

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6599190号
(P6599190)

(45) 発行日 令和1年10月30日(2019. 10. 30)

(24) 登録日 令和1年10月11日(2019. 10. 11)

(51) Int. Cl.	F I
C O 2 F 11/00 (2006. 01)	C O 2 F 11/00 Z A B J
B O 3 C 1/14 (2006. 01)	B O 3 C 1/14
B O 3 B 5/00 (2006. 01)	B O 3 B 5/00 Z
B O 3 C 1/00 (2006. 01)	B O 3 C 1/00 B
C O 2 F 11/12 (2019. 01)	C O 2 F 11/12

請求項の数 5 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2015-191310 (P2015-191310)
 (22) 出願日 平成27年9月29日 (2015. 9. 29)
 (65) 公開番号 特開2017-64605 (P2017-64605A)
 (43) 公開日 平成29年4月6日 (2017. 4. 6)
 審査請求日 平成30年9月12日 (2018. 9. 12)

特許法第30条第2項適用 公益社団法人土木学会、平成27年度土木学会全国大会 in 岡山 土木学会認定CPDプログラム (平成27年8月1日) 第127-130頁に発表

(73) 特許権者 000166432
 戸田建設株式会社
 東京都中央区京橋1丁目7番1号
 (74) 代理人 100104927
 弁理士 和泉 久志
 (72) 発明者 小林 修
 東京都中央区京橋1丁目7番1号 戸田建設株式会社内
 (72) 発明者 中山 卓人
 東京都中央区京橋1丁目7番1号 戸田建設株式会社内
 (72) 発明者 市川 政美
 東京都中央区京橋1丁目7番1号 戸田建設株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シールド工事における重金属汚泥水の処理方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

シールド工事で発生した余剰泥水を濃縮デカンタにより比重 $1.4 \pm 5\%$ の濃縮泥水に調整する泥水濃縮工程と、

前記濃縮泥水中の土砂重量に対して重金属を吸着するための鉄粉を1～5重量%の割合で混入し、10～60分の攪拌を行い、前記鉄粉に重金属を吸着させる鉄粉混入攪拌工程と、

前記鉄粉を混入した濃縮泥水を磁気選別機に送り、鉄粉が混入していない浄化土と、鉄粉が混入した汚染土とに分級する分級工程とを備えることを特徴とするシールド工事における重金属汚泥水の処理方法。

【請求項2】

前記分級工程において、前記磁気選別機に対する濃縮泥水の送泥量を決定するに当たり、

実機よりも小能力の実験用磁気選別機を用いた室内実験において、対象となる重金属含有汚泥水を比重 $1.4 \pm 5\%$ の濃縮泥水に調整した濃縮泥水を用い、この濃縮泥水を前記実験用磁気選別機に送り、鉄粉が混入していない浄化土と、鉄粉が混入した汚染土とに分級する作業を行い、送泥量と浄化土の割合との関係を示す相関図を得て、送泥量の最適範囲を決定し、

実施工において、前記送泥量の最適範囲を実機サイズにスケールアップするために下式(1)に示すスケールアップ係数 α を乗じた送泥量によって前記磁気選別機の運転を行う請

求項 1 記載のシールド工事における重金属汚泥水の処理方法。

【数 1】

$$\alpha = \beta_1 \times \beta_2 \times \beta_3 \times \beta_4 \quad \cdots \cdots (1)$$

ここで、 β_1 ：ドラム幅の増加率

β_2 ：浄化土が流れる流路の高さ寸法の増加率

β_3 ：ドラム直径の増加率

β_4 ：ドラム回転速度の増加率

10

【請求項 3】

前記鉄粉は、鉄分 90% 以上、かさ密度 3.0 (g/cm³)、平均粒径 100 μm の物性値のものを用いる請求項 1、2 いずれかに記載のシールド工事における重金属汚泥水の処理方法。

【請求項 4】

泥水式又は泥水加圧式のシールド機から送られてくる泥水を振動脱水篩によって粒径 0.075mm を境に礫・砂分とシルト・粘土分とに分級するとともに、前記シルト・粘土分を調整槽に送給し、この調整槽に貯留された泥水を再び前記シールド機に送る一次処理循環ラインと、前記濃縮デカンタで発生した低比重泥水を前記調整槽に送り比重調整のための希釈水として使用する二次処理循環ラインとを備える請求項 1～3 いずれかに記載のシールド工事における重金属汚泥水の処理方法。

20

【請求項 5】

前記振動脱水篩の前段に前処理機として、シールド機からの泥水を細かく解砕する泥水解砕装置を備える請求項 4 記載のシールド工事における重金属汚泥水の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、シールド工事で発生した重金属を含む掘削土砂（余剰泥水）の処理に係り、分級工程において重金属が混入していない浄化土の割合を可及的に高めたシールド工事における重金属汚泥水の処理方法に関する。

30

【背景技術】

【0002】

現在、首都圏では鉄道や道路整備を目的としたシールド工事での大深度・大断面施工が増加している。地質的にみると大深度となる地下 40m 以深では上総層群が多く堆積しており、この上総層群の固結シルト層からは環境基準値を超える砒素をはじめとする自然由来の重金属の溶出が確認されている。大断面シールド工事では、大量の掘削土砂（汚泥）が発生する。この土砂が重金属が混入した汚染土である場合、この土砂は管理型処分場で処分する必要があるが、その受け入れ量は限られているうえに、処理コストも甚大なものとなる。

【0003】

40

そこで、重金属が混入した汚染土の量を低減するために、汚染土を基地内で重金属が混入した汚染土と重金属が混入されていない浄化土とに分級処理する試みが研究・開発されている。

【0004】

例えば、下記特許文献 1 では、重金属で汚染された土壌を浄化する方法であって、重金属で汚染された土壌に対し、水と鉄粉と重金属の移動を促す薬剤を加えて攪拌し、土壌中の重金属を鉄粉に担持させる第 1 工程と、次いで第 1 工程で重金属を担持した鉄粉を土壌から分離する第 2 工程からなる土壌の浄化方法が開示されている。

【0005】

下記特許文献 2 では、重金属を含有する汚染水から前記重金属を除去する重金属汚染水

50

の処理方法であって、前記重金属を含有する汚染水に鉄を含有する鉄含有粒子を混合して、前記鉄含有粒子に前記重金属を付着させる混合工程と、前記混合工程において前記汚染水に混合された前記鉄含有粒子を前記汚染水から磁気により分離して回収する磁気分離工程と、前記磁気分離工程において回収された前記鉄含有粒子を、再度汚染水に混合するために返送する返送工程とを含む重金属汚染水の処理方法が開示されている。

【 0 0 0 6 】

更に下記特許文献 3 では、掘削工事で生じた重金属を含む掘削土に重金属吸着用の鉄粉を添加する鉄粉添加工程と、重金属を吸着した前記鉄粉を含んだ掘削土を遠心分離機に供給し、当該遠心分離機によって、前記掘削土から重金属を吸着した前記鉄粉を分離する鉄粉分離工程とを含む汚染土壌浄化方法が開示されている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【 0 0 0 7 】

【特許文献 1】特開 2 0 0 0 - 5 1 8 3 5 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 1 1 - 5 6 4 8 3 号公報

【特許文献 3】特開 2 0 1 4 - 1 8 8 4 0 8 号公報

【非特許文献】

【 0 0 0 8 】

【非特許文献 1】三浦俊彦、外 5 名、“鉄粉を利用した砒素汚染土壌の洗浄無害化技術”、2013年、大林組技術研究所報、No.77

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 9 】

前記特許文献 1 ～ 3 による重金属の除去方法は、いずれも汚染土中に鉄粉を混入し、この鉄粉に重金属を吸着させた後、この鉄粉を分離・回収するものである。この処理方法による汚泥中に混入している重金属の回収率は、鉄粉の回収率に依存することになるが、前記特許文献 2 において磁気分離装置の場合は、鉄粉の回収率はほぼ 1 0 0 % 近いことが記載されているとともに（段落[0030]参照）、既往の文献（非特許文献 1）によっても、浄化土の重金属混入量は環境基準値をかなり下回る量まで低減できることが確認されている。

30

【 0 0 1 0 】

しかしながら、鉄粉の回収に伴ってある程度の量の泥水も一緒に回収されることになり、この鉄粉が混入した泥水は管理型処分場で処分することになる。シールド工事で発生する重金属を含む掘削土砂（汚泥）は大量であり、重金属が混入していない浄化土の割合を可及的に高めるようにすれば、必然的に前記鉄粉の回収に伴って回収される泥水の量を最小限にでき、その分管理型処分場での処分コストを低減できることになる。

【 0 0 1 1 】

そこで本発明の主たる課題は、シールド工事で発生した重金属を含む掘削土砂（余剰汚泥）の処理に関して、鉄粉が混入された濃縮泥水を鉄粉が混入していない浄化土と、鉄粉が混入した汚染土とに分級する分級工程において、重金属が混入していない浄化土の割合を可及的に高めるようにした重金属汚泥水の処理方法を提供することにある。

40

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 2 】

上記課題を解決するために請求項 1 に係る本発明として、シールド工事で発生した余剰泥水を濃縮デカンタにより比重 1 . 4 ± 5 % の濃縮泥水に調整する泥水濃縮工程と、

前記濃縮泥水中の土砂重量に対して重金属を吸着するための鉄粉を 1 ～ 5 重量 % の割合で混入し、1 0 ～ 6 0 分の攪拌を行い、前記鉄粉に重金属を吸着させる鉄粉混入攪拌工程と、

前記鉄粉を混入した濃縮泥水を磁気選別機に送り、鉄粉が混入していない浄化土と、鉄粉が混入した汚染土とに分級する分級工程とを備えることを特徴とするシールド工事にお

50

ける重金属汚泥水の処理方法が提供される。

【 0 0 1 3 】

上記請求項 1 記載の発明では、先ず泥水式又は泥水加圧式などのシールド工事で発生した余剰泥水を濃縮デカンタにより比重 $1.4 \pm 5\%$ の濃縮泥水に調整する泥水濃縮工程を備える。通常、泥水式又は泥水加圧式などのシールド機に供給される泥水の比重は概ね $1.15 \sim 1.25$ 、平均的には比重 1.2 程度に調整されている。この比重 1.2 の余剰泥水を比重 $1.4 \pm 5\%$ まで濃縮することにより、処理する泥水量を約 $1/2$ に低減することが可能となる。また、後述する実験例で示すように、鉄粉を混入した比重 1.2 の泥水と比重 1.4 の泥水とについて磁気選別機による分級を行った結果、比重 1.4 の方が浄化土の割合が高くなるとの知見を得た。その結果、比重 1.2 の余剰泥水を比重 $1.4 \pm 5\%$ まで濃縮することにより、重金属が混入していない浄化土の割合を高めることが可能となる。

10

【 0 0 1 4 】

次に、本発明では濃縮泥水中の土砂重量に対して重金属を吸着するための鉄粉を $1 \sim 5$ 重量%の割合で混入し、 $10 \sim 60$ 分の攪拌を行い、前記鉄粉に重金属を吸着させる鉄粉混入攪拌工程を備える。後述の実験例で示すように、上記数値範囲で鉄粉の添加量と攪拌混合時間とを設定することにより、鉄粉の回収率 98% 以上を達成することができ、浄化土中に鉄粉が含有されないようにできる。

【 0 0 1 5 】

更に、本発明では鉄粉を混入した濃縮泥水を磁気選別機に送り、鉄粉が混入していない浄化土と、鉄粉が混入した汚染土とに分級する分級工程を備える。鉄粉の回収装置としては、遠心分離機と磁気選別機とが考えられるが、後述の実験例に示されるように、遠心分離機の場合は、遠心力の大きさによって多少のばらつきが生じるが、概ね浄化土の割合は $95 \sim 75\%$ に留まるのに対して、磁気選別機の場合は、浄化土の割合は $95 \sim 98\%$ とすることができ、磁気選別機を選択的に用いることによって浄化土の割合を高めることが可能となる。

20

【 0 0 1 6 】

以上のように、本発明では泥水式又は泥水加圧式などのシールド工事で発生した余剰泥水を濃縮デカンタにより比重 $1.4 \pm 5\%$ の濃縮泥水に調整する泥水濃縮工程と、鉄粉を混入した濃縮泥水を磁気選別機に送り、鉄粉が混入していない浄化土と、鉄粉が混入した汚染土とに分級する分級工程とにより重金属が混入していない浄化土の割合を可及的に高めることが可能となる。

30

【 0 0 1 7 】

請求項 2 に係る本発明として、前記分級工程において、前記磁気選別機に対する濃縮泥水の送泥量を決定するに当たり、

実機よりも小能力の実験用磁気選別機を用いた室内実験において、対象となる重金属含有汚泥水を比重 $1.4 \pm 5\%$ の濃縮泥水に調整した濃縮泥水を用い、この濃縮泥水を前記実験用磁気選別機に送り、鉄粉が混入していない浄化土と、鉄粉が混入した汚染土とに分級する作業を行い、送泥量と浄化土の割合との関係を示す相関図を得て、送泥量の最適範囲を決定し、

40

実施工において、前記送泥量の最適範囲を実機サイズにスケールアップするために下式 (1) に示すスケールアップ係数 α を乗じた送泥量によって前記磁気選別機の運転を行う請求項 1 記載のシールド工事における重金属汚泥水の処理方法が提供される。

【数 1】

$$\alpha = \beta_1 \times \beta_2 \times \beta_3 \times \beta_4 \dots\dots (1)$$

ここで、 β_1 ：ドラム幅の増加率

β_2 ：浄化土が流れる流路の高さ寸法の増加率

β_3 ：ドラム直径の増加率

β_4 ：ドラム回転速度の増加率

【0018】

10

上記請求項2記載の発明では、請求項1の発明に加え、磁気選別機による分級工程に際して、濃縮泥水の送泥量を最適範囲に設定することにより重金属が混入していない浄化土の割合を可及的に高めるようにしたものである。

【0019】

具体的には、実機よりも小能力の実験用磁気選別機を用いた室内実験において、対象となる重金属含有汚泥水を比重 $1.4 \pm 5\%$ の濃縮泥水に調整した濃縮泥水を用い、この濃縮泥水を前記実験用磁気選別機に送り、鉄粉が混入していない浄化土と、鉄粉が混入した汚染土とに分級する作業を行い、送泥量と浄化土の割合との関係を示す相関図を得て、送泥量の最適範囲を決定する。なお、前記相関図は、送泥量を種々変化させた実験を行い、上側に凸となる曲線又は折れ線（凸側は浄化土の割合が高い）の相関関係が得られる範囲とするのが望ましい。この相関図に基づき、所定の数値範囲幅で送泥量の最適範囲を設定する。次に、前記送泥量の最適範囲は実験用磁気選別機による結果であるため、実機サイズにスケールアップするために上式(1)に示すスケールアップ係数 α を乗じた送泥量によって前記磁気選別機の運転を行うようにする。これにより、重金属が混入していない浄化土の割合を可及的に高めることが可能となる。

20

【0020】

請求項3に係る本発明として、前記鉄粉は、鉄分90%以上、かさ密度 $3.0 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ 、平均粒径 $100 \mu\text{m}$ の物性値のものを用いる請求項1、2いずれかに記載のシールド工事における重金属汚泥水の処理方法が提供される。

【0021】

30

上記請求項3記載の発明は、使用する鉄粉の物性値を具体的に特定したものである。上記鉄粉は例えばJFEミネラル社から容易に入手が可能である。この鉄粉は、重金属の吸着性能に優れた特殊鉄粉であり、砒素の他に鉛、セレンなどの重金属も吸着可能である。

【0022】

請求項4に係る本発明として、泥水式又は泥水加圧式のシールド機から送られてくる泥水を振動脱水篩によって粒径 0.075mm を境に礫・砂分とシルト・粘土分とに分級するとともに、前記シルト・粘土分を調整槽に送給し、この調整槽に貯留された泥水を再び前記シールド機に送る一次処理循環ラインと、前記濃縮デカンタで発生した低比重泥水を前記調整槽に送り比重調整のための希釈水として使用する二次処理循環ラインとを備える請求項1～3いずれかに記載のシールド工事における重金属汚泥水の処理方法が提供される。

40

【0023】

上記請求項4記載の発明は、泥水式又は泥水加圧式のシールド機における泥水の循環システム及び比重調整システムを具体的に述べたものである。本発明における一次処理循環ラインはごく一般的な構成であるが、本発明ではシールド工事で発生した余剰泥水を濃縮デカンタにより比重 $1.4 \pm 5\%$ の濃縮泥水に調整する泥水濃縮工程を備えるため、前記濃縮デカンタで発生する低比重泥水を比重調整のための希釈水として使用する。

【0024】

請求項5に係る本発明として、前記振動脱水篩の前段に前処理機として、シールド機からの泥水を細かく解砕する泥水解砕装置を備える請求項4記載のシールド工事における重金属汚泥水の処理方法が提供される。

50

【 0 0 2 5 】

上記請求項 5 記載の発明では、前記振動脱水篩の前段に前処理機として、シールド機からの泥水を細かく解砕する泥水解砕装置を備えるようにしたものである。振動脱水篩では、粒径 0.075mm を境に礫・砂分とシルト・粘土分とに分級するようにしているが、泥水式シールド機による掘削土砂中に固結したシルト・粘土分の大きさが 0.075mm 以上である場合は、この一次処理機で一次処理土として分級されてしまうことになる。この一次処理土は、重金属が混入されているため管理型処分場で処分することになる。従って、管理型処分場での処分コストを低減するためには、掘削土砂を一次処理機による分級の前段に泥水を細かく解砕する泥水解砕装置を設けるようにして粒径 0.075mm 以下のシルト・粘土分を多くする処理を行うことで、管理型処分場で処分する土量を低減することが可能となる。

10

【発明の効果】

【 0 0 2 6 】

以上詳説のとおり本発明によれば、シールド工事で発生した重金属を含む掘削土砂（余剰汚泥）の処理に関して、鉄粉が混入された濃縮泥水を鉄粉が混入していない浄化土と、鉄粉が混入した汚染土とに分級する分級工程において、重金属が混入していない浄化土の割合を可及的に高めることが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 2 7 】

【図 1】本発明に係るシールド工事における重金属汚泥水の処理方法を示す概略図である。

20

【図 2】磁気選別機 9 の分級原理を説明するための該略図である。

【図 3】実施例での重金属の吸着試験の手順を示すフロー図である。

【図 4】実施例での鉄粉分級試験の手順を示すフロー図である。

【図 5】実施例での鉄粉分級試験における遠心分離機の浄化土の割合と鉄粉回収率を示すグラフである。

【図 6】実施例での鉄粉分級試験における磁気選別機の浄化土の割合と鉄粉回収率を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 8 】

以下、本発明の実施の形態について図面を参照しながら詳述する。

30

【 0 0 2 9 】

〔シールド工事における重金属汚泥水の処理〕

本発明に係るシールド工事における重金属汚泥水の処理方法は、図 1 に示されるように、シールド工事で発生した余剰泥水を濃縮デカンタ 5 により比重 1.4 ± 5 % の濃縮泥水に調整する泥水濃縮工程 B と、前記濃縮泥水に対して重金属を吸着するための鉄粉を 1 ~ 5 重量 % の割合で混入し、10 ~ 60 分の攪拌を行い、前記鉄粉に重金属を吸着させる鉄粉混入攪拌工程 C と、前記鉄粉を混入した濃縮泥水を磁気選別機 9 に送り、鉄粉が混入していない浄化土と、鉄粉が混入した汚染土とに分級する分級工程 D とを備えるものである。

【 0 0 3 0 】

40

以下、更に図 1 に基づいて、本発明のシールド工事における重金属汚泥水の処理方法について詳述する。

【 0 0 3 1 】

泥水式又は泥水加圧式シールド工法は、供給された泥水によって掘削面の安定を図りながら掘削を行うシールド工法であり、泥水式又は泥水加圧式のシールド機 1 によって掘削された土砂は、掘削面の安定と土砂の輸送を目的として一次処理設備 A から送られた泥水とともに、ポンプ圧送により再び一次処理設備 A に戻される。掘削された土砂の中には、礫、砂、塊状の粘性土、貝殻等の大粒径のものが含まれているため前記一次処理設備 A に振動脱水篩 2 が設けられている。前記振動脱水篩 2 は、サイクロンと振動ふるいを組み合わせ、汚泥の効率良い脱水処理を可能にした装置である。具体的には、礫用スクリーンを

50

備え粒径 2 mm以上の礫が分級される。粒径 2 mm未満の固形物を含む泥水は、サイクロンに送られ粒径 0.075mm以上の砂分が分級される。サイクロンをオーバーフローした 0.075mm以下のシルト・粘土分は調整槽 3 に送られ、ここからポンプによりシールド機 1 に送られる。これが本発明における「一次処理循環ライン」である。

【 0 0 3 2 】

泥水式又は泥水加圧式のシールド機に供給される泥水の比重は概ね 1 . 1 5 ~ 1 . 2 5、平均的には比重 1 . 2 程度に調整されている。この比重調整は、後述の濃縮デカンタ 5 で発生した低比重泥水を前記調整槽 3 に送り比重調整のための希釈水として使用することにより行われる。これが本発明における「二次処理循環ライン」である。

【 0 0 3 3 】

前記一次処理設備 A では、掘削地山に含まれる水分と主として 7 4 μ m以下の粒子は除去できないために、シールド掘削の進行に伴い、泥水の絶対量、比重及び粘性等が徐々に増加する。そのため、余剰泥水は、前記調整槽 3 からポンプにより余剰泥水槽 4 に送られる。

【 0 0 3 4 】

余剰泥水槽 4 に送られた余剰泥水は濃縮デカンタ 5 により比重 1 . 4 $\pm$ 5 %の濃縮泥水に調整される。前記濃縮デカンタ 5 は、外胴内にスクリーコンベア付きの内胴を配設し、これら外胴及び内胴を電動機にて回転させて遠心力を生じさせるとともに、内胴を制動機にて制御して外胴と内胴とに回転差を生じさせ、この差速によって泥水を高比重泥水と低比重泥水とに分級するものである。本発明では、比重調整の目標値は 1 . 4 とするものであるが、誤差を $\pm$ 5 %ほど見込んで比重範囲を比重 1 . 4 $\pm$ 5 %としている。

【 0 0 3 5 】

本発明では、約 1 . 2 の比重の泥水を比重 1 . 4 $\pm$ 5 %の濃縮泥水に比重調整するものであるが、この制御方法としては、本出願人が先の特開 2 0 0 7 - 2 8 3 2 6 9 号公報にて開示した方法を採用することができる。詳細については同公報を参酌されたい。

【 0 0 3 6 】

比重 1 . 2 の余剰泥水を比重 1 . 4 $\pm$ 5 %まで濃縮することにより、処理する泥水量を約 1 / 2 に低減することが可能となる。また、後述する〔実施例〕の欄に示すように、鉄粉を混入した比重 1 . 2 の泥水と比重 1 . 4 の泥水とについて磁気選別機による分級を行った結果、比重 1 . 4 の方が浄化土の割合が高くなるとの知見に基づき、比重 1 . 2 の余剰泥水を比重 1 . 4 $\pm$ 5 %まで濃縮することにより、重金属が混入していない浄化土の割合を可及的に高めるようにした。

【 0 0 3 7 】

前記濃縮デカンタ 5 のアンダー泥水（高比重泥水）は、濃縮泥水槽 6 に貯留され、一方オーバー泥水（低比重泥水）については、前記調整槽 3 に送り比重調整のための希釈水として使用される。以上の工程が、本発明の「泥水濃縮工程 B」である。

【 0 0 3 8 】

前記濃縮泥水槽 6 に貯留された濃縮泥水は、次の鉄粉混入攪拌工程 C に送られる。この鉄粉混入攪拌工程 C では、先ず鉄粉フィーダー 7 により前記濃縮泥水中の土砂重量に対して鉄粉が 1 ~ 5 重量%の割合で混入される。鉄粉が混入された濃縮泥水は、その後、鉄粉混合槽 8 に送られ、ここで 1 0 ~ 6 0 分の攪拌混合が行われる。この攪拌混合により、溶出した重金属が鉄粉に吸着される。

【 0 0 3 9 】

前記鉄粉としては、鉄分 9 0 %以上、かさ密度 3 . 0 (g/cm³)、平均粒径 1 0 0 μ mの物性値のものをを用いるのが望ましい。このような鉄粉は例えば J F E ミネラル社から容易に入手が可能である。J F E ミネラル(株)から品番「M S I - X 3」で販売されている重金属専用の特殊鉄粉は、高い吸着能力を有するとともに、砒素の他に鉛、セレンなどの重金属も吸着可能である。また、前記鉄粉としては、神戸製鋼(株)から商品名「エコメル」として販売されている鉄粉も同様に使用することができる。

【 0 0 4 0 】

前記鉄粉の混入量と攪拌混合時間とは反比例の関係にあり、鉄粉の添加量が少ない場合は攪拌混合時間を長くし、鉄粉の添加量が多い場合は攪拌混合時間を短くできる。鉄粉の添加量と攪拌混合時間とは、室内実験により鉄粉の回収率が95%以上になるように設定するのが望ましい。

【0041】

攪拌混合を終えた鉄粉混入濃縮泥水は、次の分級工程Dに送られ、磁気選別機9によって鉄粉が混入していない浄化土と、鉄粉が混入した汚染土とに分級される。前記磁気選別機9の分級原理は、図2に示されるように、固定配置の永久磁石10と、その周囲を回転するドラムシェル11と、鉄粉を掻き取るスクレーパ12から主に構成されるもので、ドラムシェル11を囲むように設けられた泥水タンク13に対して鉄粉混入濃縮泥水が供給されると、濃縮泥水中の鉄粉は永久磁石により磁力によってドラムシェル11の外面に吸着し、そのままドラムシェル11の左回り回転（回転速度：2.5～5.0rpmとするのが望ましい。）に伴って輸送される。鉄粉の輸送に際しては、ある程度の泥水も一緒にドラムシェル11の表面に付着して分級されることになる。そして、ほぼ半周した位置で、かつ永久磁石10による磁力が生じてない位置で、スクレーパ12によって鉄粉及び付着泥水はドラムシェル11の表面から掻き取られ回収される。ここで回収される泥水が「鉄粉が混入した汚染土」である。

【0042】

一方、鉄粉が取り除かれた濃縮泥水は、ドラムシェル11の下側と泥水タンク13のドラムシェル側に延びる底面との隙間bを流路15として浄化土タンク14に送られ、ここから回収される。こちら側が「鉄粉が混入していない浄化土」となる。

【0043】

鉄粉の回収装置としては、遠心分離機と磁気選別機とが考えられるが、後述の実験例に示されるように、遠心分離機の場合は、遠心力によってばらつきが生じるが、概ね浄化土の割合は95～75%に留まるのに対して、磁気選別機の場合は、浄化土の割合は95～98%とすることができ、磁気選別機を選択的に用いることによって浄化土の割合を高めることが可能となる。

【0044】

また、本発明者等は、前記分級工程Dにおいて、前記磁気選別機9に対する濃縮泥水の送泥量の違いによって、浄化土の割合に変化があることを知見したため、実施工における前記磁気選別機9に対する濃縮泥水の送泥量を決定するに当たっては、下記の手順によって決定することが望ましい。

【0045】

実機よりも小能力の実験用磁気選別機を用いた室内実験において、対象となる重金属含有汚泥水を比重1.4±5%の濃縮泥水に調整した濃縮泥水を用い、この濃縮泥水を前記実験用磁気選別機に送り、鉄粉が混入していない浄化土と、鉄粉が混入した汚染土とに分級する作業を行い、送泥量と浄化土の割合との関係を示す相関図を得て、送泥量の最適範囲を決定し、

実施工における磁気選別機9への送泥量は、前記送泥量の最適範囲を実機サイズにスケールアップするために下式(1)に示すスケールアップ係数αを乗じた送泥量によって前記磁気選別機の運転を行うようにする。

【数1】

$$\alpha = \beta_1 \times \beta_2 \times \beta_3 \times \beta_4 \cdots \cdots (1)$$

ここで、 β_1 ：ドラム幅の増加率

β_2 ：浄化土が流れる流路の高さ寸法の増加率

β_3 ：ドラム直径の増加率

β_4 ：ドラム回転速度の増加率

10

20

30

40

50

【 0 0 4 6 】

前記スケールアップ係数 α を決定する各因数に関して、第1因数 β_1 （ドラム幅の増加率）は、図2においてドラムシェル11の奥行き寸法の増加率であり、その増加率はそのまま処理効率の比となる。第2因数 β_2 （浄化土が流れる流路の高さ寸法の増加率）とは、図2において、ドラムシェル11の下側と泥水タンク13のドラムシェル側に延びる底面との隙間 b （流路12の高さ寸法 b ）の増加率のことであり、その増加率はそのまま浄化土の処理効率の比となる。この増加率 β_2 は磁力の増加率に比例する。つまり、永久磁石の磁力が大きくなるとそれに応じて前記流路15の高さ寸法 b （離隔幅）を大きくすることができ、この高さ寸法 b （離隔幅）の増加率に正比例して浄化土の流量が増大する。第3因数 β_3 （ドラム直径の増加率）は、ドラム周長の増加率と同じである。ドラムの回転角度 θ が仮に同じでもドラム直径が大きければそれに応じてドラム周長が長くなり、それに正比例して鉄粉の分級効率が增大するため、その増加率はそのまま鉄粉の処理効率の比となる。最後の第4因数 β_4 （ドラム回転速度の増加率）は、ドラムシェル11の回転数が上げればそれに正比例して鉄粉の分級効率が増加するため、その増加率はそのまま鉄粉の処理効率の比となる。

10

【 0 0 4 7 】

なお、前記相関図は、送泥量を種々変化させた実験を行い、上側に凸となる曲線又は折れ線（凸の頂点側は浄化土の割合が高い）の相関関係が得られる範囲とするのが望ましい。この相関図に基づき、所定の数値範囲幅で送泥量の最適範囲を設定し、これに前記スケールアップ係数 α を乗じた送泥量によって前記磁気選別機の運転を行うようにすれば、これにより、重金属が混入していない浄化土の割合を可及的に高めることが可能となる。

20

【 0 0 4 8 】

ところで、前記振動脱水篩2の前段に前処理機として、シールド機からの泥水を細かく解砕する泥水解砕装置を備えるようにするのが望ましい。振動脱水篩2では、粒径0.075mmを境に礫・砂分とシルト・粘土分とに分級するようにしているが、泥水式又は泥水加圧式のシールド機1による掘削土砂中に固結したシルト・粘土分の大きさが0.075mm以上のものが多く含まれている場合は、この振動脱水篩2で一次処理土として分級されてしまうことになる。この一次処理土は、重金属が混入されているため管理型処分場で処分することになる。従って、管理型処分場での処分コストを低減するためには、掘削土砂を振動脱水篩2による分級の前段に泥水を細かく解砕する泥水解砕装置を設けるようにして粒径0.075mm以下のシルト・粘土分を多くする処理を行うことで、管理型処分場で処分する土量を低減することが可能となる。前記泥水解砕装置としては、古河産機システムズ株式会社製の商品名「ディスインテグレート」と呼ばれる固形物破砕機や、新六精機株式会社製の商品名「ハリケーン」と呼ばれる固形物破砕機などを好適に用いることができる。

30

【 実施例 】

【 0 0 4 9 】

本実施例では、試験室において実汚染土を使用し、比重を調整した泥水中に特殊鉄粉を添加、攪拌して重金属として代表的な砒素を鉄粉に吸着、除去する重金属吸着実験を行い、汚染土を浄化するために必要な条件（鉄粉混入量と攪拌時間）を確認した（試験Ⅰ）。また、濃縮泥水中から鉄粉を分級機（遠心分離機と磁気選別機）を使用して分級・回収する実験を行い、濃縮泥水中からの鉄粉分級に最適な分級機を確認した（試験Ⅱ）。

40

【 0 0 5 0 】

〔 試験Ⅰ 〕

(1) 試験材料

A. 鉄粉

本試験で用いた鉄粉（JFEミネラル社製）の特殊鉄粉の物性を下表1に示す。この鉄粉は重金属の吸着性能を有する特殊鉄粉であり、砒素のほかに鉛、セレンなど複数の重金属へ適用可能である。

【 0 0 5 1 】

【表 1】

主成分	Fe (90 %以上)
かさ密度	3.0 g/cm ³
粒径	平均100 μm

【 0 0 5 2 】

B . 試料土

試料土として東京層の硬質シルトを使用した。この試料土を解砕し、乾式 10 mmで異物などを取り除いた後、湿式 2 mmで礫などを取り除き、篩を通過した 2 mmアンダーを「試験原土」として、試験において共通試料として取り扱うこととした。下表 2 に試験原土の砒素分析結果を示す。

10

【 0 0 5 3 】

【表 2】

項目	砒素溶出量 (mg/L)	砒素含有量 (mg/kg)
分析値	0.11	< 10
環境基準値	0.01	150

【 0 0 5 4 】

20

(2) 実験方法

下表 3 に実験条件、図 3 に実験フローを示す。試験原土に水を添加し、比重1.4に調整したスラリーにアルミナボールを添加して5分間のアトリッション（摩砕）を行った。アトリッションを行うのは土粒子の塊を解きほぐすことや、土粒子の表面に吸着している重金属を物理的に剥離させ、溶出を促進させるためである。比重1.1、1.2の場合は、水を加え比重調整した。各比重のスラリーに含まれる試験原土重量に対して設定量（1.0、2.0、5.0 wt%）の特殊鉄粉を添加し、2 Lのポリ容器に封入してロータリー式シェイカーにより10分間（および60分間）の混合を行った。この工程で水に溶出した砒素を鉄粉に吸着させる。混合後のスラリーから棒磁石と板磁石を用いて鉄粉のみを磁力選別回収した。鉄粉回収後の土壌スラリーを0.075 mmの篩にて湿式分級し、篩上の0.075 ~ 2.0 mmを土壌分析試料とした。篩下の0.075 mm以下については卓上遠心分離機により固液分離し固形分を土壌分析試料とし液分を上澄液としての液体分析試料とした。

30

【 0 0 5 5 】

【表 3】

水準	比重	鉄粉 添加量	混合 時間
		wt%	分
1	1.1	なし	10
2	1.1	1.0	10
3	1.1	5.0	10
4	1.1	1.0	60
5	1.1	2.0	60
6	1.2	1.0	60
7	1.2	2.0	60
8	1.4	1.0	60
9	1.4	2.0	60

40

【 0 0 5 6 】

(3) 実験結果及び考察

下表 4 に実験結果一覧を示す。砒素を対象とした鉄粉による吸着実験を行った結果、以下のことが明らかとなった。

50

【 0 0 5 7 】

(1) 水準1～5の結果から、泥水比重1.1の場合、鉄粉添加量1 wt%、攪拌時間10分の条件では粗粒分、細粒分で溶出量が基準値を超過する結果となった。しかし、鉄粉添加量5 wt%、攪拌時間10分または鉄粉添加量1 wt%、攪拌時間60分の条件では、溶出量が基準値を満足する結果となった。したがって、鉄粉添加量を増加させるかまたは攪拌時間を増加させることで、溶出量を基準値以内にすることができる。

【 0 0 5 8 】

(2) 水準6、7の結果、泥水比重が1.2であっても攪拌時間60分、鉄粉添加量を1 wt%以上添加すれば、溶出量を基準値以内にすることができる。

【 0 0 5 9 】

(3) 水準8、9の結果、泥水比重1.4であっても攪拌時間60分、鉄粉添加量を1 wt%以上添加すれば、溶出量を基準値以内にすることができる。

【 0 0 6 0 】

以上の結果から、比重が1.4という高比重泥水であっても鉄粉添加量1 wt%以上であれば砒素溶出量・含有量ともに基準値を満足することができると判明した。

【 0 0 6 1 】

今回の実験では確実に砒素を鉄粉に吸着させるため攪拌時間を60分に設定したが、上記試験結果から、鉄粉の混入量と攪拌混合時間とは反比例の関係にあり、鉄粉の添加量が少ない場合は攪拌混合時間を長くし、鉄粉の添加量が多い場合は攪拌混合時間を短くしてよいことが知見された。従って、鉄粉の添加量と攪拌混合時間とは、室内実験により鉄粉の回収率が95%以上になるように設定するのが望ましい。

【 表 4 】

水準	分級 区分	溶出量	含有量
		mg/L	mg/kg
1	粗粒	0.070	<10
	細粒	0.210	<10
	上澄液	0.046	—
2	粗粒	0.012	<10
	細粒	0.012	<10
	上澄液	0.009	—
3	粗粒	0.007	<10
	細粒	0.008	<10
	上澄液	0.005	—
4	粗粒	0.006	<10
	細粒	0.003	<10
	上澄液	<0.002	—
5	粗粒	0.004	<10
	細粒	0.003	<10
	上澄液	<0.002	—
6	粗粒	0.005	<10
	細粒	0.003	<10
	上澄液	0.004	—
7	粗粒	0.005	<10
	細粒	0.003	<10
	上澄液	0.002	—
8	粗粒	<0.002	<10
	細粒	<0.002	<10
	上澄液	0.002	—
9	粗粒	<0.002	<10
	細粒	<0.002	<10
	上澄液	<0.002	—

基準値：溶出量0.01 mg/L

含有量150 mg/kg

【 0 0 6 2 】

〔試験Ⅱ〕

(1) 試験材料

A．鉄粉

〔試験Ⅰ〕で用いた鉄粉を用いる。

【0063】

B．試料土

試料土には、模擬汚染土として笠岡粘土を使用した。下表5に実験で使用した笠岡粘土の物性を示す。

【0064】

【表5】

10

粒度	200メッシュ (74 μm) 残渣：7 %以内 250メッシュ (61 μm) 残渣：12 %以内
真比重	2.60～2.75
pH	6.5～8.5

【0065】

C．分級機

分級機として遠心分離機、磁気選別機の2種類を使用した。

【0066】

20

(1) 遠心分離機

遠心分離機とは、固体と液体の混合液を固体と液体の比重差を利用し分離するもので、遠心力を利用しより効果的に固体と液体を分離することができる。今回の実験では、IHI社製のMW-4を使用した。下表6に遠心分離機の性能を示す。

【0067】

【表6】

処理能力
遠心力：50 G～1300 G、処理量：最大8 m^3/h

【0068】

30

(2) 磁気選別機

今回の実験では、日本エリーズマグネチックス社製のドラム回転式磁気選別機の実験機を使用した。下表7に磁気選別機の性能を示す。

【0069】

【表7】

処理能力
磁力：6,000ガウス、処理量：最大1.0 m^3/h

【0070】

(2) 実験方法

40

図4に実験フロー、下表8、9に各実験条件を示す。粘土溶解槽に試料土、水を加え、比重1.2～1.4の泥水に調整する。比重調整した泥水をポンプにて攪拌槽へ送り、ここで試料土重量に対して2 %の鉄粉を添加し、均一に攪拌する。次に鉄粉を含む泥水をポンプで圧送し、分級機にて鉄粉を含む重金属汚染土と浄化土に分級した。この時の送泥量は、分級機の処理能力に応じて、遠心分離機は2～6 m^3/h 、磁気選別機は0.2～0.6 m^3/h とした。ポンプでの通水時間は3分間とし、開始2分後に各泥水をサンプリングし泥水比重、鉄粉量、土砂量等を計測した。

【0071】

【表 8】

試験 ケース	泥水 比重	送泥量 (m3/h)	遠心力 (G)	粘性 (cP)	
1	1.2	2	50	-	
2		4			
3		6			
4		2	100		
5		4			
6		6			
7		2	200		
8		4			
9		6			
10	1.4	2	50	50	
11		4			
12		6			
13		2	100		
14		4			
15		6			
16		2	200		
17		4			
18		6			
19		2	200		100
20					150
21					300
22					350
23					500

10

20

【 0 0 7 2 】

【表 9】

試験 ケース	泥水 比重	送泥量 (m ³ /h)	回転数 (rpm)	粘性 (cP)
1	1.2	0.2	2.5	-
2		0.4		
3		0.6		
4	1.4	0.2	2.5	-
5				200
6				300
7				530
8		0.4	5.0	-
9				250
10				330
11				-
12		0.6	2.5	-

30

【 0 0 7 3 】

(3) 試験結果及び考察

今回の実験結果から得られるデータから考察するにあたり、「鉄粉回収率」と「浄化土の割合」に着目して実験を行った。鉄粉回収率と浄化土の割合は、下式(2)及び下式(3)より求める。

【 0 0 7 4 】

40

【数 2】

$$(\text{鉄粉回収率}) = \frac{(\text{重金属汚染土中の鉄粉量})}{(\text{重金属汚染土中の鉄粉量}) + (\text{浄化土中の鉄粉量})} \times 100 \quad \dots (2)$$

【 0 0 7 5 】

【数 3】

$$(\text{浄化土の割合}) = \frac{(\text{浄化土泥水容積})}{(\text{重金属汚染土泥水容積}) + (\text{浄化土泥水容積})} \times 100 \quad \dots (3)$$

【 0 0 7 6 】

50

鉄粉回収率は、分級前の泥水中の全鉄粉量に対する重金属汚染土中の鉄粉量の割合を示す。浄化土の割合は、分級前の全泥水量に対する浄化土の割合を示す。

【 0 0 7 7 】

試験結果を、図 5 に泥水比重1.4での遠心分離機の鉄粉回収率と浄化土の割合を示し（表 8 のケース10～18をグラフ化）、図 6 に泥水比重1.2及び1.4での磁気選別機の鉄粉回収率と浄化土の割合を示す（表 9 のケース1～4、8、11、12をグラフ化）。

【 0 0 7 8 】

(1) 鉄粉回収率

遠心分離機の鉄粉回収率をみると、遠心力を50 Gとすると最大でも86 %であり目標値である90 %を下回る結果となったが、遠心力を100 G以上とすると最大で99 %となりすべての送泥量で90 %以上を達成した。また、送泥量による変化をみると、各遠心力の場合において送泥量の増加に伴い鉄粉回収率も増加する傾向がみられた。一方、磁気選別機ではすべての送泥量において98 %以上を示した。また、送泥量の増加による鉄粉回収率の変化は見られなかった。

【 0 0 7 9 】

(2) 浄化土の割合

浄化土の割合に着目すると、遠心分離機では、送泥量2 m³/h、遠心力50 Gの場合、95 %に達したが、遠心力を増加させ200 Gとすると75 %まで低下する結果となった。そのほかの送泥量でも遠心力の増加により浄化土の割合が低下する傾向があることが明らかとなった。磁気選別機で送泥量を0.2 m³/hとし、回転数を2.5 rpmから5.0 rpmに増加させても、浄化土の割合は95 %から93 %と低下幅は小さかった。したがって、鉄粉回収率が最も良い遠心力（200 G）もしくは回転数（2.5 rpm）で浄化土の割合を比較すると、遠心分離機より磁気選別機のほうが浄化土の割合が高い結果となった。

【 0 0 8 0 】

今回の実験では、遠心分離機、磁気選別機のいずれでも投入した鉄粉の90%以上を回収できることが確認できた。しかし分級できる浄化土の割合を比較すると、遠心分離機では75%であったのに対し、磁気選別機では90%以上を回収することから、濃縮泥水から鉄粉を回収するための分級機としては磁気選別機のほうが有効であることがわかった。

【 0 0 8 1 】

〔 本発明への適用に関して 〕

(1) 磁気選別機における比重差に関して

図 6 に示した試験結果を見ると分かるように、浄化土の割合に関して、比重 1 . 2 の泥水よりも比重 1 . 4 の泥水の方が浄化土の割合が高くなった。この理由は定かではないが下記のように推察できる。

【 0 0 8 2 】

(a) ドラム表面へ付着できる泥水量の違い

ドラム表面には、泥水が一定量付着する。比重1.2の泥水より比重1.4の泥水の方が鉄粉を多く含むため、ドラム表面には比重1.2の泥水に比べ多くの鉄粉が付着し、ドラム単位面積に占める鉄粉の割合が比重1.2に比べて多くなる。

【 0 0 8 3 】

従って、ドラム表面に付着できる泥水の割合が比重1.2に比べて少なくなる。よって、ドラム表面に付着して汚染土側へ運ばれる泥水量が比重1.2に比べて少なくなることで、浄化土の割合が増加する。

【 0 0 8 4 】

(b) ドラム表面から振り落とされる泥水量の違い

ドラム表面には、泥水が一定量付着するが、付着した泥水は比重により重量が異なる。軽い泥水であればドラム表面に付着して汚染土側に運ばれてしまうが、重い泥水であればドラム表面から落とされてしまうと考えられる。したがって、比重1.2の泥水は比重1.4と比較して軽い泥水であるため、比重1.4泥水に比べて多くの泥水が汚染土側に運ばれてしまったため、浄化土の割合が低下する。

【 0 0 8 5 】

以上の知見に基づき、本発明では、比重 1 . 2 の余剰泥水を比重 1 . 4 ± 5 % まで濃縮することにより、重金属が混入していない浄化土の割合を可及的に高めるようにした。

【 0 0 8 6 】

(2) 実施工における磁気選別機への泥水供給量に関して

図 6 に示した試験結果を見ると分かるように、浄化土の割合に関して、比重 1.4 のケースで、上側に凸の折れ線となっており、送泥量 $0.4 \text{ m}^3/\text{h}$ の場合が浄化土の割合が最も高くなっている。従って、この図 6 の相関図に基づき、所定の数値範囲幅で送泥量の最適範囲を設定し、これに前記スケールアップ係数 α を乗じた送泥量によって前記磁気選別機の運転を行うようにすれば、これにより、重金属が混入していない浄化土の割合を可及的に高

10

【 0 0 8 7 】

以下に、具体例で示す。

【 0 0 8 8 】

図 6 において送泥量の最適範囲を $0.3 \sim 0.5 \text{ m}^3/\text{h}$ と設定する。仮に実験用磁気選別機（ドラム径：380mm、ドラム幅：300mm）と、実施工用磁気選別機（ドラム径：1220mm、ドラム幅3050mm）との間で送泥量のスケールアップを行うものとする。なお、磁力の増加率は 1.7 倍（＝浄化土が流れる流路の高さ寸法の増加率）とし、ドラムの回転速度の増加率は 1.0（＝回転速度は同じ）とする。

【 0 0 8 9 】

20

実験用磁気選別機と実施工用磁気選別機とを比較すると、上式(1)の各因数は、 $\beta_1=10$ 、 $\beta_2=1.7$ 、 $\beta_3=3.2$ 、 $\beta_4=1.0$ となるから、スケールアップ係数 α は、 $\alpha=10 \times 1.7 \times 3.2 \times 1.0=54.4$ となる。

【 0 0 9 0 】

従って、実施工における磁気選別機 9 への送泥量は、前記 $0.3 \sim 0.5 \text{ m}^3/\text{h}$ の範囲を 54.4 倍することによって、 $16.3 \sim 27.2 \text{ m}^3/\text{h}$ と求めることができ、この送泥量で運転することにより、重金属が混入していない浄化土の割合を可及的に高めることが可能となる。

【 0 0 9 1 】

〔他の形態例〕

(1) 本形態例では、泥水式又は泥水加圧式シールド工法の例により説明を行ったが、泥土式のシールド工法であっても、掘削した土砂を解砕機により解砕し、水を加えて泥水とした後に、本発明を同様に適用して重金属が混入した土砂の処理を行うことが可能である。

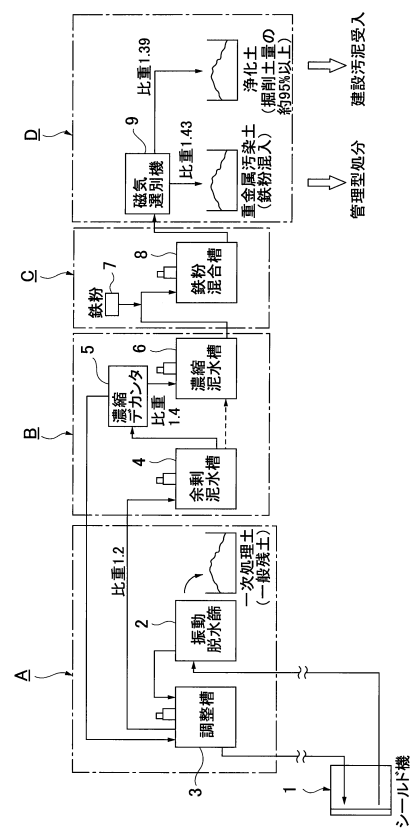
30

【符号の説明】

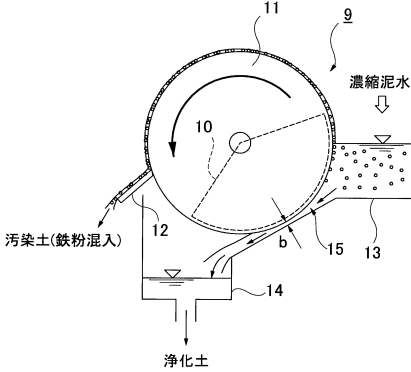
【 0 0 9 2 】

1 ... シールド機、2 ... 振動脱水篩、3 ... 調整槽、4 ... 余剰汚泥槽、5 ... 濃縮デカンタ、6 ... 濃縮泥水槽、7 ... 鉄粉フィーダー、8 ... 鉄粉混合槽、9 ... 磁気選別機、10 ... 永久磁石、11 ... ドラムシェル、12 ... スクレーパ、13 ... 泥水タンク、14 ... 浄化土タンク、15 ... 流路（浄化土）

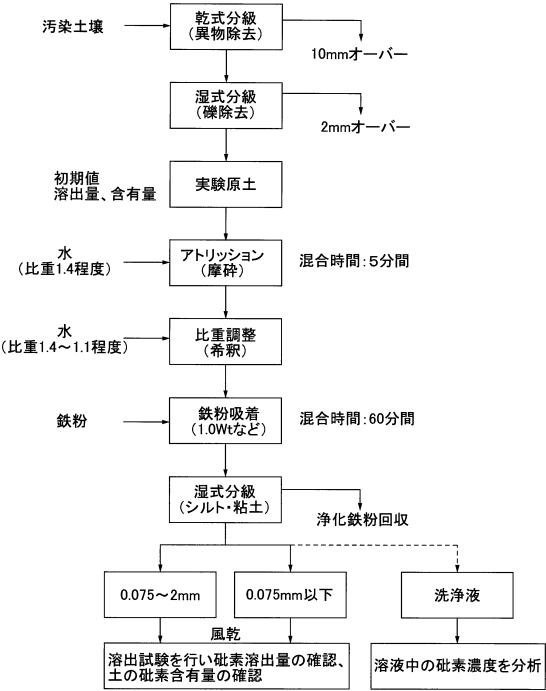
【図 1】



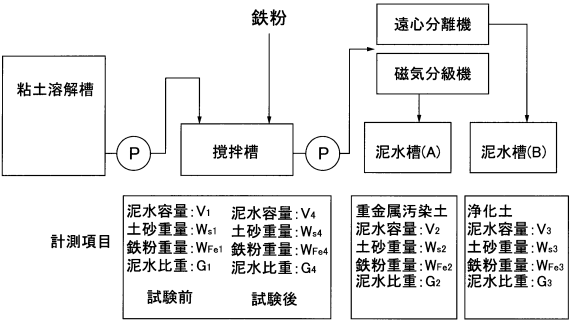
【図 2】



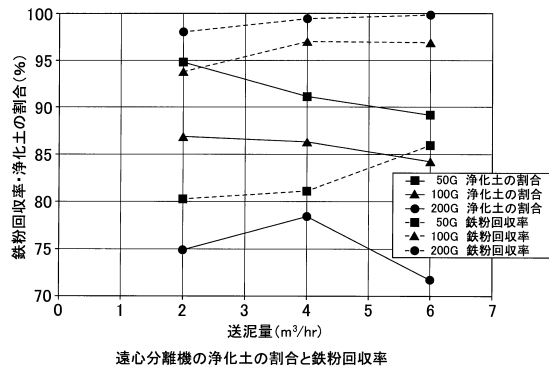
【図 3】



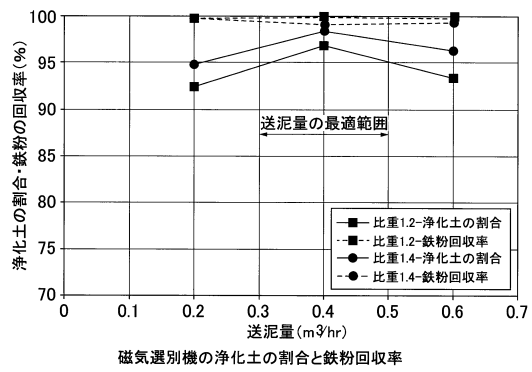
【図 4】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

- (72)発明者 中島 広志
東京都中央区京橋1丁目7番1号 戸田建設株式会社内
- (72)発明者 田中 孝
東京都中央区京橋1丁目7番1号 戸田建設株式会社内
- (72)発明者 田中 徹
東京都中央区京橋1丁目7番1号 戸田建設株式会社内

審査官 星 浩臣

- (56)参考文献 特許第5746407(JP, B1)
特開2014-188408(JP, A)
特開2014-073464(JP, A)
特開2001-115768(JP, A)
特開平10-212886(JP, A)
特開2006-016933(JP, A)
特開昭58-036685(JP, A)
特開2011-056483(JP, A)
三浦俊彦 外5名, 鉄粉を利用した砒素汚染土壌の洗浄無害化技術, 大林組技術研究所報, 株式会社大林組, 2013年, No.77, pp.1-7

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C02F	11/00 - 11/20
B03B	1/00 - 13/06
B03C	1/00 - 1/32
B09B	1/00 - 5/00
B09C	1/00 - 1/10
E21D	1/00 - 9/14