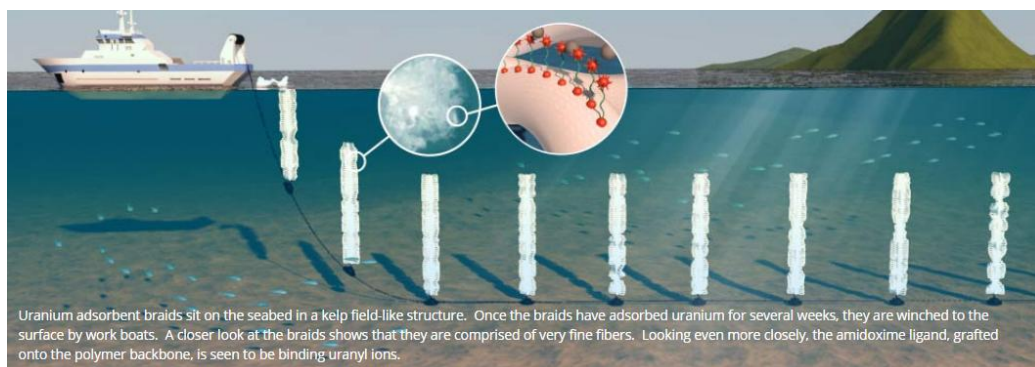


圖 29、美國能源部海水提鈾概念

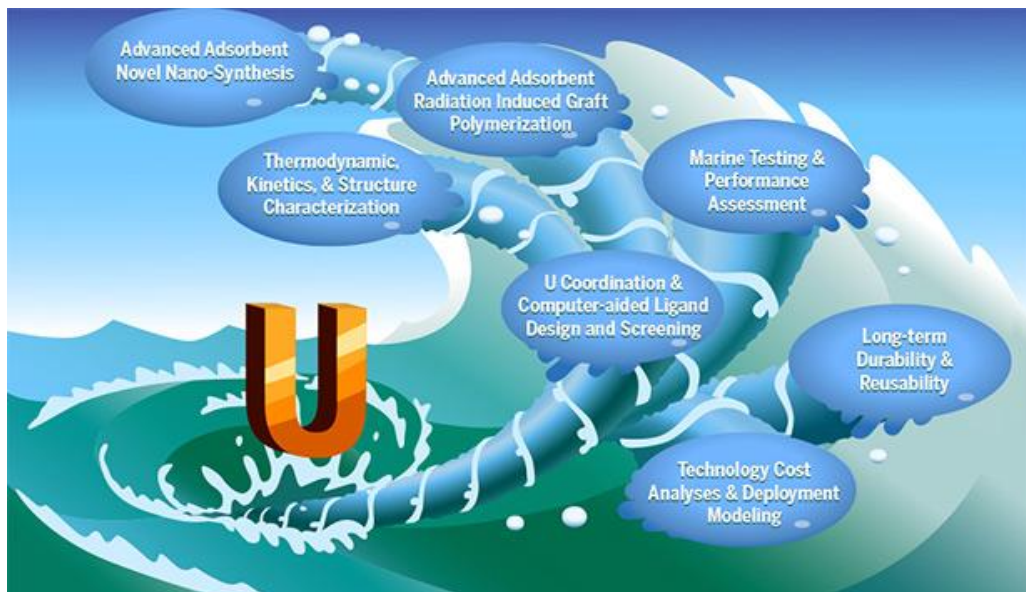


圖 30、美國能源部海水提鈾計畫之 7 大研發領域

I&EC
research
Industrial & Engineering Chemistry Research

APRIL 20, 2016
Volume 55, Number 15
pubs.acs.org/IECR

Special Issue:
Uranium in Seawater

ACS Publications
More Than Just a Word

April 20, 2016
Volume 55, Issue 15
Pages 4101-4362

In this issue:

- URANIUM IN SEAWATER
- MASTHEADS

Download Hi-Res Cover

ACS AuthorChoice
More about this program

ACS Editors' Choice
More about this program

圖 31、ACS 期刊 Ind. Eng. Chem. Res 專刊報導海水提鈾計畫研發成果

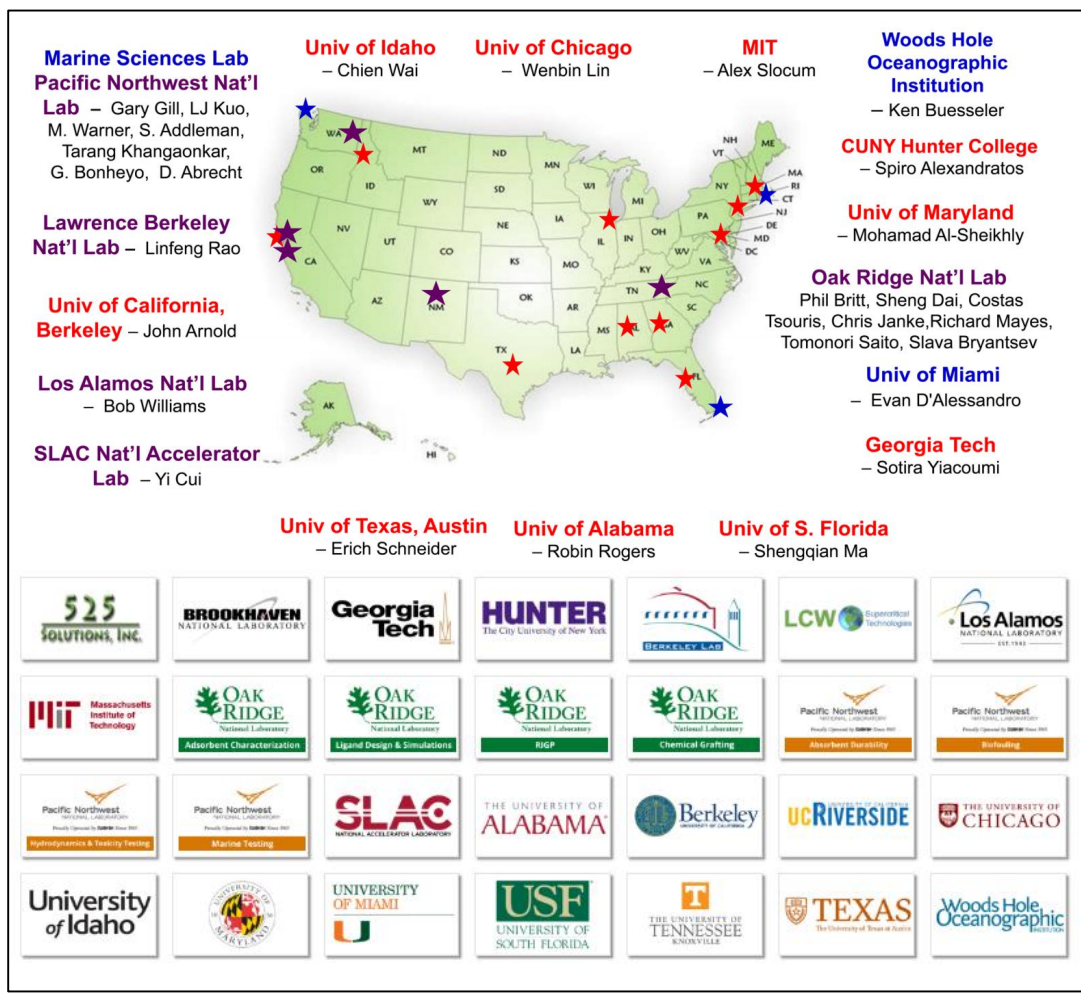


圖 32、美國能源部海水提鈾計畫之參與單位



圖 33、美國能源部海水提鈾計畫團隊於海洋實驗室之合影：(a)能源部海洋提鈾計畫經理 Dr.Kun、(b)海洋實驗室 Dr.Kuo、(c)愛達荷大學博士後研究 Dr.Pan、(d)海洋實驗室副主管 Gary Gill、(e)(f)日本海水提鈾技術交流學者、(g) Ind. Eng. Chem. Res 期刊副主編 Dr. Alexandratos 及(h)魏建謨教授

2. 海水提鈾技術進展【24,25, 26】

根據統計，海洋大約蘊藏超過 40 億噸的鈾元素，若將海洋作為鈾元素之礦源，則發展具高效率及經濟效益之技術是不可或缺的。以海洋鈾礦為例，在環境保護之考量下較優於陸地礦場，其優點為無採礦廢棄物產生、較少的機械設備及污染、較簡易的鈾處理程序。海水的特性是海水提鈾材料所需面臨的重大挑戰，其 pH 值約 8.0-8.3，鹽度 3.2~4% 以及其他生物活性效應，另外針對海洋中金屬含量如表 5 所示。由於 pH 及其他金屬離子之因素，在海水中的鈾元素幾乎是以「ternary uranium calcium carbonate complexes」形態存在，此含鈾複合物並不容易萃取，必須有辦法置換該複合物之鈣及碳酸根離子，而海水中之鈣及碳酸根離子濃度極高，增加了萃取上的難度。在海水含有的各項金屬元素中，主要是以鈾及鋰元素較具有經濟效益去萃取，其他如鐵、釩等金屬元素在陸地礦場上含量仍豐富，不具海洋開採價值。

表 5、海水蘊藏之金屬元素及其濃度

| Metal | Concentration | | Notes |
|-------|----------------|--------------|---|
| Na | 1.08% (w/w) | 0.456 M | At 3.5% salinity |
| Ca | 411 ppm | 40 mM | |
| K | 392 ppm | 9.7 mM | |
| Li | 0.17 ppm | 24 µM | |
| Fe | 3.4 ppb | 59 nM | |
| Cu | 0.9 ppb | 14 nM | |
| U | 3.3 ppb | 13 nM | Mainly as $\text{Ca}_2(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3$ |
| V | 1.9 ppb | 36 nM | 80–90% V(v), 10–20% V(IV) |
| Ag | 0.28 ppb | 2.6 nM | |
| Au | 11 ppt | 50 pM | |

1960 年代英國為世界上第一次提出海水提鈾概念，係依據用過核子燃料在處理技術 PUREX 中所利用到的磷化物及鈾萃取劑。當 1970 年代發生石油危機後，日本於 1980 年代投入海水提鈾技術的開發，主要是利用 amidoxime 作為主要吸附鈾元素之官能基，該官能基如同螯合劑之功能，除了鈾元素之外亦可吸附多種金屬元素，

但並非特別設計用來在海水環境中使用。海水提鈾概念近年來引起美國政府的注意，在 2011~2017 年期間由能源部核能辦公室主導海水提鈾計畫，著重於高分子吸附纖維之開發及萃取效率。隨著技術的發展成熟，海水提鈾之成本隨時間下降，以每公斤 U_3O_8 為計算基礎，依序從 1984 年日本技術\$1100-1540、2006 年的\$1100-1540、2014 年的\$510-735、2017 年的\$430-580 等價格漸漸下滑，如圖 34。針對具有鈾元素選擇性之吸附材料已發展許多材料，包含水凝膠、奈米結構陶瓷、多孔性芳香物結構、幾丁質材料、類肽材料等。然而，以聚合高分子作為鈾元素之吸附材料仍為大多數研究所重視的，且大部分係以 amidoxime 作為主要的官能基，如圖 35 所示，且已經驗證超過 50 年，而日本亦有建立相關示範工廠。相較於過具日本所作之成果，其 30 天吸附容量約 1.5 gU/kg，根據 DOE 海水提鈾計畫研發成果已進步到 8 週吸附容量達 3.9 gU/kg。

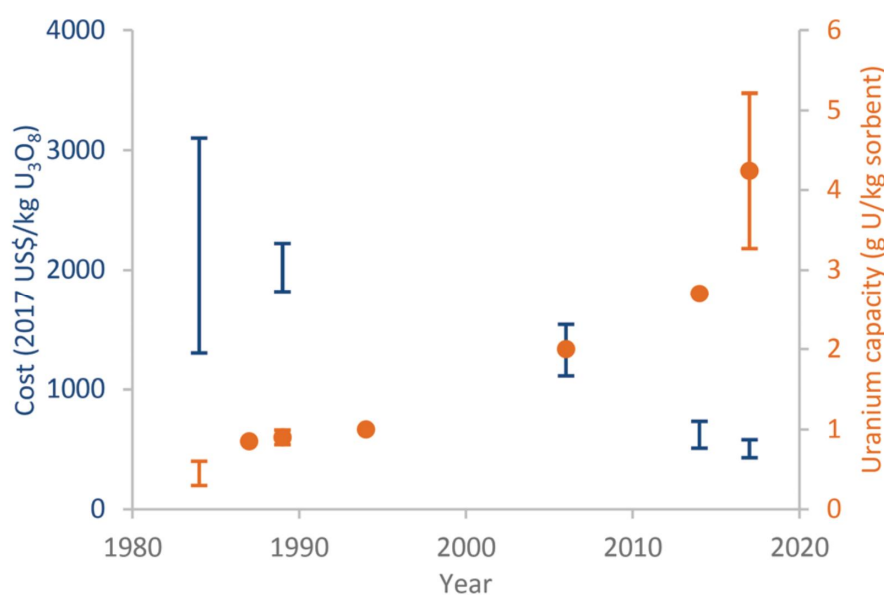


圖 34、海水提鈾技術之成本及容量

以海水提鈾技術之發展歷史，最常使用 E-beam 方式在 polyethylene 主幹上接枝 polyacrylonitrile，再與 hydroxylamine 反應形成 amidoxime，最後再與鹼性水溶液處理，如圖 36 所示。Amidoxime 小分子可藉由有機 nitrile 分子與 hydroxylamine 反應而成，其官能基含有一個酸基(OH, $PK_a \sim 12$)及一個鹼基(NH₂, $pK_b \sim 6$)，如圖 37。若 amidoxime 作為官能基，可能與金屬產生多重配位模式，共可分為四種，如圖 38。

前三種較為常見，而第四種則較為少見但卻是與鈾元素結合的方式。根據 amidoxime 的配位化學研究，已經有許多與各種金屬(亦包含鈾元素)結合的定量分析案例及文獻，而圖 39 則是較次要的 amidoxime 官能基，其與鈾元素結合之能力較弱，然而其中的 amide 及 carboxylic acid 官能基卻可以大幅提升吸附材料之親水性，使鈾元素之吸附速度提升而較具有效率。上述提及之各種 amidoxime 官能基之主要缺點為鈾的選擇性較低。最近以實際海水測試結果顯示，amidoxime 官能基之吸附材料針對主要吸附金屬的比例(莫爾比)為鈳(14.9%)>鐵(1.6%)>鈾(1%)，也就是鈳的吸附量幾乎是鈾的 15 倍，即使海水中鈳、鈾金屬含量差異沒這麼大。為了瞭解鈾之選擇性，近期的研究都是以 glutarimide-dioxime 作為官能基，探討競爭金屬(鐵、銅、鉛及鈳)的機制。

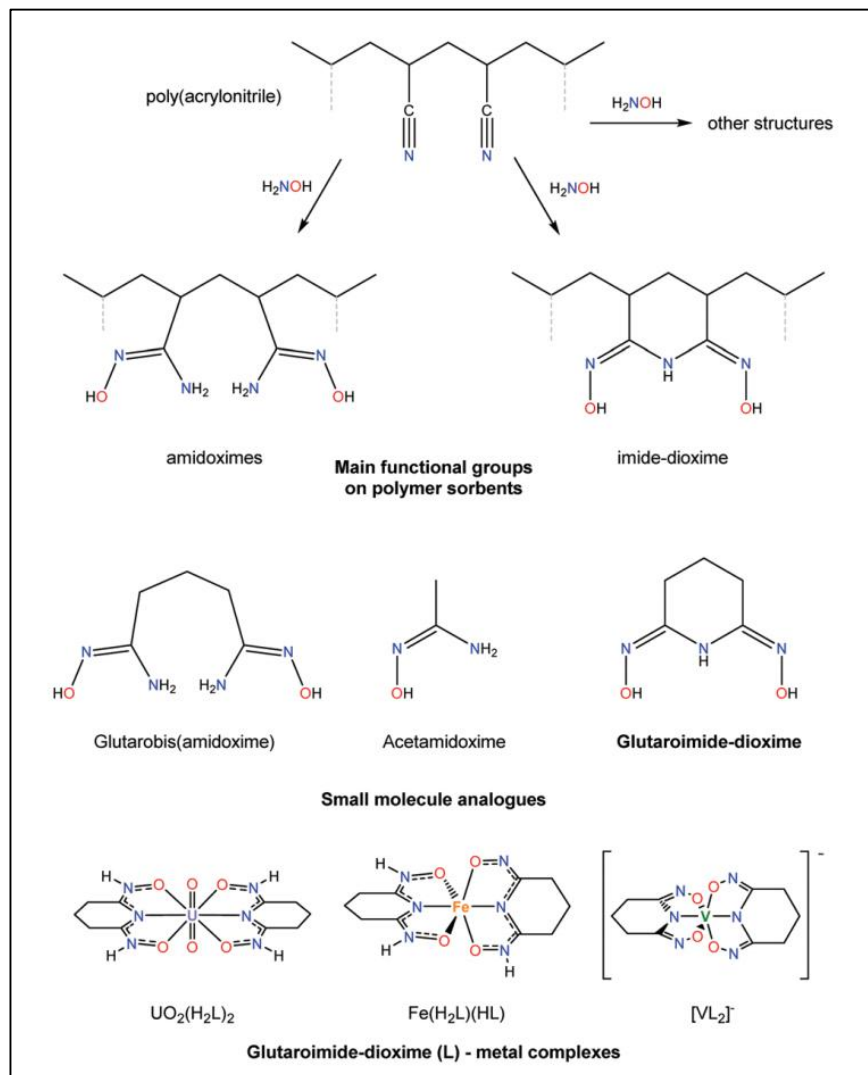


圖 35、聚合高分子常用之鈾元素吸附官能基

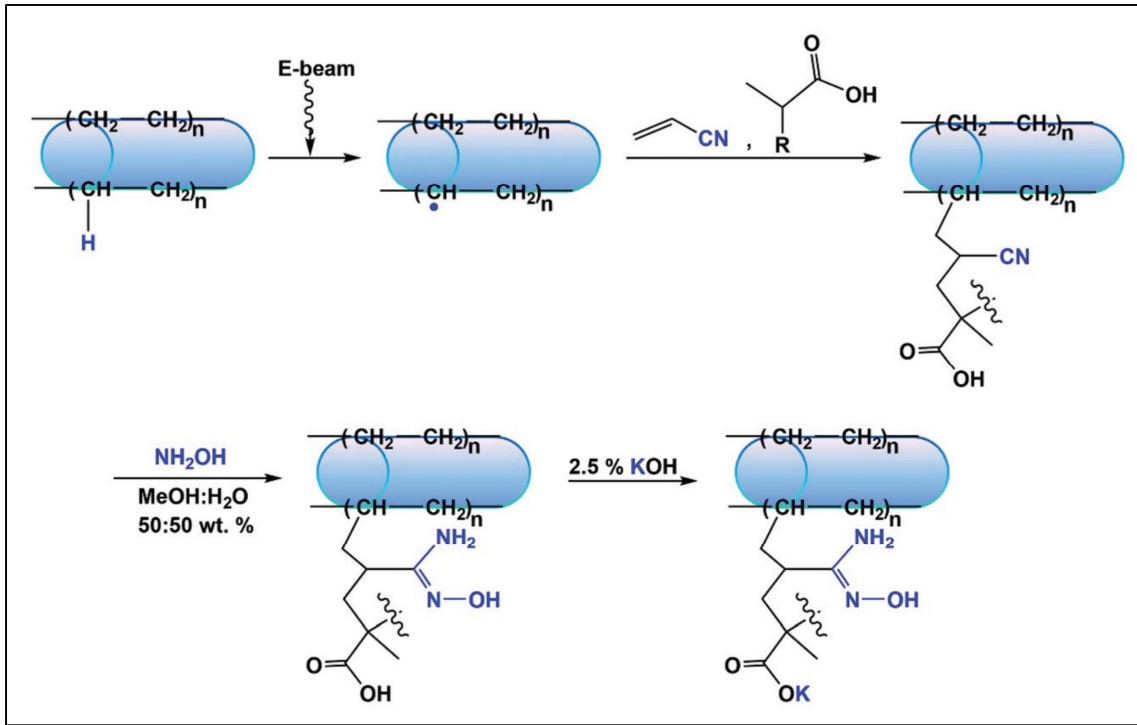


圖 36、以 E-beam 前處理之接枝反應進行 polyethylene 吸附纖維合成方式

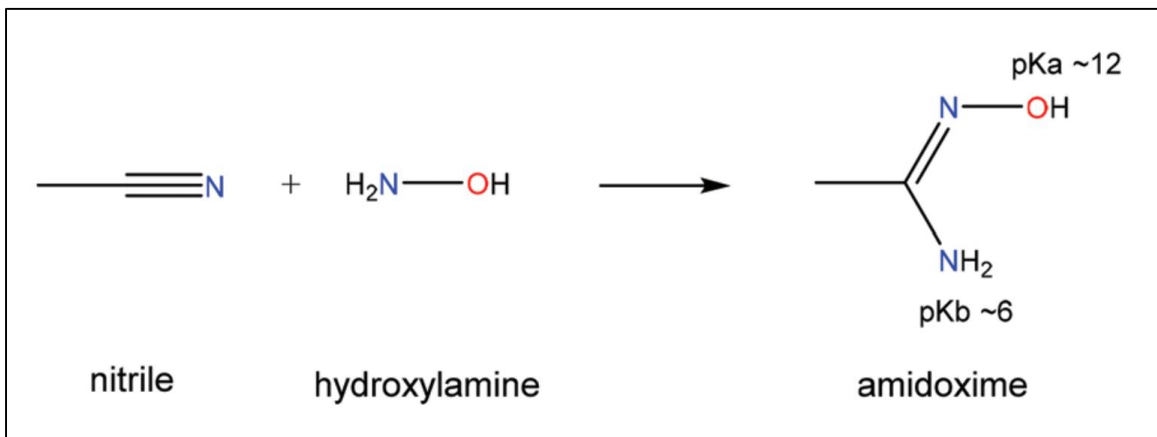


圖 37、小分子 amidoxime 之合成反應

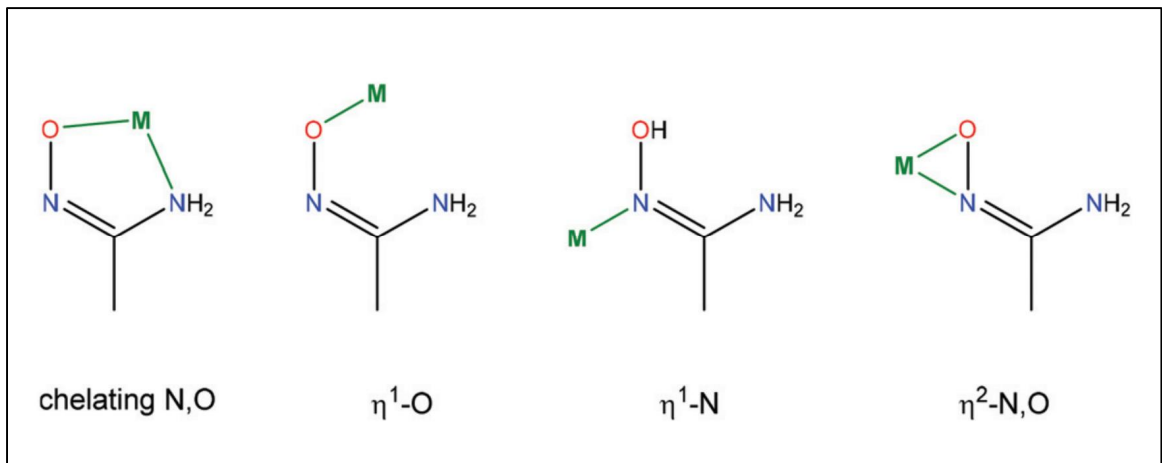


圖 38、官能基 amidoxime 與金屬產生 4 種配位結構

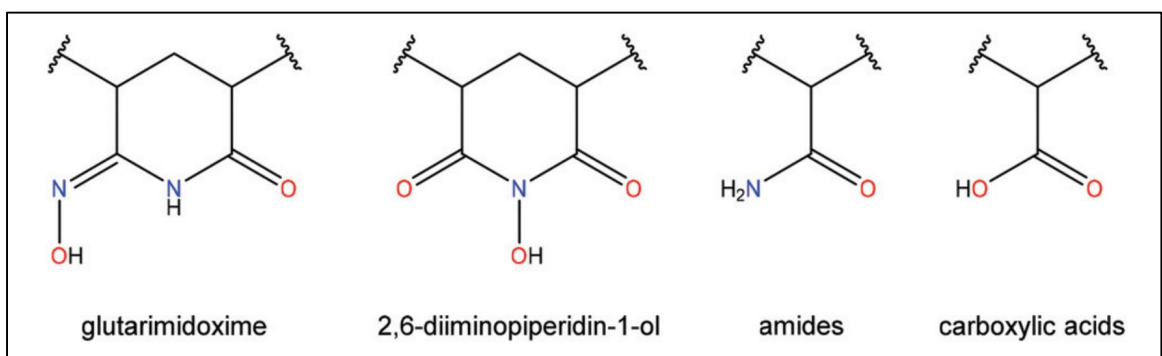


圖 39、其他 amidoxime 官能基及羧酸官能基

能源部海洋提鈾計畫中，由 PNNL 負責以實際海水進行吸附纖維之性能測試。測試過程位於所屬之於海洋實驗室(Marine Science Laboratory, MSL)臨海抽取真實海水進行(如圖 40)，包含鈾元素及其他金屬元素與接觸時間之關係，其設備為流動型管柱及循環槽，以確認該材料之吸附特性。相較於真實海水之多種成分且生物化學複雜的系統，一般以模擬海水結果通常會得到較高的鈾吸附量，約為 10~100 g/kg adsorbent，然而在真實海水表現下並無法如此完美。通常在實驗室配製模擬海水之鈾濃度會高於真實海水(3.3 ppb)，此高濃度之鈾條件並無法類比在極低濃度下真實海水鈾元素的吸附特性。此外，實驗室配製之海水通常會省略其他過渡金屬元素(如鈾、鐵、銅、鋅)及陰離子(如碳酸根)，這些帶電離子或分子會產生吸附材料有效吸附位置之競爭效應，且少了這些干擾，就無法呈現真實海水中鈾的型態，如 $\text{Ca}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^0$ 、 $\text{Ca}[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{2-}$ 及 $\text{Mg}[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{2-}$ 。



圖 40、海洋實驗室以 Sequim Bay 進行真實海水吸附實驗

以 ORNL 合成之吸附纖維為本計劃較為成功之案例，進行真實海水於流動管柱中之測試結果如圖 41，結果顯示 AF1 材料在 56 天的連續吸附試驗時間之容量為 3.9 gU/kg adsorbent，其飽和容量為 5.4 gU/kg adsorbent，而半飽和時間為 23 ± 2 天。若依據 one-site ligand saturation modeling 評估，因每組實驗條件固定，顯示吸附材料之再現性極佳。一般來說，吸附材料應該展現較高親和性，並且快速地從水溶液中吸附目標金屬離子。ORNL 所製備之 AF1 材料為 amidoxime 型高分子吸附材料，與其他文獻相比，顯示較慢的吸附速度，這應該是由於鈾元素與 amidoxime 官能基之間的反應限制步驟造成。為了瞭解 AF1 材料所吸附之成分，將其進行分析，其結果如表 6。根據其數據，鈣、鎂二價陽離子合計分別占了 61 wt% 及 74 mol% 的吸附量，鈾元素在重量百分比及莫爾百分比則分別排序在第 4 及第 7 位。為了評估其親和性，定義每公斤之分布係數(distribution coefficient, $K_{D,56\text{day}}$, L/kg)，其中 C_{ads} 表示被吸附在材料上之金屬元素重量濃度(g of element/kg of adsorbent)，而 C_{sea} 表示金屬元素在真實海水的重量濃度(g/L)。

$$K_{D,56\text{-day}} = \frac{C_{\text{ads}}}{C_{\text{sea}}}$$

必須注意此 $K_{D,56\text{day}}$ 值並非表示平衡濃度，而是在試驗 56 天之下所測得之濃度。由於 AF1 吸附速度較慢，大部分元素在歷經百天試驗後仍未達 90%飽和程度，其分部參數整理如表 7。一般來說， K_D (或 $\log K_D$) 值越大，表示被吸附之金屬與吸附材料之親和性越強，文獻上亦指出當 K_D 大於 4 時可視為具有高親和性。由上述數據顯示，雖然鈾元素在海水中之濃度僅 3.3 ppb，其 K_D 達 6.08，顯示 AF1 可視為具有鈾元素親和性之吸附材料。根據 Johnson 等人之團隊研究顯示，當吸附材料為二氧化錳表面分別改質為陰離子交換樹脂及多孔性材料表面改質 hydroxypyridinone 官能基時，其 K_D 範圍為 2.0~4.8。上表之結果亦顯示，其他元素如釩及過渡金屬亦具有高的親和性，反而在海水中具有高濃度之鈣、鎂離子之 K_D 僅低於 2 以下。

海水提鈾之計畫，亦考慮到不同海域下之鈾元素吸附效果，如圖 42。由上圖可知在 WHOI 海域所測到的結果優於海洋實驗室 Sequim Bay 海域。舉例來說，56 天的吸附容量，WHOI 管柱測試優於海洋實驗室約 15%，而 WHOI 循環槽試驗則優於海洋實驗室管柱試驗約 55%。此外 WHOI 循環槽測試優於 WHOI 管柱測試約 35%。上述因海域不同而產生的差異並非肇因於鈾元素的濃度，因為所有試驗都已根據鹽度 35 psu 進行數據之正規化，且其他文獻也指出管柱或循環槽之吸附效果差異不大。其中較為可能的影響因素應該是鈾吸附容量與其他元素或水質的差異有關(暫時性或空間性)。WHOI 管柱試驗於 2014/11 進行至 2015/1，而 WHOI 循環槽試驗於 2015/3 進行至 2015/4。從數據上發現，釩或鐵的吸附容量在 WHOI 管柱試驗時都增加，而鈾元素的吸附容量則下降，此現象符合釩、鐵元素對於鈾元素在吸附材料上之競爭效應。此外，WHOI 管柱試驗之海水釩元素濃度(1.66 $\mu\text{g/L}$)發現高於循環槽試驗脂濃度(1.39 $\mu\text{g/L}$)，符合上述發現的現象。另一方面，海水的溶解有機碳(Dissolved organic carbon, DOC)濃度可能也是影響吸附效能之因素。在 WHOI 進行管柱及循環槽測試時，其 DOC 分別為 1.10 及 1.67 mg/L，而海洋實驗室 Sequim Bay 海域 DOC 則為 0.89 mg/L。常理下會假設較高的 DOC 會導致材料的吸附容量下降，但這與實

際數據發現 WHOI 擁有較高的吸附容量及較高的 DOC，而 Sequim Bay 海域測到的吸附容量較低及較低的 DOC 之現象相反。因此，在這兩個海域產生的吸附容量差異並不是因為 DOC 所造成。

海水提鈾計畫亦考慮到海水具有生物複雜性之因素。在實際與未經過濾海水接觸時，吸附材料可能因海洋生物附著於表面而造成遮蔽效應，稱之為 biofouling。ORNL 所研製之 AF1 材料亦經過 biofouling 之測試，其結果如圖 43。上述結果發現，在循環槽測試時加裝燈源(以利微生物生長)，經過 42 天鈾元素吸附量之比較，大約減少了 30%的吸附量。反之，在沒有光照情況下，鈾吸附容量僅稍微下降。此外，經過過濾海水之條件下，由於大部分微生物已被去除，對於鈾吸附容量有正面效益。

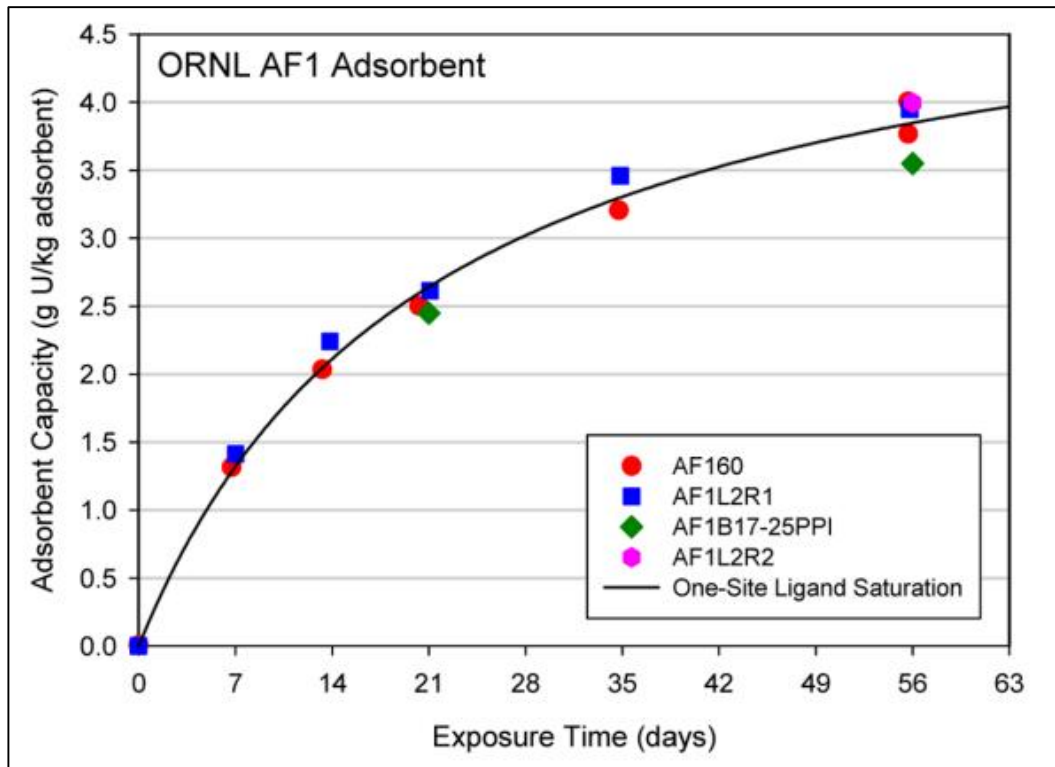


圖 41、以真實海水之管柱試驗測試 AF1 材料之鈾吸附量

表 6、ORNL 之 AF1 材料於真實海水試驗(管柱)之吸附元素比例

| element | 56-day adsorption capacity ($\mu\text{g/g}$ adsorbent) | % of total (by mass) | element | 56-day adsorption capacity ($\mu\text{mol/g}$ adsorbent) | % of total (by molar percent) |
|---------|--|----------------------|---------|--|-------------------------------|
| Mg | 16 500 \pm 890 | 32.0 \pm 1.7 | Mg | 678 \pm 24 | 47.4 \pm 1.7 |
| Ca | 15 100 \pm 920 | 29.3 \pm 1.8 | Ca | 378 \pm 14 | 26.3 \pm 1.0 |
| V | 10 700 \pm 320 | 21.0 \pm 3.0 | V | 210 \pm 36 | 14.9 \pm 2.5 |
| U | 3 420 \pm 370 | 6.7 \pm 0.7 | Na | 90.7 \pm 28.5 | 6.2 \pm 2.0 |
| Na | 2 090 \pm 700 | 4.0 \pm 1.4 | Fe | 23.0 \pm 7.0 | 1.6 \pm 0.5 |
| Fe | 1 280 \pm 360 | 2.5 \pm 0.7 | Zn | 16.4 \pm 2.7 | 1.2 \pm 0.2 |
| Zn | 1 070 \pm 170 | 2.1 \pm 0.3 | U | 14.4 \pm 1.9 | 1.0 \pm 0.1 |
| Cu | 646 \pm 74 | 1.3 \pm 0.1 | Cu | 10.2 \pm 1.1 | 0.71 \pm 0.08 |
| Ni | 381 \pm 8.7 | 0.74 \pm 0.02 | Ni | 6.50 \pm 0.21 | 0.45 \pm 0.02 |
| Sr | 132 \pm 8.2 | 0.26 \pm 0.02 | Ti | 1.50 \pm 0.30 | 0.11 \pm 0.02 |
| Ti | 72 \pm 12 | 0.14 \pm 0.02 | Sr | 1.50 \pm 0.09 | 0.10 \pm 0.01 |
| Co | 24 \pm 4.1 | 0.047 \pm 0.008 | Co | 0.41 \pm 0.08 | 0.029 \pm 0.006 |
| Cr | 18 \pm 2.4 | 0.035 \pm 0.005 | Cr | 0.35 \pm 0.05 | 0.025 \pm 0.004 |
| Mn | 17 \pm 2.1 | 0.033 \pm 0.004 | Mn | 0.30 \pm 0.04 | 0.021 \pm 0.003 |
| Sum | 51 400 | 100% | Sum | 1430 | 100% |

^aAdsorption capacity is expressed in units of μg (element)/g adsorbent on the left-hand side of the table and μmol (element)/g adsorbent in the right-hand side of the table.

表 7、ORNL 之 AF1 材料於真實海水試驗(管柱)之分布係數

| element | 56-day adsorption capacity ^{b,c} (g/kg) | seawater concentration ^d ($\mu\text{g/L}$) | $\log K_D$ (L/kg) |
|---------|--|---|-------------------|
| V | 11.2 | 1.84 | 6.78 |
| Cu | 0.895 | 0.49 | 6.26 |
| U | 3.36 | 2.77 | 6.08 |
| Co | 0.025 | 0.022 | 6.06 |
| Ni | 0.496 | 0.61 | 5.91 |
| Zn | 1.32 | 1.75 | 5.88 |
| Fe | 1.52 | 2.07 | 5.87 |
| Mn | 0.235 | 0.38 | 5.14 |
| Cr | 0.026 | 1.70 | 4.84 |
| Ca | 23.5 | 368 000 | 1.81 |
| Mg | 24.2 | 1 147 000 | 1.32 |

^aDistribution coefficients (K_D) are expressed as $\log K_D$. ^bAdsorption capacities were *not* normalized to a salinity of 35 to allow direct comparison between solution and adsorbent concentrations and calculation of $\log K_D$. ^c56-day adsorbent capacities were determined using one-site ligand saturation modeling of time-series measurements of adsorption capacity. ^dMeasured filtered seawater concentration in the seawater exposure system. The values shown represent average values determined over approximately a 20 month period.

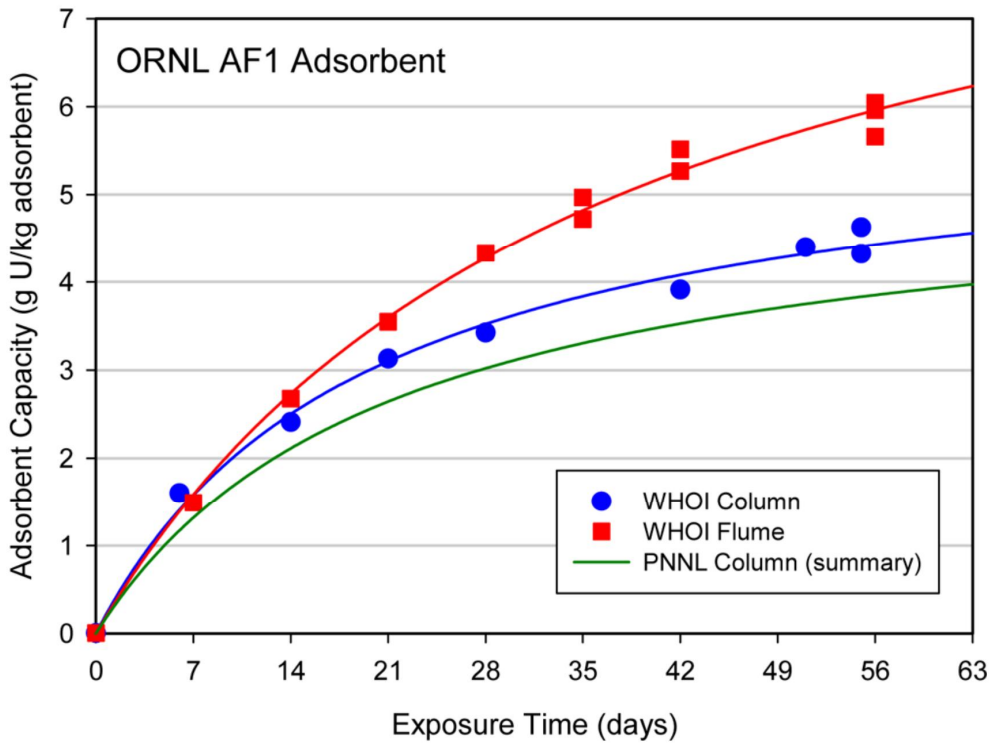


圖 42、AF1 材料在 WHOI 海域下之吸附容量

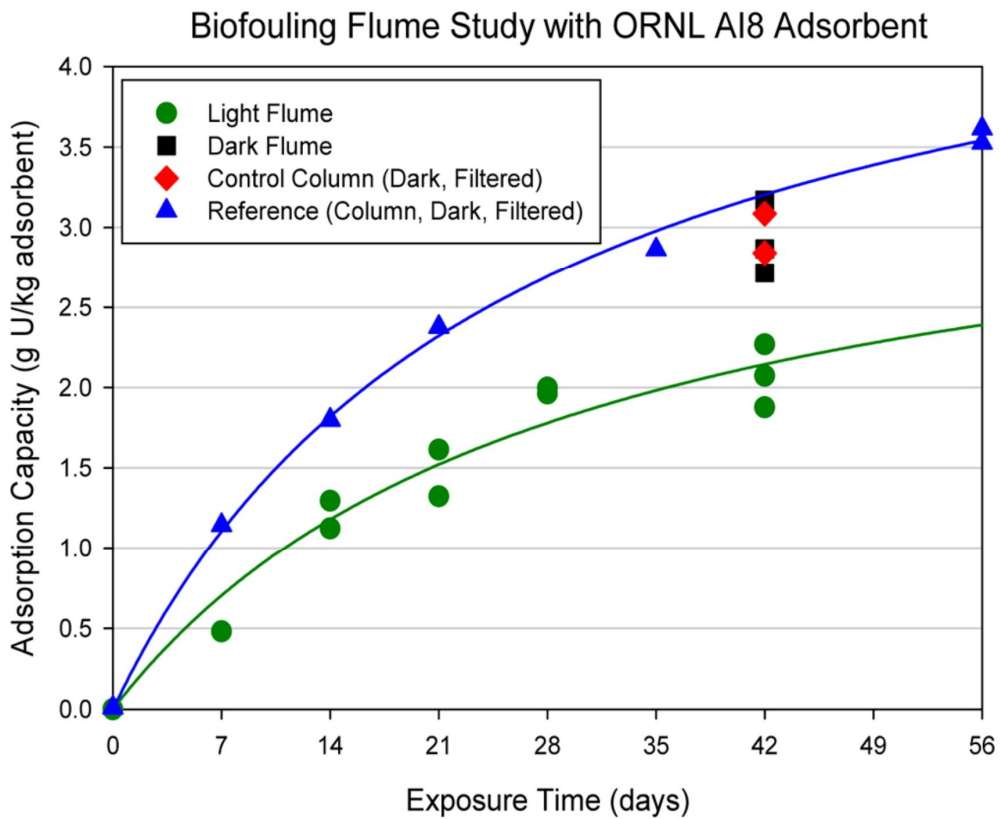


圖 43、A18 材料在生物附著條件下之吸附容量

3. 魏建謨教授發展吸附纖維技術及放射性廢水之應用【27】

魏教授研究團隊亦獲邀參加美國能源部核能辦公室所主導之海洋提鈾計畫，該計畫係透過能源部之 NEUP(Nuclear energy university programmes)方式參與。魏教授研究團隊共拿了兩期計畫，分別為 2011-2013 年及 2014-2016 年，如圖 44 所示，其研究領域為 Long-term Durability and Reusibility，負責將海洋實驗室進行吸附試驗後之纖維進行溶析技術開發，將鈾元素分離。

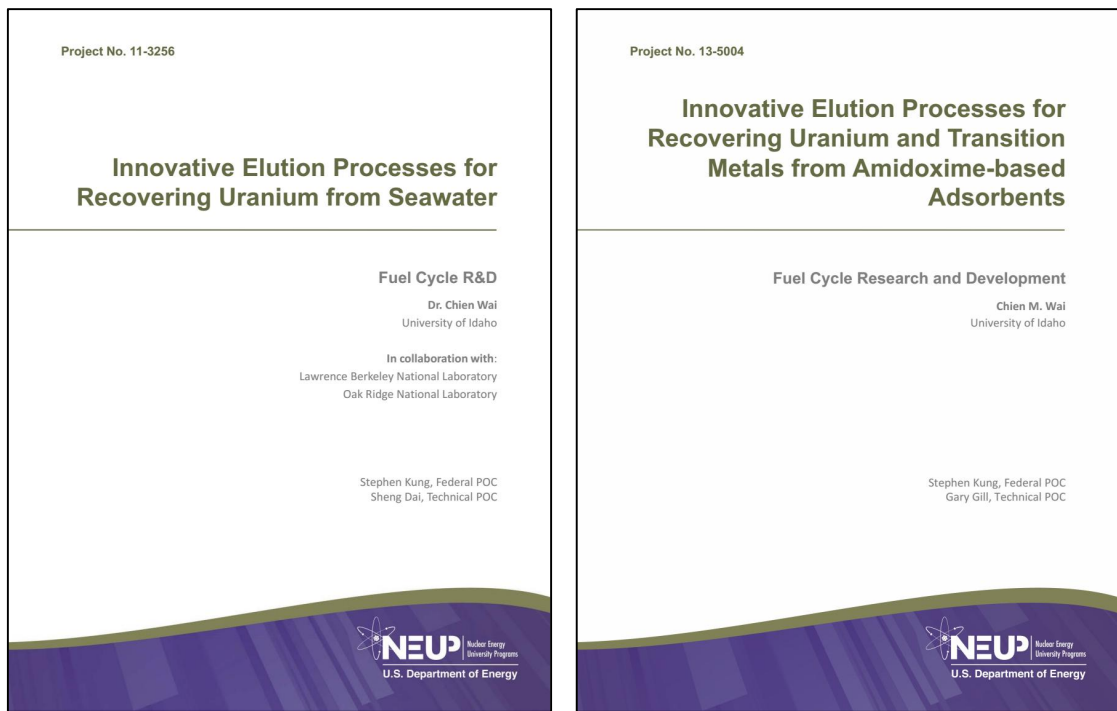


圖 44、魏教授研究團隊參與 NEUP 之兩期計畫

在筆者實習期間，亦與魏教授及潘鴻賓博士(博士後研究)進行相關討論。當初能源部計畫成立時，由於魏教授在放射化學及應用方面成就卓越，且其核種萃取技術獲得許多專利，因此參與鈾元素之溶析技術開發。真實海水的試驗則是委由 PNNL 的海洋實驗室進行，其主要負責人為來自台灣之郭博士(Li-Jung Kuo)。由於潘博士與郭博士已合作多年，瞭解吸附纖維在實驗室模擬海水下往往吸附容量表現極佳，然而在海洋實驗室進行真實海水試驗時，受限於低濃度之鈾元素、其他金屬競爭效應及高鹽度之環境，其表現通常不佳。此外，透過魏教授研究團隊進行各樣品之溶析作業時，亦發現許多纖維吸附效果不佳，且經過多日海洋浸泡及溶析作業時，該

樣品受到一定程度的破壞，使得再利用性不佳。透過能源部召集各分項計畫之進度成果報告及研討會，魏教授研究團隊瞭解各項吸附纖維之合成方式及其真實海水試驗效果，認為雖然吸附容量及材料對於真實海水受到限制，吸附纖維材料仍是海水提鈾中較可行之方法，因此著手研發新型吸附材料，並跳過模擬海水試驗，直接將樣品寄到海洋實驗室進行真實海水測試。

筆者於實習期間，亦學習觀摩新型吸附纖維之製作及應用。潘博士為該纖維主要技術開發人員，透過討論及參與製作流程可大致瞭解該材料之特性。通常美國國家實驗室、日本及中國都是以 E-beam 方式作為改質的第一步驟，需要高昂的設備成本及高真空度條件，且後段製程須搭配 KOH 改質。魏教授研發此新型材料選擇 Orlon 壓克力纖維作為主要載體，如圖 45 所示。



圖 45、愛達荷大學潘博士展示吸附纖維之原材料

壓克力纖維成品具有疏水性，且不具有金屬核種吸附功能，因此須透過表面化學結構改質，其流程如圖 46 所示，並於 2016 年申請美國專利。相較於以常見的 E-beam 改質表面纖維結構，形成後續反應必要的自由基，魏教授研究團隊所開發之纖維改質技術相當簡單，原則上僅使用液相化學反應，僅須針對攪拌及排氣進行生產規劃，適合未來放大量產。

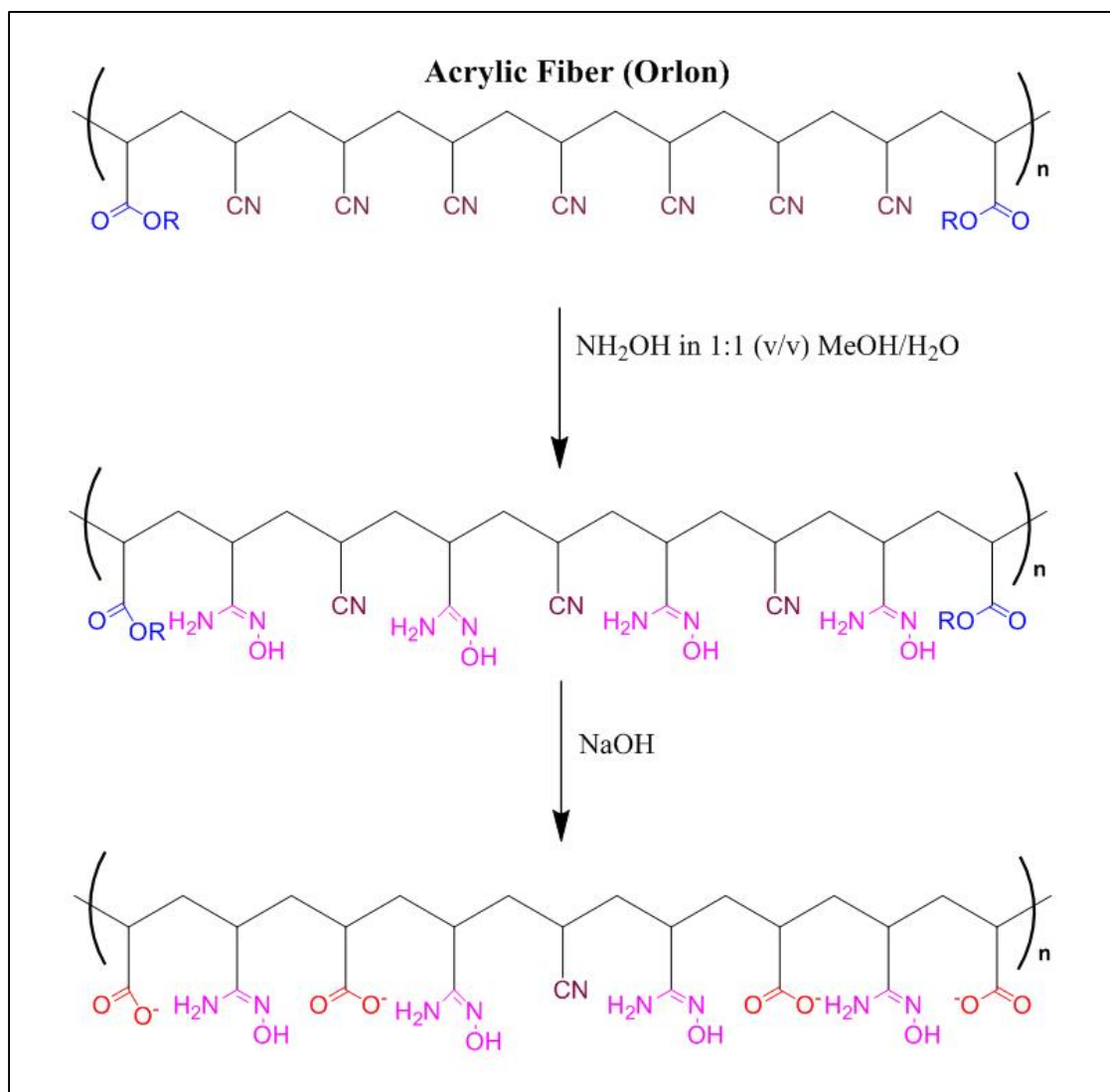


圖 46、魏教授研究團隊開發之吸附纖維改質流程

反應機構分為兩大步驟，首先纖維在 70°C 下與 hydroxylamine 溶液浸泡，將部分 CN (Nitrile)官能基轉為 amidoxime 官能基，其次將上述第一步驟改質纖維在常溫下與 NaOH 水溶液浸泡，將部份 CN 官能基轉為 carboxylic acid 官能基，並留下部分原有之 CN 官能基，以維持其基本強度，上述技術製程極為簡單，如圖 47 所示，經兩階段改質後之吸附纖維呈現淡黃色，由於具有 carboxylic acid 官能基，因此且具親水性，如圖 48 所示。上述材料進行改質後，具有 amidoxime 及 carboxylic acid 官能基，係透過 IR 圖譜進行分析，可從第一步驟不同時間下進行取樣分析，可發現 CN 官能基隨反應時間逐漸被取代，在 15 分鐘時轉化率約 39%、60 分鐘時轉化率約 94%，而超過 3 小時其轉化率達 100%。此外，透過 IR 特定波數分析，可得到官能基之轉換過程，如表 8 所示。

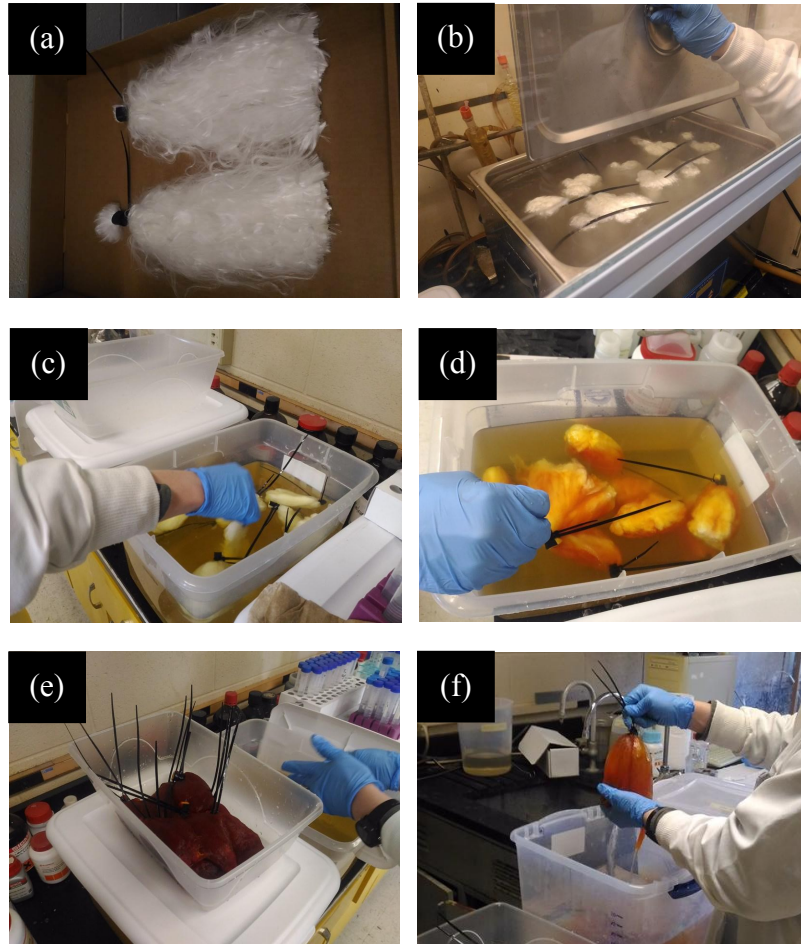


圖 47、吸附纖維改質實驗之過程：(a)成束待反應之 Orlon 纖維、(b)以超音波震盪及加熱進行 amidoxime 官能基反應、(c)室溫進行 carboxylic acid 官能基反應、(e)(d)反應形成深棕色纖維及(f)清水潤洗後脫色

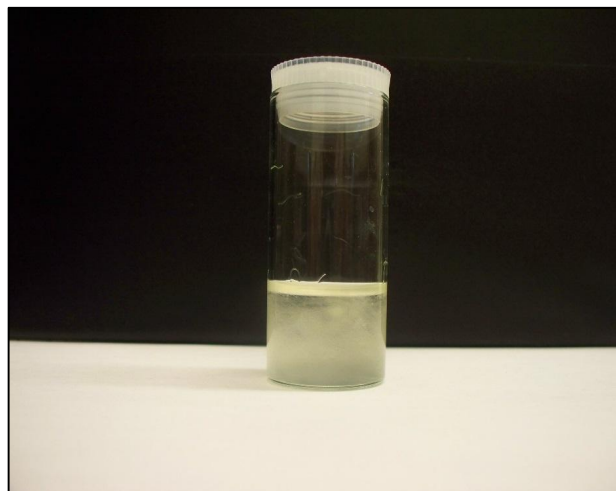


圖 48、改質後之親水性壓克力纖維

表 8 吸附纖維改質前後之特定官能基及波數

| Wavenumber (cm^{-1}) | Mode |
|------------------------------------|-------------------------------------|
| 2242 | $\text{C}\equiv\text{N}$ stretching |
| 1736 | $\text{C}=\text{O}$ stretching |
| 1652 | $\text{C}=\text{N}$ stretching |
| 1594 | $\text{N}-\text{H}$ bending |
| 1558 | COO^- stretching |

上述材料進行改質後，可作為鈾元素之吸附纖維。將上述材料寄送至海洋實驗室，進行管柱之真實海水測試，魏教授亦在現場親自觀察實驗過程，如圖 49 所示。其結果顯示經 56 天的連續吸附試驗時間之容量約為 5 gU/kg adsorbent，飽和吸附率達 7 gU/ kg adsorbent 以上，且達到半飽和之時間為 20 天內。此項研究成果皆優於 PNNL 的 AF1 材料(56 天的連續吸附試驗時間之容量為 3.9 gU/kg adsorbent，其飽和容量為 5.4 gU/kg adsorbent，而半飽和時間為 23 ± 2 天)。此數據是在第三方之海洋實驗室以相同條件進行，因此其成果獲得能源部之關注。

在循環槽測試部分，海洋實驗室將 Sequim Bay 海水引進，其海水引水道及海水循環槽，如圖 50 所示。由於海水循環試驗屬於放大試驗，魏教授十分重視該試驗，亦親自赴海洋實驗室觀察過程，如圖 51 經實際海水測試，魏教授研發之吸附纖維飽和吸附率達 7 gU/ kg adsorbent 以上，且達到半飽和之時間為 17 天內，與管柱試驗結果差異不大，顯示此材料效能算是穩定及具有再現性。此外，魏教授研究團隊因自 2011 年起即參與海水提鈾計畫，在兩期 NEPU 計畫中已針對被吸附之鈾元素提出完整的溶析程序，如圖 52 及圖 53 所示，確認海水鈾元素的循環路徑的確可行，相關研究成果亦發表於 Dalton Transactions 期刊，且獲該期封面報導，如圖 54。

經過海洋實驗室之實際海水測試，對於鈾吸附效果更優於 ORNL 所製備之 AF1 系列纖維，此成果引起能源部之關注。此外，在筆者於愛達荷大學實習期間，PNNL 對於魏教授研究團隊所開發之吸附纖維深具信心，因此在其官方網站上公布其研究成果，並對外公開相

關研究成果之新聞稿「Seawater yields first grams of yellowcake」，作為美國海水提鈾技術領域中的一個重要里程碑，如附件 3 所示。筆者在愛達荷實習期間，亦與魏教授討論此材料應用於工業廢水或放射性廢水領域之可行性，魏教授認為該材料已驗證在極低濃度下鈾元素之吸附效率極佳，而用在較高濃度之工業廢水或具有放射性核種之廢水，其金屬離子濃度遠高於海水中之鈾元素，應屬可行。此外，透過調整 Nitrile 官能基、Amidoxime 官能基及 Carboxylic acid 官能基之比例調整、廢水 pH 值、廢水溫度、吸附劑填充量、吸附管柱流速、吸附時間等因素，有極大的機會應用在上述領域。以模擬金屬離子溶液進行測試，包含鈷、鎳、銅、銀、鐵、鎂等，其測試結果如圖 55。由上述初步實驗可觀察，每種金屬離子大致上都藉由吸附纖維進行吸收，從模擬配製的水溶液原有的顏色(如鈷之水溶液呈現紫色、鐵之水溶液呈現棕色等)，經吸收後水溶液已呈現無色，而吸附纖維則由淡黃色轉為吸附離子後之顏色。基於上述實驗觀察，後續可進行工業廢水或放射性廢水之相關測試。

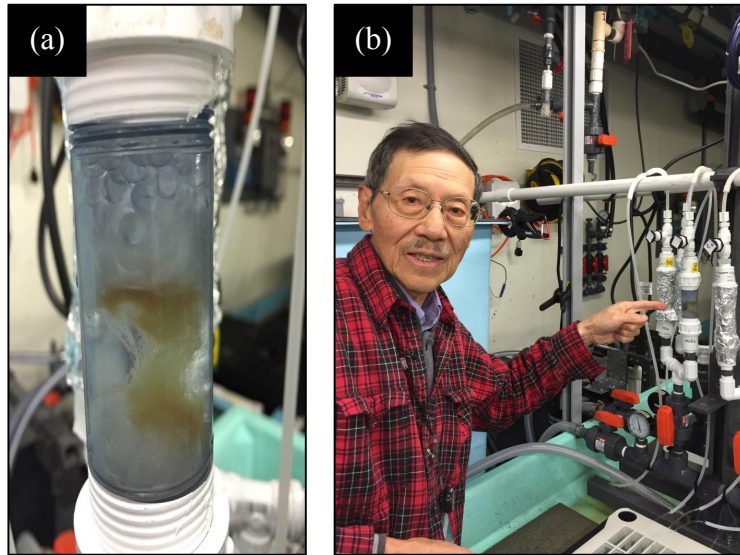


圖 49、吸附纖維之(a)管柱填充情形及(b)魏教授於海洋實驗室觀察吸附試驗

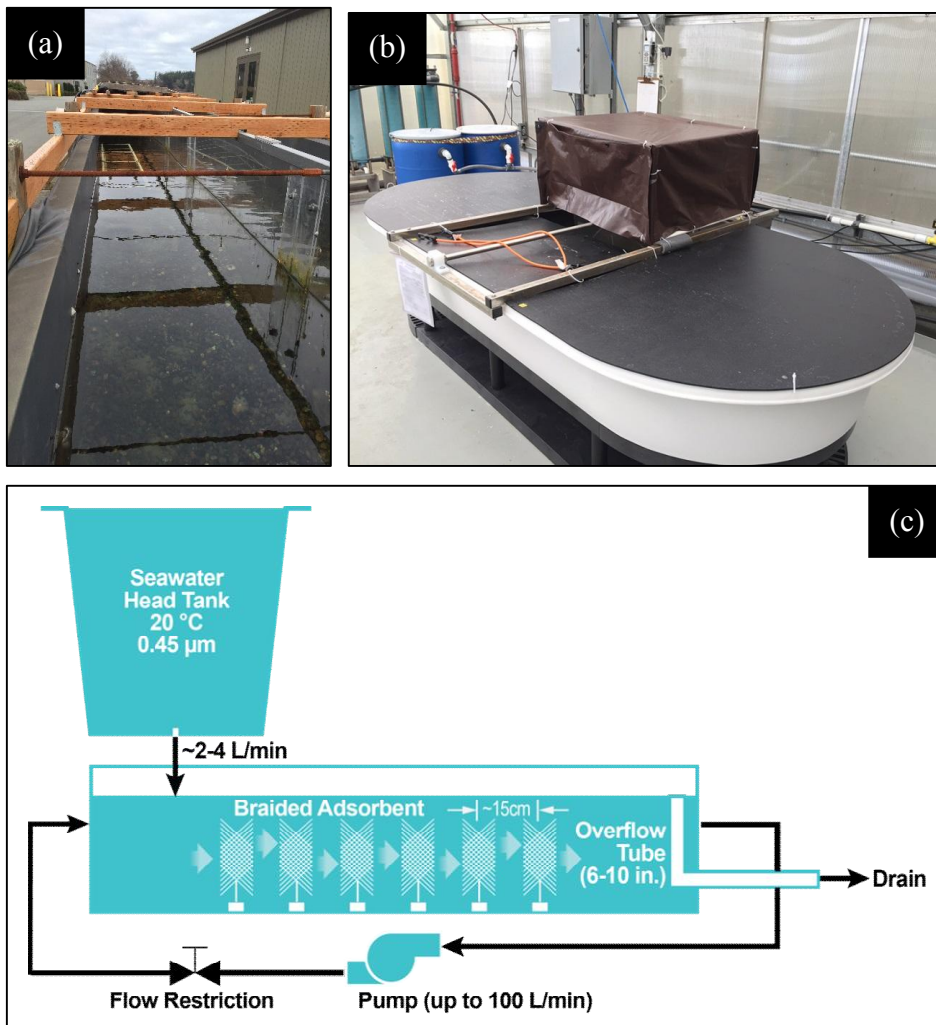


圖 50、海洋實驗室(a)海水引水道、(b)循環槽及(c)海水循環流程

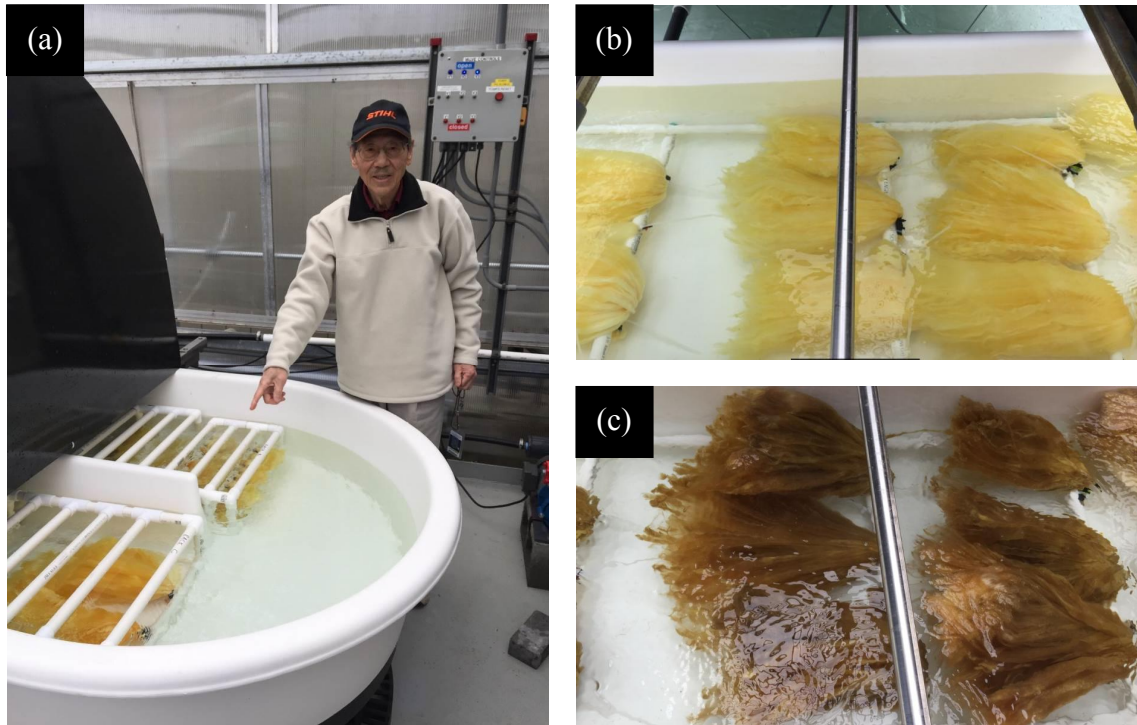


圖 51、(a)魏教授觀察海水循環槽吸附試驗、(b)海水循環吸附初期及(c)後期

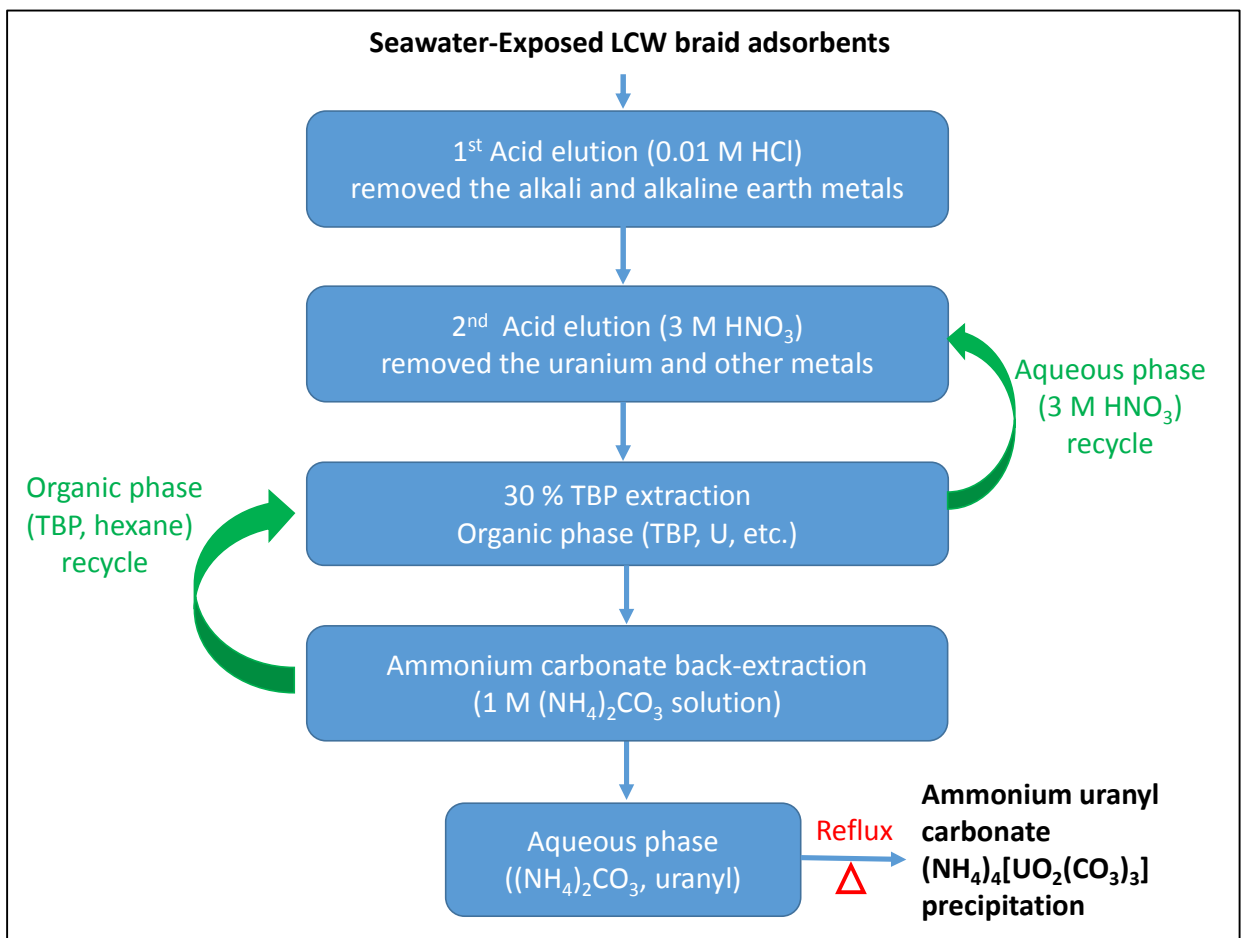


圖 52、海水提鈾後纖維之溶析程序

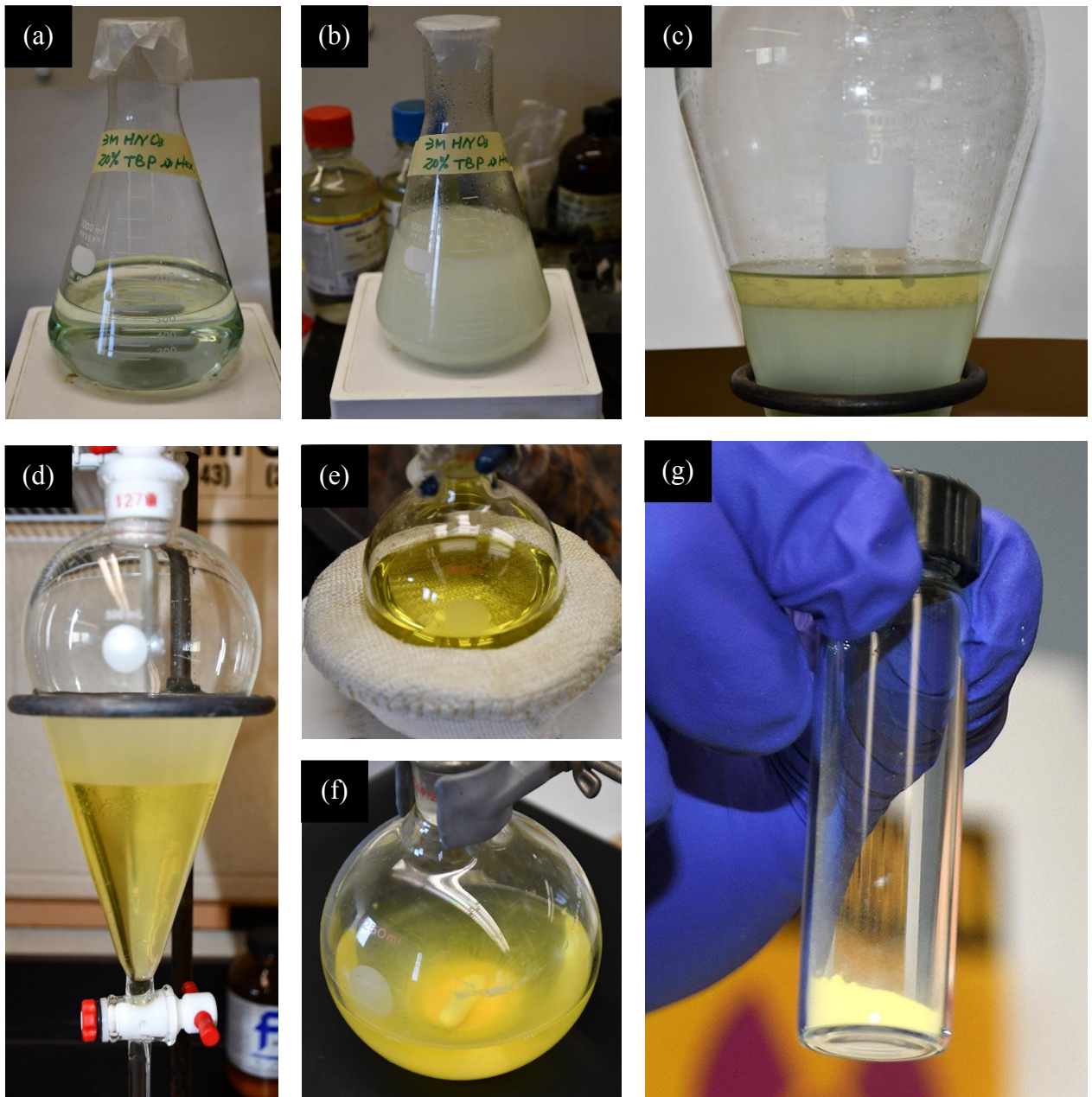


圖 53、海水提鈾纖維之溶析實驗過程：(a)(b) TBP/Hexane(上層)與第二道濃硝酸萃取液(下層)與混合萃取、(c)含鈾元素之 TBP/Hexane(上層)、(d)碳酸銨溶液(下層)萃取 TBP/Hexane(上層)、(e)含鈾碳酸銨溶液進行加熱回流、(f)產生的含鈾之沉澱物、(g)經海水提鈾、溶析、過濾、水洗、乾燥後之 $(\text{NH}_4)_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ 產物。

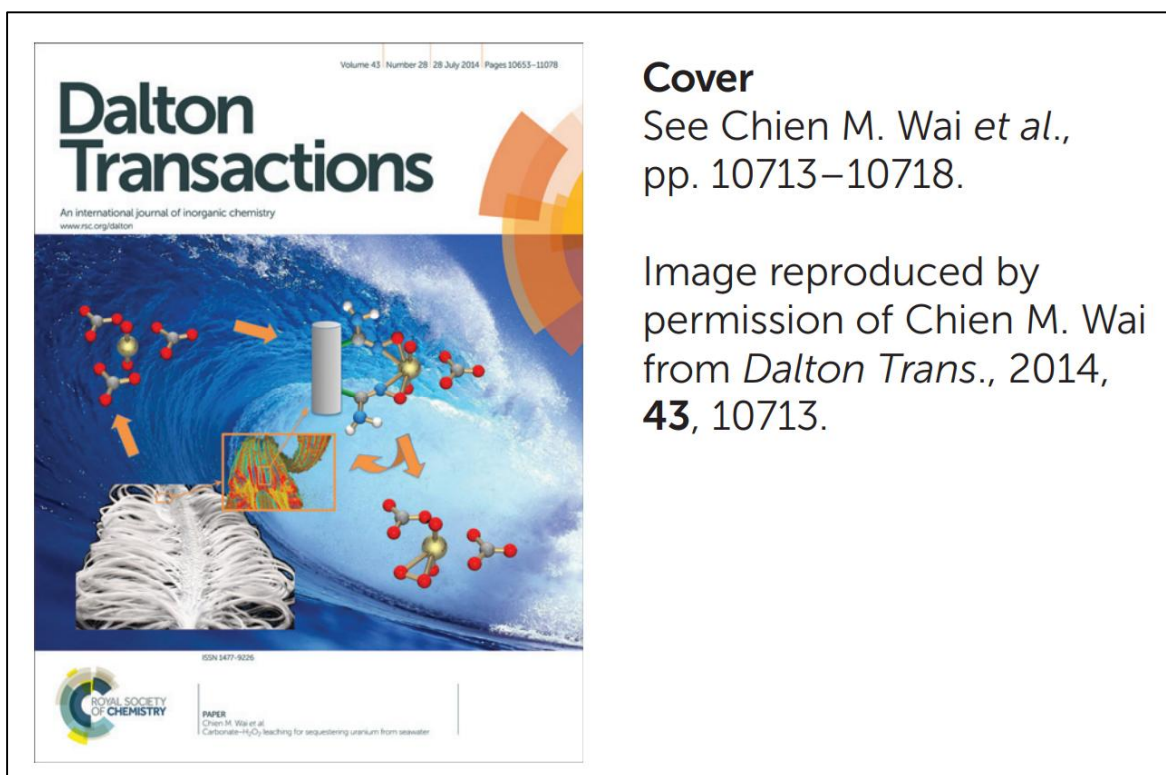


圖 54、魏教授研發含鈾吸附纖維之溶析程序獲刊於 Dalton Transactions 期刊封面

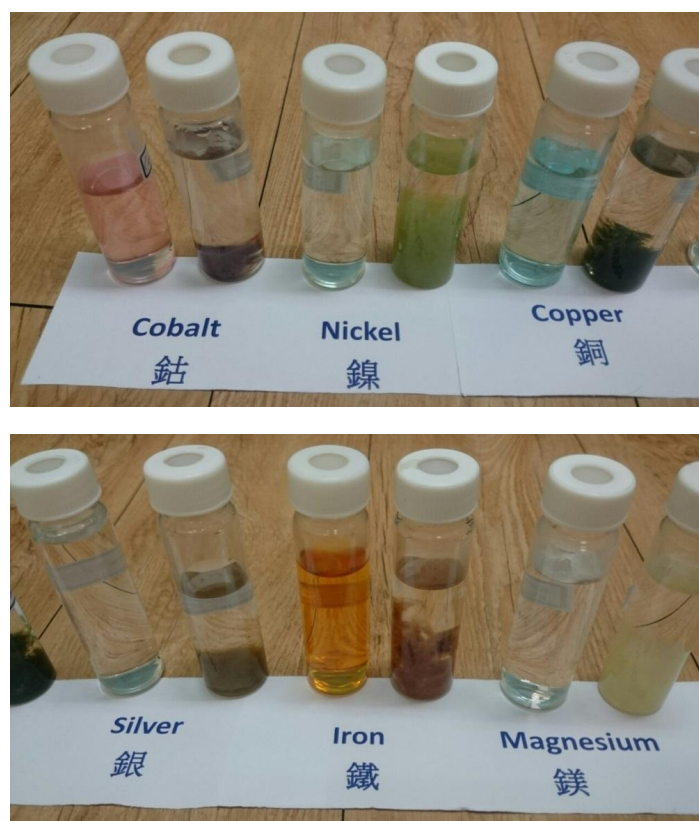


圖 55、吸附纖維應用於模擬金屬離子廢液之吸附效果

(五) 西屋公司參訪

1. 我國現況說明與拜訪動機

我國政府逐步推動非核家園政策目標，電業法第 95 條規定「我國核能發電設備須於民國 114 年以前全部停止運轉」。104 年 11 月台電公司已依據「核子反應器設施管制法」提出核一廠除役計畫，經原能會審查後於 106 年 6 月完成通過，因此我國首座核電廠除役將預定今年底(107 年 12 月)正式啟動。核一廠除役計畫根據「核子反應器設施管制法」第 21 條規定，規劃其除役應採取「拆除」之方式，其範圍為放射性污染之設備、結構及物質為範圍，規定須於在 25 年期限內完成。參考國際核能電廠除役案例，可考慮於停機後之初期執行系統化學除污，其目的在於降低一次測系統、管路、設備之表面劑量，以利後續執行拆除作業，並減少人員接受的劑量，進而降低除役成本。因此，核一廠除役計畫亦提出停機後執行系統化學除污之規劃，經原能會審查通過後，將系統化學除污列為承諾事項之一。

西屋(Westinghouse)公司為國際知名核能領域專業公司，其核心業務包含核電廠設興建、運轉服務、核燃料、除役及放射性廢棄物管理。西屋公司 Richland Service Center 部門，主要負責化學除污及核電廠水質處理業務。Richland Service Center 已建立商業化之除污技術與移動式設備(如 MSD、ISD、Skid 600 series)，範圍涵蓋單一組件或全系統除污。此外，針對核設施廢液處理技術，包含化學廢液、污泥、燃料池水處理，亦已發展移動式設備。我國即將面臨除役，核電廠僅有固定式之小型化學除污槽。本所過去開發無機吸附劑及設備，亦研發移動式除污設備，係用於小型熱交換器除污試驗。商業化之化學除污技術於 1970 年代末期開始發展，而西屋公司迄今已具有超過 30 年之實務經驗。核一廠曾於 2000~2001 年運轉期間進行一號機、二號機之再循環系統及爐水淨化系統之化學除污。運轉期間因管路內部污染逐漸附著於管路內壁，造成系統表面劑量過高，不利於維修與保養，因此執行化學除污。除了達到預期的表面劑量降低外，除污程序須加以控制避免過度腐蝕金屬表面，以維持電廠除污後能持續正常運轉，因此除污因子的要求並不高。然而，我國即將面臨的是核一廠停機後除役階段之系統化學除污，根據 IAEA 建議，其除污因子至

少須大於 10 以上，主要目的在於能大幅降低表面劑量率，以利後續拆除作業及降低人員接受之劑量，亦已無須考量運轉之需求。核一廠當年運轉時期之系統化學除污係委由 Pacific Nuclear Service 公司執行，該公司後來與西屋公司合併，而當年除污團隊就在 Richland Service Center 部門。為了瞭解西屋公司之除污設備及經驗，故於本次公差安排參訪該部門，並討論除污相關經驗。

2. Richland Service Center 部門參訪【28】

西屋公司 Richland Service Center 部門位於華盛頓州 Richland 市，面臨哥倫比亞河河畔，距離北邊為西北太平洋國家實驗室(Pacific Northwest National Laboratory)僅約 1.1 英里，距離南邊 Washington State University Tri-Cities 分校僅約 1.2 英里，如圖 56。Richland Service Center 部門可進行設備製造、化學試劑調製、設備保養維修及化學試驗，並擁有 5,000 平方英尺的化學實驗室大樓、一般區製造廠及管制區維修廠及 11,000 平方英尺的放射性物質貯存庫。筆者拜訪 Randy Duncan 經理，其主要負責除役化學除污及放射性廢棄物管理，如圖 57。Duncan 提及部門任務著重於除污工作規劃，範圍可小至單一組件，或大至全系統化學除污，其效益包含大幅降低人員所接受到的劑量、降低廢棄物體積及處置成本、外釋，增進核設施除役進度。他解釋 Richland Service Center 部門主要業務為核設施產生各式水體處理，包含水質化學成分淨化、過濾、污泥處理、逆滲透、生物整治、燃料池冷卻等。水質化學成分處理是設計各種離子交換樹脂管柱，透過化學吸附原理，移除水體中離子化之污染源，包含金屬離子、有機酸、有機鹼及帶有電荷特性之生物分子。

西屋公司設計過濾系統有 4 種，分別為 Fuel desludging、Spent resin filtration、Micro/sub-Micron filtration 及 Ultra-purification，上述設計並無固定規格，主要仍以客戶需求及處理量作為客製化之設計依據，例如於核設施水池中之移動式過濾單元(Filtration skid)，如圖 58。上述過濾單元稱為高流速反洗過濾系統(High-flow backwashable filtration system)，可應用在抑壓池或燃料池之水質過濾，使其在進行水下切割時濾除切割產生之顆粒，維持其透明度，如圖 59。



圖 56、西屋公司 Richland Service Center 部門



圖 57、筆者拜訪西屋公司 Richland Service Center 部門經理 Randy Duncan(右)

(完整內容請洽核能研究所)

圖 58、西屋公司之高流速反洗過濾系統

(完整內容請洽核能研究所)

圖 59、高流速反洗過濾系統於水下切割時之運作情形

西屋公司設計逆滲透處理系統之目的為濃縮廢液減少其體積，或淨化所處理之液體以減少其污染物，其設備如圖 60。例如，西屋公司針對核電廠蒸汽產生器(Steam generator, SG)開發化學除污技術為 Advanced scale conditioning agent(ASCA)，逆滲透處理技術即可針對除污後產生之廢 ASCA 進行高壓下之濃縮程序。西屋公司表示根據經驗逆滲透處理設備可將 80,000 加侖的 ASCA 廢液及 80,000 加侖的洗滌水濃縮至低於 15,000 加侖的濃縮物，而其滲透水則符合美國 Clean Water Act Site National Pollutant Discharge Elimination System 限制，可直接排放無須再進行處理。

生物整治方面，西屋公司採用兩階段方法處理被生物附著結垢污染之管路。第一階段使用氧化技術殺死系統管路內部之生物體，第二階段則是在還原條件下使用螯合劑分解金屬氧化物及礦化之生物結垢，其成效如圖 61 所示。氧化技術係使用過錳酸鹽(Alkaline permanganate, AP)或 BiOX-2(Alkaline hydrogen peroxide)。起先，於管路中加熱循環氫氧化鈉水溶液，以分解、剝離及去除大部分之生物膜，因此會頻繁地更換過濾單元。當過濾單元更換頻率降低時，表示已移除大部分之生物膜，緊接著於管路內添加 AP 或 BiOX-2，啟動氧化反應分解有機物，並產生二氧化碳氣體，或將有機物分解為較小之分子，該廢液可排入廢液處理系統，或以離子交換方式維持水質。另一方面，第二步驟之還原技術其實是包含化學還原及螯合反應，可直接使用單一藥劑(草酸)，或使用複合藥劑(草酸、檸檬酸及抗壞血酸)，用來移除剩餘無機結垢或有機物。若使用草酸時，此還原程序是可再生的，由於水質係藉由陽離子交換樹脂淨化，當其吸收金屬陽離子時會釋放 H^+ 離子時，可補充給草酸根而又形成草酸，達到重複使用之目的。還原及螯合過程將透過鐵離子濃度分析監控，當鐵離子濃度極低時，顯示還原程序結束。西屋公司是透過 CORRATER[®] 軟體計算線性極化阻抗(Linear polarization resistance)，以監控金屬表面因腐蝕產生極化而造成電流偵測之差異。此外，系統中亦放置腐蝕試片，以測量其重量變化、表面腐蝕情形，增加判別金屬受到氧化還原反應之程度。

(完整內容請洽核能研究所)

圖 60、西屋公司研發之逆滲透設備

(完整內容請洽核能研究所)

圖 61、(a)熱交換器之內部生物膜及(b)除污後之情形

一般來說，當用過核子燃料所釋放的熱可以小至用過核子燃料池可接收之程度時，才會將反應器內的用過核子燃料進行移出，因此其過程需耗費許多時間等待。鑒於減少等待時間及降低成本，西屋認為可以針對核設施之此項需求開發用過核子燃料之臨時性熱移除設備。此項設備可用於運轉電廠大修期間或既有冷卻系統無法使用時(如 Cold and dark、核子燃料獨立島區建置時期等)，其設計為移動式，以利於快速安裝定位，其主要單元包含泵、過濾器及熱交換器，其架構如圖 62，而圖 63 即為西屋公司開發之移動式冷卻設備。

(完整內容請洽核能研究所)

圖 62、西屋公司開發之移動式冷卻設備架構示意圖

(完整內容請洽核能研究所)

圖 63、移動式冷卻設備之(a)循環泵管路及(b)冷卻水塔

西屋公司亦具有執行化學除污能力及實務經驗豐富，而化學除污通常基於 ALARA 原則及廠址需求而常被要求執行的重要工作，該公司所執行化學除污經驗共超過 300 座 BWR(如 Fuel pool cooling system、recirc pump、moisture separators、RWCU heat exchangers)、100 座 PWR(CVCS、reactor coolant pump、heat exchangers)、7 次除役的歐美核設施場址。例如，該公司利用 NITROX-E 除污技術，並改良其氧化程序添加過錳酸(Permanganic acid)，以減少廢液中之陽離子，進而降低離子交換樹脂的產生量。根據西屋公司經驗，無論是 BWR 或 PWR 都可能有需求進行化學除污，其系統可能包含反應器冷卻水系統(Reactor Recirculation System, RRS)、爐水淨化系統(Reactor Water Cleanup, RWCU)、餘熱移除系統(Residual Heat Removal system)、化學容積控制系統(Chemical Volume Control System, CVCS)等。另外，EPRI 於 90 年代將 DFD(Decontamination for Decommissioning)除污技術授權給西屋公司使用，後來將其程序新增電化學離子交換程序，改良為 DFDX。目前西屋公司採用的除污技術可分為還原型及氧化型，如表 9 所示，通常核電廠執行系統化學除污時，為了達到預期的 DF 值，通常兩種程序都會使用。化學除污之標的物可為一次側系統(亦可包含反應器)、桶槽或排放管路，無論是運轉或除役之核設施皆可應用。執行化學除污之效益包含降低人員接受劑量、降低放射性廢棄物分類、減少運送複雜度、降低處置費用及行政管理成本。

考量化學除污作業非常態性工作，核電廠通常無須設置化學除污設備，因此西屋公司開發之化學除污設備原則上皆為移動式設計，以方便組合、拆裝、運送，可於國際上各電廠支援。考量各核設施待除污系統體積及除污需求不同，西屋公司所開發之除污設備之處理能力可概分為四個等級，包含 Mini、intermediate、Standard 及 Full，如表 10。另外，Randy Duncan 經理亦表示，除了除污設備外，西屋公司針對除污程序之操作條件仍須靠樣品測試，以達到最佳條件，因此亦設置放化實驗、除污試驗實驗室進行樣品除污實驗、腐蝕分析，如圖 64。

表 9、化學除污程序分類及方法

(完整內容請洽核能研究所)

表 10、西屋公司之各式化學除污設備及處理量

(完整內容請洽核能研究所)

(完整內容請洽核能研究所)

圖 64、西屋公司 Richland Service Center 部門之(a)放化實驗室及(b)除污試驗實驗室

根據西屋公司經驗，核電廠的除污需求可能會有某系統內之特定高污染區位(hot spot)或小型待除污之設備組件，因此發展了小型系統除污設備(Mini system decontamination skid, MSD)，針對小樣品槽、樣品管路、廢液排放管、廢氣排放管等小體積(小於 50 加侖)污染系統特別適合，如圖 65 所示。根據實際測試，MSD 針對小型管路 Delay Coil 及 Auxiliary piping 的除污因子分別可達到 42 及 15。相較於 MSD，西屋公司針對 1,000 加侖以下開發之除污設備稱為中型系統化學除污設備(Intermediate system chemical decontamination skid, ISD)，其架構主要為泵、化學藥劑混合槽(含加熱)、離子交換樹脂管柱、液體反向流動裝置及程序控制單元，如圖 66。ISD 係利用 Sea-Land® 容器裝載運送。

本次參訪由 Randy Duncan 經理帶領前往參觀一般區、放化實驗室及輻射管制區。輻射管制區內放置西屋公司製造之各項移動式除污設備，如圖 67 所示。根據 Randy Duncan 經理所述，該廠區放置之設備皆為保養完畢而隨時可用，且其設計都已考量到系統之間的連結、控制及運送。另外，針對具有大量體積之系統化學除污須使用 Standard 或 Full 等級之設備，並額外加裝離子交換樹脂槽套件，以利循環利用除污藥劑及維持適當水質，如圖 68 所示。由於上述設備皆已受到污染，因此皆依據輻射管制作業場所規則管理，如設備有運送需求，將以堆高機將設備運送至廠房裝載閘門處，再裝入貨櫃中運送。而管制區之戶外，則是以藍色貨櫃存放除污設備之連接管路及其他受污染之測試樣品，如圖 69 所示。

(完整內容請洽核能研究所)

圖 65、(a)西屋公司 MSD 除污設備及(b)作業人員示範更換離子交換樹脂管柱

(完整內容請洽核能研究所)

圖 66、西屋公司 ISD 設備之(a)化學藥劑混合槽、(b)離子交換樹脂管柱及(c)雙泵

(完整內容請洽核能研究所)

圖 67、西屋公司 Richland Service Center 管制區內之設備

(完整內容請洽核能研究所)

圖 68、西屋公司(a)Standard 等級之除污設備及(b)離子交換樹脂槽套件

(完整內容請洽核能研究所)

圖 69、(a)管制區內貨櫃裝載閘門及(b)除污設備之連接管路及樣品

筆者與 Randy Duncan 經理亦討論到核一廠除役時系統化學除污之相關議題，整理說明如下：

(1) 規劃核電廠除污時，須考量那些現場因素？

答覆：

(完整內容請洽核能研究所)

(2) 西屋公司是否在爐心有燃料之情況下進行全系統化學除污之案例？

答覆：

(完整內容請洽核能研究所)

(3) 西屋公司建議核一廠化學除污可能採取的技術為何?

答覆：

(完整內容請洽核能研究所)

(4) 核電廠除役進行化學除污前，是否需要取樣分析，是否需要特殊工具?

答覆：

(完整內容請洽核能研究所)

(5) 當系統化學除污(不包含反應器壓力槽)進行時，如何控制水池之適當溫度及水質?

答覆：

(完整內容請洽核能研究所)

表 11、西屋公司進行 RR 系統除污(爐心有燃料)之案例

(完整內容請洽核能研究所)

四、建議事項

本次奉派赴美國愛達荷大學實習，對於魏建謨教授研究團隊研發之核廢料處理技術、參與美國能源部跨單位大型計劃及創新材料開發過程，皆有豐富收穫。實習期間亦參訪西屋公司 Richland Service Center，觀摩核電廠除役及除污相關設備，並討論系統化學除污技術之相關議題，此交流經驗甚為寶貴，對於本次實習提出建議如下：

- (一) 魏教授研究團隊開發超臨界 CO₂ 萃取技術，其主要核心係利用 CO₂-philic 配體及酸性溶液進行金屬物質之萃取，已成功應用在 AREVA 公司核燃料再處理設施所產生之焚化爐灰燼萃取核種，並完成技術移轉及建廠測試。此項技術優點在於超臨界 CO₂ 具有低表面張力及高質傳特性，適合具有微孔結構物體之處理。我國核電廠多年來針對污染保溫棉尚無法提出解決方案，建議可嘗試超臨界萃取方式進行除污，並具有減少廢液之效益。
- (二) 為了永續資源的供應，美國能源部成立海水提鈾計畫，並召集數個國家實驗室、大學及科技公司成立研究團隊。該計畫分工縝密，包含材料結構模擬分析、材料合成與製備、經濟模式評估、真實海水試驗等。魏教授研究團隊不僅完成建立溶析程序之任務，亦透過研發成果申請 SBIR 計畫通過，將研發技術產業化，值得本所同仁作為借鏡及參考，將研發能量持續到產業利用，以符合科技發展之務實貢獻。
- (三) 魏教授研究團隊所開發之新型聚合高分子吸附纖維，係因海水提鈾計畫而發展，亦得到能源部及 PNNL 國家實驗室之肯定。實習期間與魏教授討論其應用，認為在工業廢水及放射性廢水方面應具有可行性，建議可透過與本所、核電廠合作，進行實際放射性廢液之核種處理驗證，若其處理效果獲得正面結果，可嘗試應用於未來我國核電廠除役、除污及環境整治之所需之廢水處理材料。
- (四) 本次參訪西屋公司 Richland Service Center，該公司擁有放射性化學實驗室、一般區製造廠、管制區維修廠及放射性物質貯存庫，其架構十分完整。針對核電廠運轉及除役之需求進行系統設備之開發，無論從程序設計、繪圖、槽體製作組裝、控制皆有專人負責，理論與實務經驗並重。建議本所可朝向核電廠除役及核後端需求，培養各領域之人才，藉以整合開發可應用之技術，符合國家需求。

五、文獻

1. 中研院院史網網站：<http://ash.asdc.sinica.edu.tw/index.php>
2. Mario J. Molina and F. S. Rowland, Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine atom-catalysed destruction of ozone, *Nature* 249, pages 810–812 (28 June 1974)
3. 美國太空總署網站：
<https://www.nasa.gov/feature/goddard/2018/nasa-study-first-direct-proof-of-ozone-hole-recovery-due-to-chemicals-ban>
4. Chien M. Wai and John T. Wasson, Explanation for the very low Ga and Ge concentrations in some iron meteorite groups, *Nature* 261, 114–116, 1976
5. John T. Wasson and Chien M. Wai, Nebular condensation of Ga, Ge and Sb and the chemical classification of iron meteorites, *Nature* 282, 790–793, 1979
6. Joanna Shaofen Wang, Moonsung Koh, and Chien M. Wai "Nuclear Laundry Using Supercritical Fluid Solutions" *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2004, 43 (7), p 1580–1585
7. Shah, P. S.; Hanrath, T.; Johnston, K. P.; Korgel, B. A., Nanocrystal and nanowire synthesis and dispersibility in supercritical fluids. *J Phys Chem B* 2004, 108 (28), 9574-9587.
8. Eastoe, J.; Gold, S.; Steytler, D. C., Surfactants for CO₂. *Langmuir* 2006, 22 (24), 9832-9842.
9. 4. Liu, Z. T.; Wu, J.; Liu, L.; Sun, C. A.; Song, L. P.; Gao, Z. W.; Dong, W. S.; Lu, J., Solubilities of AOT analogues surfactants in supercritical CO₂ and HFC-134a fluids. *J Chem Eng Data* 2006, 51 (5), 1761-1768.
10. 5. Tan, B.; Lee, J. Y.; Cooper, A. I., Ionic hydrocarbon surfactants for emulsification and dispersion polymerization in supercritical CO₂. *Macromolecules* 2006, 39 (22), 7471-7473.
11. Jessop, P. G., Leitner W., *Chemical synthesis using supercritical fluids*. Wiley-VCH: New

York, 1999; p 4~5.

12. 8. Raveendran, P.; Ikushima, Y.; Wallen, S. L., Polar attributes of supercritical carbon dioxide. *Accounts Chem Res* 2005, 38 (6), 478-485.
13. 9. Sato, H.; Matubayasi, N.; Nakahara, M.; Hirata, F., Which carbon oxide is more soluble? Ab initio study on carbon monoxide and dioxide in aqueous solution. *Chemical Physics Letters* 2000, 323 (3-4), 257-262.
14. 10. Kazarian, S.; Vincent, M.; Bright, F.; Liotta, C.; Eckert, C., Specific intermolecular interaction of carbon dioxide with polymers. *J Am Chem Soc* 1996, 118 (7), 1729-1736.
15. 11. Raveendran, P.; Wallen, S., Exploring CO₂-philicity: Effects of stepwise fluorination. *The journal of physical chemistry. B* 2003, 107 (6), 1473-1477.
16. Bruce J. Mincher, Chien M. Wai, Robert V. Fox¹, Donna L. Baek, Clive Yen, Mary E. Case, The separation of lanthanides and actinides in supercritical fluid carbon dioxide, *J Radioanal Nucl Chem*, 2015.
17. Anne F. Farawila, Matthew J. O'Hara, Harry Z. Taylor, Chien M. Wai, Yu-Jung Liao, Selective Extraction of Uranium using Supercritical Carbon Dioxide, PNNL-21590, 2012
18. Koegler, SS, Development of a unique process for recovery of uranium from incinerator ash. In: Wai CM, Mincher BJ, *Nuclear energy and the environment*, 2010 ACS Symposium Series 1046:65–78.
19. Chien M. Wai and Sydney S. Koegler, Method and system for recovering metal from metal-containing materials, US Patent 7686865, 2006.
20. Kenneth L Nash and Gregg J Lumetta, *Advanced Separation Techniques for Nuclear Fuel Reprocessing and Radioactive Waste Treatment*, Elsevier, 2011.
21. Thomas Smith and Judy Thomas, Radioactive waste not wasted with new green chemistry technology, *Radwaste Solutions*, 2008, 32-35.
22. *Technology Roadmap (Nuclear Energy)*, NEA, 2015 edition.
23. 網站資料：<http://uraniumfromseawater.engr.utexas.edu/>
24. B. F. Parker, Z. Zhang, L. Rao, J. Arnold, An overview and recent progress in the

- chemistry, Dalton Trans., 2018, 47, 639.
25. Gary A. Gill et. al., The Uranium from Seawater Program at the Pacific Northwest National Laboratory: Overview of Marine Testing, Adsorbent Characterization, Adsorbent Durability, Adsorbent Toxicity, and Deployment Studies, Ind. Eng. Chem. Res. 2016, 55, 4264 –4277.
 26. Horng-Bin Pan, Weisheng Liao, Chien M. Wai, Yatsandra Oyola, Christopher J. Janke, Guoxin Tian, and Linfeng Rao, Carbonate– H₂O₂ leaching for sequestering uranium from seawater, Dalton Trans., 2014, 43, 10713.
 27. 魏建謨教授研究團隊提供之實習訓練過程及資料
 28. 實習參觀過程及西屋公司網站：<http://www.westinghousenuclear.com/>

六、附 錄

附件 1. 美國愛達荷大學之實習訪問邀請函

University of Idaho
College of Science

Department of Chemistry

P.O. Box 442343
Moscow, Idaho 83844-2343

Phone: 208-885-6552

Fax: 208-885-6173

April 25, 2018

Dr. Hsien-Te Hsieh
Chemical Engineer Division
Institute of Nuclear Energy Research
Atomic Energy Council
1000 Wenhua Rd. Jiaan Village, Longtan District
Taoyuan City 32546, Taiwan (ROC)

Dear Dr. Hsieh:

I would like to invite you to visit my laboratory at the University of Idaho in the period May 1 to July 31, 2018. During your visit, I will show you the polymer fiber adsorbents we are developing for removing metals from water. We can discuss potential applications of these fiber adsorbents for remediation of environmental metal pollution problems. I believe your visit would benefit both of us and may lead to future research collaborations between us in this area. Thank you for your interest in my research and hope that you would accept this invitation.

Sincerely,



Chien M. Wai
Research Professor

To enrich education through diversity the University of Idaho is an equal opportunity/affirmative action employer

University of Idaho
College of Science

Department of Chemistry

P.O. Box 442343
Moscow, Idaho 83844-2343

Phone: 208-885-6552

Fax: 208-885-6173

American Institute in Taiwan
No. 7, lane 134, Xin Yi Road, Sec. 3
Taipei, Taiwan
Republic of China

March 13, 2018

To Whom It May Concern:

1. Based on my understanding, Dr. Hsien-Te Hsieh's proposed visit to my lab at the University of Idaho is to gain some experience at an U.S. university and to learn something about removing metals from water using polymer fiber adsorbents.

2. The funding source for Dr. Hsieh's visit is from his company or from himself, not from the University of Idaho.

3. Dr. Hsieh will have no access to any export-controlled technology during his visit.



4. Dr. Hsieh will not participate or have access to any U.S. government project during his visit at the University of Idaho.

Please contact me if you need further information at 208-301-4608 or by e-mail at cwai@uidaho.edu.

Sincerely,



Chien M. Wai
Research Professor



PNNL Home | About | Research | Publications | Jobs | News | Search PNNL

Contacts

News Center

News Center

- News Center Home
- Secretary of Energy Perry Visit

Latest News

- 50th Anniversary Features
- Director's Column
- Social Media Directory
- PNNL Leadership
- Our Experts
- Subscribe to Email News Service
- RSS News Feed
- Contacts for Reporters

Multimedia

- Photos
- PNNL B-Roll
- PNNL Videos
- PNNL's YouTube Channel

Additional Resources

- Newsletters
- Science Highlights
- Publications
- EurekaAlert! National Lab News
- Battelle News
- PNNL Speakers Bureau

Seawater yields first grams of yellowcake

Yarn-like material collects largest amount of uranium to date

News Release

June 13, 2018 [SHARE](#) [Facebook](#) [Twitter](#) [LinkedIn](#)

Susan Bauer, PNNL, (509) 372-6083

SEQUIM, Wash. — For the first time, researchers at Pacific Northwest National Laboratory and LCW Supercritical Technologies have created five grams of yellowcake — a powdered form of uranium used to produce fuel for nuclear power production — using acrylic fibers to extract it from seawater.


"This is a significant milestone," said Gary Gill, a researcher at PNNL, a Department of Energy national laboratory, and the only one with a marine research facility, located in Sequim, Wash. "It indicates that this approach can eventually provide commercially attractive nuclear fuel derived from the oceans — the largest source of uranium on earth."

That's where LCW, a Moscow, Idaho clean energy company comes in. LCW with early support from PNNL through DOE's Office of Nuclear Energy, developed an acrylic fiber which attracts and holds on to dissolved uranium naturally present in ocean water.

"We have chemically modified regular, inexpensive yarn, to convert it into an adsorbent which is selective for uranium, efficient and reusable," said Chien Wai, president of LCW Supercritical Technologies. "PNNL's capabilities in evaluating and testing the material, have been invaluable in moving this technology forward."

Wai is a former University of Idaho professor who, along with colleague Horng-Bin Pan, was involved in earlier DOE-funded research to develop materials in order to increase domestic availability of uranium, which is mostly imported into the U.S. currently.

Wai founded LCW and, with funding from the [Small Business Innovation Research](#) program, worked out a new approach to adsorb the uranium onto a molecule or ligand that is chemically bound to the acrylic fiber. The result is a wavy looking polymer adsorbent that can be deployed in a marine environment, is durable and reusable.



[Download Original Image](#)

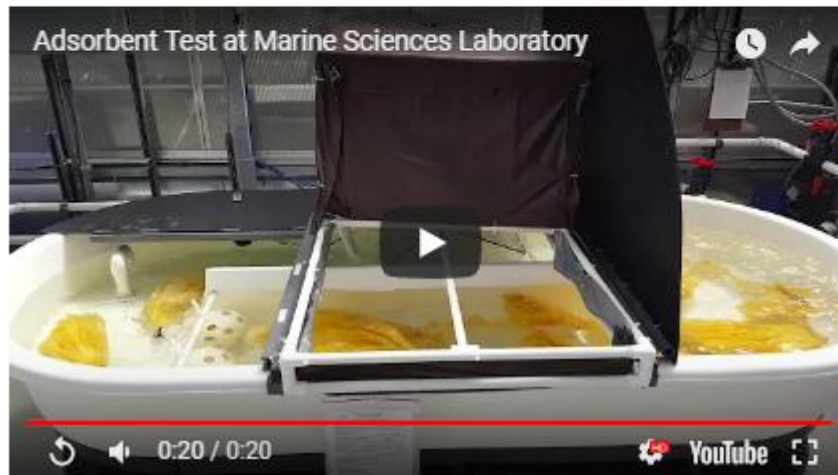
This first gram of yellowcake was produced from uranium captured from seawater with modified yarn. Chien Wai and colleagues at LCW Supercritical Technologies produced the yellowcake, a powdered form of uranium used to produce fuel for nuclear power production.
Credit: LCW Supercritical Technologies

← 1 of 3 →


附件 3 魏建謨教授研究團隊之吸附纖維成果於 PNNL 之新聞報導(續)

The adsorbent material is inexpensive, according to Wai. In fact, he said, even waste yarn can be used to create the polymer fiber. The adsorbent properties of the material are reversible, and the captured uranium is easily released to be processed into yellowcake. An analysis of the technology suggests that it could be competitive with the cost of uranium produced through land-based mining.

PNNL researchers have conducted three separate tests of the adsorbent's performance to date by exposing it to large volumes of seawater from Sequim Bay next to its Marine Sciences Laboratory. The water was pumped into a tank about the size of a large hot tub.



"For each test, we put about two pounds of the fiber into the tank for about one month and pumped the seawater through quickly, to mimic conditions in the open ocean" said Gill. "LCW then extracted the uranium from the adsorbent and, from these first three tests, we got about five grams — about what a nickel weighs. It might not sound like much, but it can really add up."

Gill notes that seawater contains about three parts per billion of uranium. It's estimated that there is at least four billion tons of uranium in seawater, which is about 500 times the amount of uranium known to exist in land-based ores , which must be mined.

Mining of underground uranium has environmental challenges not encountered with extracting it from the oceans. And Wai says the fibers, which have affinity for more heavy metals than just uranium, can likely be used one day to clean up toxic waterways themselves. He says the fibers have potential to extract vanadium, an expensive metal used in large scale batteries, from the oceans instead of mining it from the ground.

For now, based on the successful scaled-up testing in Sequim and significant production of yellowcake, LCW is applying for further SBIR funding for a uranium extraction field demonstration, to be led by PNNL, in the Gulf of Mexico, where the water is much warmer. The material performs much better in warmer water and extraction rates in the Gulf are expected to be three to five times higher, therefore making it more economical to obtain uranium from seawater.

The adsorbent technology is in the process of being licensed to LCW.

 Tags: [Energy](#), [Environment](#), [Nuclear Power](#), [Marine Research](#)