

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2022-118491
(P2022-118491A)

(43)公開日

令和4年8月15日(2022. 8. 15)

| (51)Int. Cl. | F I | テーマコード (参考) |
|---------------------------------|----------------------|-------------|
| <i>G 2 1 F</i> 9/28 (2006. 01) | G 2 1 F 9/28 5 2 1 D | 3 B 1 1 6 |
| <i>B 0 8 B</i> 3/12 (2006. 01) | G 2 1 F 9/28 5 6 1 B | 3 B 2 0 1 |
| <i>B 0 8 B</i> 9/032 (2006. 01) | B 0 8 B 3/12 B | |
| | B 0 8 B 9/032 3 2 8 | |

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願2021-15059(P2021-15059)
(22)出願日 令和3年2月2日(2021. 2. 2)

(71)出願人 504174135
国立大学法人九州工業大学
福岡県北九州市戸畑区仙水町1番1号
(71)出願人 505374783
国立研究開発法人日本原子力研究開発機構
茨城県那珂郡東海村大字舟石川765番地
1
(71)出願人 000213297
中部電力株式会社
愛知県名古屋市中区東新町1番地
(74)代理人 100090697
弁理士 中前 富士男
(74)代理人 100176142
弁理士 清井 洋平

最終頁に続く

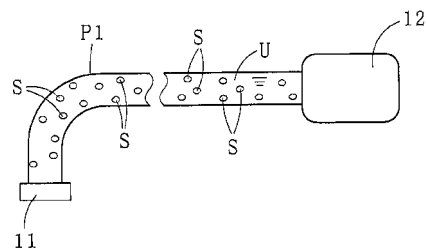
(54)【発明の名称】化合物膜の剥離除去方法

(57)【要約】

【課題】化合物膜を溶解させずに、微細な部位の化合物膜を安定的に除去可能な化合物膜の剥離除去方法を提供する。

【解決手段】材料P 1 表面上の化合物膜を剥離して除去する化合物膜の剥離除去方法において、材料P 1 表面にナノバブル液Uを接触させた状態で、ナノバブル液Uに超音波を照射して、化合物膜を除去する。これにより、化合物膜を溶解する試薬を利用することなく、材料P 1 表面からの化合物膜の安定的な除去が可能である。また、ナノバブル液Uは材料P 1 の細かな部位にも進入することから、微細な部位の化合物膜を確実に除去することができる。

【選択図】図 1



<1>

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

材料表面上の化合物膜を剥離して除去する化合物膜の剥離除去方法において、前記材料表面にナノバブル液を接触させた状態で、該ナノバブル液に超音波を照射して、前記化合物膜を除去することを特徴とする化合物膜の剥離除去方法。

【請求項 2】

請求項 1 記載の化合物膜の剥離除去方法において、前記超音波の周波数は 1 MHz 以上であることを特徴とする化合物膜の剥離除去方法。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 記載の化合物膜の剥離除去方法において、前記ナノバブル液は、1 mL あたり 1 億個以上のナノバブルを含むことを特徴とする化合物膜の剥離除去方法。

10

【請求項 4】

請求項 3 記載の化合物膜の剥離除去方法において、前記ナノバブル液は、1 mL あたり 10 億個以上のナノバブルを含むことを特徴とする化合物膜の剥離除去方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、材料表面上の化合物膜を剥離して除去する化合物膜の剥離除去方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

原子炉の一次冷却系ステンレス管等の部材は、放射性コバルト等の放射性化合物膜が形成されていることから、廃炉措置時の放射性廃棄物となる。そのため、該当の部材から放射性化合物膜を除去することが求められる。従来、放射性化合物膜の除去には、サンドブラスト等の研磨剤を用いる物理的方法や、酸による溶解等の化学的方法が採用される（特許文献 1 参照）。

20

【先行技術文献】**【特許文献】****【0003】**

【特許文献 1】特開平 09 - 101397 号公報

【発明の概要】

30

【発明が解決しようとする課題】**【0004】**

しかしながら、サンドブラストは、放射性化合物が砂と混ざり合うため、減容できない無機系廃棄物が増加するという問題や、ステンレス管の継ぎ目や熱交換部等の微細な部位に付着した被膜を安定的に除去できないという問題があった。また、化学的方法では、反応性の試薬が投入されるため、試薬を含んだ廃液等が発生するという問題、及び、洗浄対象の部材を溶解させる可能性があるという問題があった。

【0005】

ここで、微細な部位に付着した被膜を安定的に除去できないという問題、及び、洗浄対象の部材を溶解させる可能性があるという問題は、放射性化合物膜に固有のものではなく、化合物膜全般に共通する問題である。

40

本発明は、かかる事情に鑑みてなされたもので、化合物膜を溶解させずに、微細な部位の化合物膜を安定的に除去可能な化合物膜の剥離除去方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】**【0006】**

前記目的に沿う本発明に係る化合物膜の剥離除去方法は、材料表面上の化合物膜を剥離して除去する化合物膜の剥離除去方法において、前記材料表面にナノバブル液を接触させた状態で、該ナノバブル液に超音波を照射して、前記化合物膜を除去する。

【発明の効果】**【0007】**

50

本発明に係る化合物膜の剥離除去方法は、材料表面にナノバブル液を接触させた状態で、ナノバブル液に超音波を照射して、化合物膜を除去するので、化合物膜を溶解させずに、微細な部位の化合物膜を安定的に除去可能である。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】本発明の一実施の形態に係る化合物膜の剥離除去方法の説明図である。

【図2】変形例に係る化合物膜の剥離除去方法の説明図である。

【図3】(A)、(B)はそれぞれ、白色干渉計による試料表面の計測結果である。

【図4】(A)、(B)はそれぞれ、白色干渉計による試料表面の計測結果である。

【図5】エネルギー分散型X線分析による試料表面の計測結果である。

10

【図6】洗浄前後の試料に対するXANES分析結果である。

【図7】洗浄前後の試料に対するEXAFS分析結果である。

【発明を実施するための形態】

【0009】

続いて、添付した図面を参照しつつ、本発明を具体化した実施の形態につき説明し、本発明の理解に供する。

図1、図2に示すように、本発明の一実施の形態に係る化合物膜の剥離除去方法は、材料表面上の化合物膜を剥離して除去する化合物膜の剥離除去方法であって、材料表面にナノバブル液Uを接触させた状態で、ナノバブル液Uに超音波を照射して、化合物膜を除去するものである。本実施の形態では、化合物膜が放射性化合物膜である。

20

【0010】

図1に示すように、放射性化合物膜の剥離及び除去を行う洗浄対象物(材料)が、放射性化合物膜が内壁に形成された金属製(例えば、ステンレス製)の管P1の場合、まず、管P1の一端を栓11で閉じた状態で、管P1の他端からナノバブル液Uを入れて、管P1内をナノバブル液Uで満たす(即ち、洗浄対象物の放射性化合物膜が付着した箇所)にナノバブル液Uが接触した状態にする)。その後、管P1の他端から超音波発生装置12を用いて、管P1内のナノバブル液Uに超音波を照射する。

【0011】

これにより、ナノバブル液U中のナノバブルS(本実施の形態では、表面に電荷を帯びている)が振動して、管P1の内壁から放射性化合物膜を剥離し除去する。従って、本実施の形態では、放射性化合物膜を溶解させる試薬を用いることなく放射性化合物膜を管P1の内壁から取り除くので、放射性化合物膜を溶解する試薬や溶解した放射性化合物膜を含む廃液を生じさせないという利点がある。更に、ナノバブル液Uは、サンドブラストで用いられる砂等に比べて、細い管内や管の繋ぎ目に安定的に進入するので、微細な部位に形成された放射性化合物膜を確実に除去可能である。

30

【0012】

管P1の内壁から除去された放射性化合物は、管P1からナノバブル液Uを排水することで、ナノバブル液Uと共に管P1外に排出される。管P1外に排水されたナノバブル液Uは、ナノバブル液Uを濾過することによって、ナノバブル液U内に含まれた放射性化合物がフィルタで回収される。そのため、濾過処理によって、ナノバブル液Uを放射性化合物の除去に使用可能な液体として容易に再生することができる。よって、サンドブラストによる放射性化合物膜の除去で発生する無機系廃棄物の増加を招かない点で好適である。

40

【0013】

また、洗浄対象物(材料)が、図2に示すように、様々な形状の部材P2である場合、ナノバブル液Uで満たしたプール13内に部材P2を浸漬させて、部材P2の放射性化合物膜が付着した箇所(材料表面)にナノバブル液Uが接触した状態にする。そして、超音波発生装置12によりナノバブル液Uに超音波を照射して、ナノバブル液U中のナノバブルSを振動させ、部材P2の表面に付着した放射性化合物膜を剥離して除去する。除去された放射性化合物は、プール13内のナノバブル液Uをプール13外に排水することにより、洗浄対象物が設けられている系の外に出される。この場合も、排水されたナノバブル液

50

Uを濾過することによりナノバブル液Uを再生させることができる。

【0014】

ここで、ナノバブル液Uに照射する超音波の周波数は1MHz以上が好ましい。これは、数十kHzの超音波で、放射性化合物膜の剥離効果が乏しいこと、及び、1MHz以上の超音波で、放射性化合物膜の剥離効果が顕著となったことを検証したためである。超音波の周波数がナノバブル液U中のナノバブルSの振動に影響を与えて、放射性化合物膜の剥離効果に差異を生じさせるものと考えられる。

【0015】

また、放射性化合物膜の剥離及び除去を効果的に行うという観点では、ナノバブル液Uが1mLあたり1億個以上のナノバブルSを含むのが好ましく、10億個以上のナノバブルSを含むのがより好ましいことを確認した。1mLあたり1億個以上のナノバブルSを含むナノバブル液Uは、例えば、液体及び気体をせん断して混合することにより生成可能である。

【0016】

ナノバブルSは、窒素、酸素、炭酸、アルゴン及び空気のいずれか一の気体又はそれらの群から選択した2つ以上の気体の混合物であるのが好ましい。本実施の形態では、ナノバブル液U中においてナノバブルSは安定して残留する(存在し続ける)。なお、液中においてバブルが安定的に残留するという観点において、ナノバブルSがマイクロバブルに比べ優れていることは実験的検証により確認した。

【実施例】

【0017】

次に、本発明の作用効果を確認するために行った実験について説明する。

以下に記す第1、第2、第3の実験で使用した試料は、 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ の50mmol/L溶液を表面に滴下して乾燥したステンレス片を、窒素ガス雰囲気下で活性炭を用いて焼成したものであった。試料表面にはCo酸化膜が付着していた。以下、単に「試料」と記すものは、当該試料を意味する。

【0018】

<第1の実験>

以下の試料の表面を白色干渉計により計測した。

1) 洗浄前の試料

2) 容器に入れた精製水(バブルなし)内に試料を浸漬した状態で超音波(周波数は1.6MHz、以下も同様)を60分間照射した後の試料

3) 容器に入れたナノバブル液(精製水中に N_2 バブルが1mLあたり10億個以上の密度で含まれたもの、以下同様)内に試料を浸漬した状態で超音波を60分間照射した後の試料

4) 容器に入れたナノバブル液内に試料を浸漬した状態で超音波を120分間照射した後の試料

【0019】

上記1)~4)の試料の計測結果を図3(A)、(B)、図4(A)、(B)にそれぞれ示す。

図3(A)に示す計測結果より、洗浄前の試料の表面には、Co酸化膜がびっしりと付着しているのが確認された。

これに対し、図3(B)に示す精製水による60分間の洗浄後の試料の表面、及び、図4(A)に示すナノバブル水による60分間の洗浄後の試料の表面は、共にCo酸化膜が減少していたが、図4(A)の計測結果は、図3(B)の計測結果に比べて、Co酸化膜の減少が顕著であった。

【0020】

よって、ナノバブル液を用いた場合、精製水を用いた場合に比べて、Co酸化膜の剥離及び除去を安定的に行えることが確認できた。

また、図4(A)の計測結果及び図4(B)の計測結果(即ち、ナノバブル液による洗浄

10

20

30

40

50

を120分間行った後の試料表面の計測結果)から、120分の洗浄によって、60分間の洗浄よりも、Co酸化膜の剥離及び除去をより安定的に行えることが確認できた。

【0021】

<第2の実験>

試料の洗浄時間と、試料表面のCo酸化膜の減少との関係を、エネルギー分散型X線分析(EDX)による試料表面のCoの計測により観測した。試料を約10分間洗浄した後、試料を容器から取り出し、エネルギー分散型X線分析を行って、試料を容器内に戻し約10分間の洗浄を再び行うという手順を繰り返した。

Coの実験結果を、図5に示す。なお、図5において、時間軸は洗浄の合計時間を意味する。

【0022】

実験結果より、ナノバブル液を用いた洗浄は、バブルを含まない精製水の洗浄に比べて、試料表面のCo酸化膜の除去が促進することが確認された。また、ナノバブル液を用いた洗浄について、試料表面のCo酸化膜が洗浄時間40分付近まで急激に除去されたこと、並びに、洗浄時間が120分時点でも、Co酸化膜の除去が継続することが分かった。

【0023】

<第3の実験>

試料表面に形成されたCo酸化膜の化学形態を調査すべく、試料、CoO(OH)の標準試料及びCoOの標準試料のそれぞれに対し、Co-k吸収端XAFS測定を行った。測定結果は、図6に示す通りとなった。なお、図6において、「未処理」は洗浄前の試料を意味し、「UFB+超音波60min」は、第1の実験で用いたナノバブル液と同じナノバブル液を用いて超音波照射により、試料の洗浄を60分間行った後の試料を意味する。UFB(ウルトラファインバブル)はナノオーダーのバブルを指す。図6の横軸はCo-k吸収端XANESスペクトルである。

この測定結果より、試料表面に形成されたCo酸化膜は、2価コバルト及び3価コバルトの混合状態であったと考えられた。更に、試料の洗浄によるCo酸化膜の価数の変化はほとんどないことが確認できた。

【0024】

また、洗浄前の試料、及び、ナノバブル液を用いた超音波照射による洗浄を60分間行った試料について、EXAFS分析を行った結果は、図7に示すようになった。

この分析結果より、洗浄後の試料表面に残留しているCoの化学形態は、洗浄前の試料に形成されていたCo酸化膜と同様であり、洗浄による試料表面のCoに対する化学的な影響は無かったことが確認できた。

【0025】

以上、本発明の実施の形態を説明したが、本発明は、上記した形態に限定されるものでなく、要旨を逸脱しない条件の変更等は全て本発明の適用範囲である。

例えば、超音波の周波数は1MHz未満であってもよい。

また、1mLあたり1億個未満のナノバブルを含むナノバブル液を採用することも可能である。

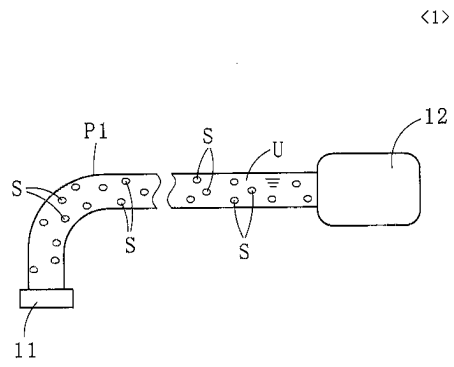
そして、化合物膜は放射性のものに限定されず、非放射性のものであってもよい。

【符号の説明】

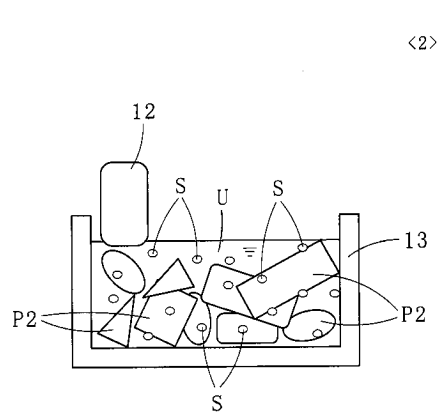
【0026】

11：栓、12：超音波発生装置、13：プール、P1：管、P2：部材、S：ナノバブル、U：ナノバブル液

【図1】



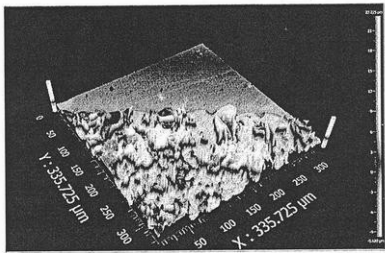
【図2】



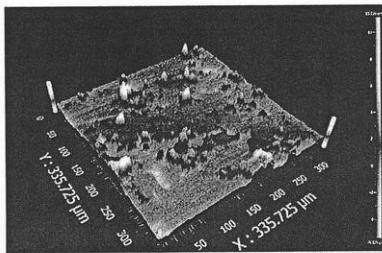
【図3】

<3>

(A)



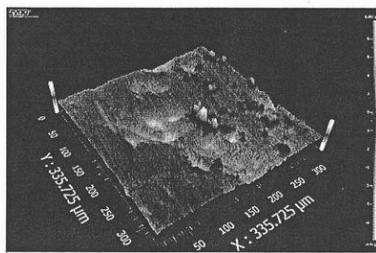
(B)



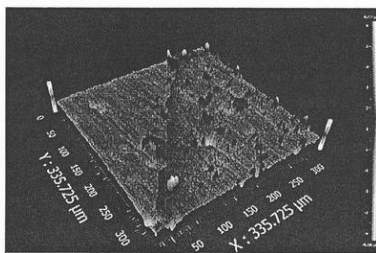
【図4】

<4>

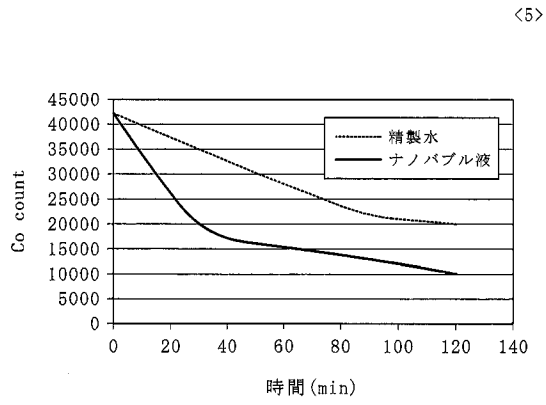
(A)



(B)

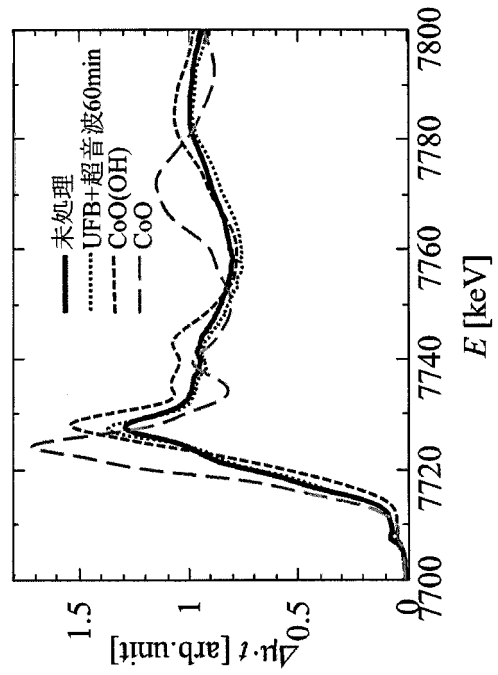


【 図 5 】



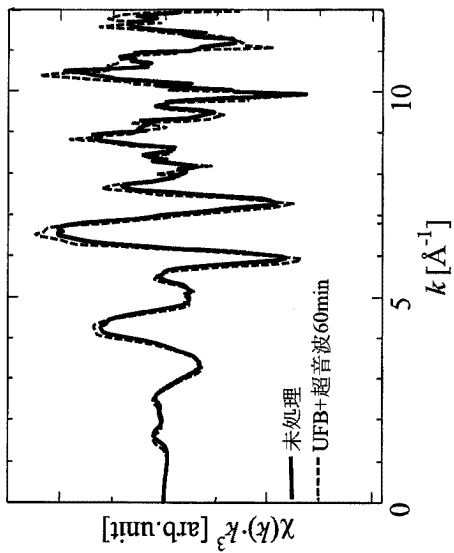
<5>

【 図 6 】



<6>

【 図 7 】



<7>

フロントページの続き

(74)代理人 100127155

来田 義弘

(72)発明者 森口 哲次

福岡県北九州市戸畑区仙水町 1 - 1 国立大学法人九州工業大学内

(72)発明者 佐々木 美咲

福岡県北九州市戸畑区仙水町 1 - 1 国立大学法人九州工業大学内

(72)発明者 渡部 創

茨城県那珂郡東海村大字舟石川 7 6 5 番地 1 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構内

(72)発明者 中原 将海

茨城県那珂郡東海村大字舟石川 7 6 5 番地 1 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構内

(72)発明者 木村 修也

茨城県那珂郡東海村大字舟石川 7 6 5 番地 1 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構内

(72)発明者 稲垣 博光

愛知県名古屋市中区東新町 1 番地 中部電力株式会社内

(72)発明者 池堂 和仁

愛知県名古屋市中区東新町 1 番地 中部電力株式会社内

F ターム(参考) 3B116 AA12 AA48 BB02 BB83 BB88 CD41

3B201 AA12 AA48 BB02 BB83 BB88 BB93 CD41