

## 4. 石材副産物である石粉の基本特性と有効利用

### Property and utilization of crushed stone sludge

○長谷川修一・石塚正秀・山中 稔（香川大学工学部）  
西村俊明（香川大学大学院工学研究科）

#### 1. はじめに

香川県高松市北東部の庵治半島にある庵治町と牟礼町は、良質の花崗岩である庵治石の産地であると共に、日本をリードする石材加工業の集積地でもある。石材加工業は、香川県の誇る地場産業で、平成19年度には讃岐石材加工協同組合に114社、協同組合庵治石振興会に72社加盟している。しかしながら、日本を代表する石材加工業も、安い輸入石材の影響、後継者問題とともに、石材の加工に伴って発生するスラッジ状の石粉の処理が事業継続上の課題となっている。讃岐石材加工協同組合によると副産物として排出される量は、牟礼・庵治地区で年間約4000tに達し、そのほとんどが埋立処分されているが、公共事業の減少に伴い、埋立処分の確保もつきにくくなっている。また、石粉の処分費用も年間200–300万円かかる石材店もあるため、石粉を廃棄物としてでなく、有価な原材料として活用するために技術開発が期待されている。

これまでの石粉の有効利用技術としては、香川県産業技術センター、讃岐石材加工協同組合と西谷陶業が石材スラッジを利用した舗道用レンガを共同開発した事例や (<http://www.itc.pref.kagawa.jp/tech/seihin.html>)、茨城県工業技術センターといしやのトマト組合が高糖度トマト栽培用粒状培土を開発した事例 ([http://www.kougise.pref.ibaraki.jp/yougyou/tri/20\\_5.htm](http://www.kougise.pref.ibaraki.jp/yougyou/tri/20_5.htm)) はある程度である。そこで、筆者らは、かがわ産業支援財団の研究助成のもと、讃岐石材加工協同組合との協力で、石粉の有効利用に関する基礎研究を行ったので、その成果の概要を報告する。

#### 2. 石粉の生成過程

石粉は、以下の石材の切断、研磨中に発生する石の粉末である。

- (1) ダイヤモンドブレードによるカッティング作業（比較的大きな粒の石粉）
- (2) 湿式の研磨系加工機による研磨作業（比較的粒の細かな状態の石粉）
- (3) 乾式の切削、研磨（粉塵状態の石粉）

発生した石粉は微粉末のため水路を通じて沈殿槽に集めて、凝集材を加えて沈殿し、石粉スラッジとして廃棄物処分される。凝集材としては、ポリ塩化アルミニウム（PAC）が一般的に使用され、一部の石材店では有機系高分子材（商品名ポリクラール）が使用されている。また、多くの石材店では、沈殿槽に堆積した石粉を、バキュームカーによって吸引排出しているが、一部の石材店ではフィルタプレスによる脱水スラッジを排出している（図-1）。



a. 排水路途中の沈殿物（石粉）



b. フィルタプレス後の脱水スラッジ

図-1 石粉の生成過程

### 3. 石粉の基本的性質

石材加工業副産物である石粉を有価で資源として再利用するためには、石粉の特性を知る必要がある。そこで、石粉の基本的性質を把握するため、A 石材店（凝集材に PAC 使用）、B 石材店（凝集材にポリクラール）の石粉を採取し、以下の項目について試験分析を行った。

#### 3. 1 土粒子の密度

##### (1) 試験方法

土粒子の密度試験は、JIS A 1202 に従って実施した。

##### (2) 試験結果

石粉の土粒子密度は A 石材店で 2.68 g/cm<sup>3</sup>、B 石材店で 2.67 g/cm<sup>3</sup> である。比較として測定した花崗岩を後背地にもつ高松平野の春日川の川砂 2.63 g/cm<sup>3</sup> に比べてやや大きい。これは、石粉の鉱物は未風化で、また石粉中に岩石カッターなどからの金属破片が含まれることに起因すると推定される。

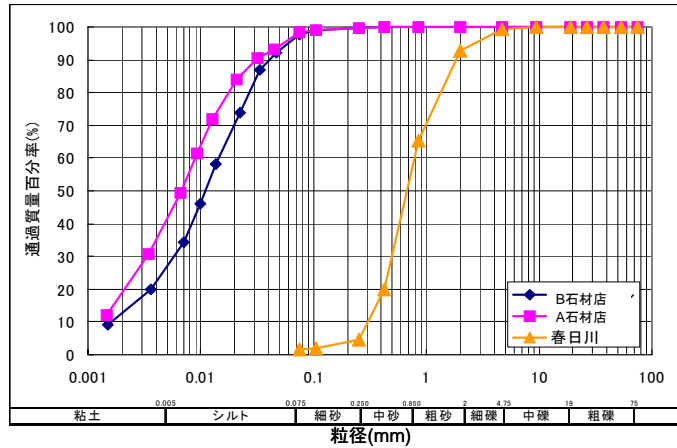


図-1 石粉の粒度組成

#### 3. 2 粒度組成

##### (1) 試験方法

土の粒度試験は JIS A 1204 に従って実施した。

##### (2) 試験結果

粒度試験結果を図-2 に示す。石粉は、A 石材店と、B 石材店ともに、シルト～粘土粒子で構成されている。比較として測定した春日川の川砂は中砂～粗砂を主体としているのに対して、石粉には砂分はほとんど含まれていない。

表-1 蛍光 X 線結果

岩石名 (産地)	石粉1 (A石材店)	石粉2 (B石材店)	黒雲母花崗岩 (高松市庵治)	サヌカイト (坂出市金山)	玄武岩質礫岩 (土庄町豊島)	流紋岩質凝灰岩 (高松市船岡山)	角閃石安山岩 (高松市鷺の山)
SiO <sub>2</sub>	72.2	68.9	70.0	61.0	56.0	74.0	68.0
Na <sub>2</sub> O	3.6	3.4	3.8	4.3	2.8	2.4	3.8
MgO	0.4	0.7	0.7	1.0	5.2	0.2	1.4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.4	14.3	15.0	18.0	18.0	16.0	16.0
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	0.1	0.2	0.3	0.1	—	0.2
SO <sub>3</sub>	ND	—	—	—	—	—	—
Cl	—	—	ND	—	—	—	—
K <sub>2</sub> O	3.9	3.6	3.3	3.0	1.2	5.0	3.2
CaO	2.8	5.6	3.6	4.9	8.2	1.1	3.7
TiO <sub>2</sub>	0.2	0.4	0.4	0.5	1.0	0.1	0.4
MnO	—	—	—	0.1	0.2	—	—
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.3	3	2.8	6.7	8.0	1.7	3.1
NiO	—	—	ND	ND	—	ND	ND
ZnO	—	—	ND	ND	—	—	ND
Rb <sub>2</sub> O	—	—	—	—	ND	—	—
SrO	—	—	—	—	—	—	—
ZrO <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—	—

—: <0.1 ND: 未検出

#### 3. 3 化学組成

##### (1) 試験方法

(株)四国総合研究所化学技術部に依頼して、蛍光 X 線装置 3370E (理学電気製) による化学組成定性・半定量分析を行った。

##### (2) 試験結果

蛍光 X 線分析結果を表-1 に示す。比較として香川県内の主要岩石の分析値も示す。A 石材店、B 石材店の石粉ともほぼ花崗岩と類似の化学組成である。

#### 3. 4 鉱物組成

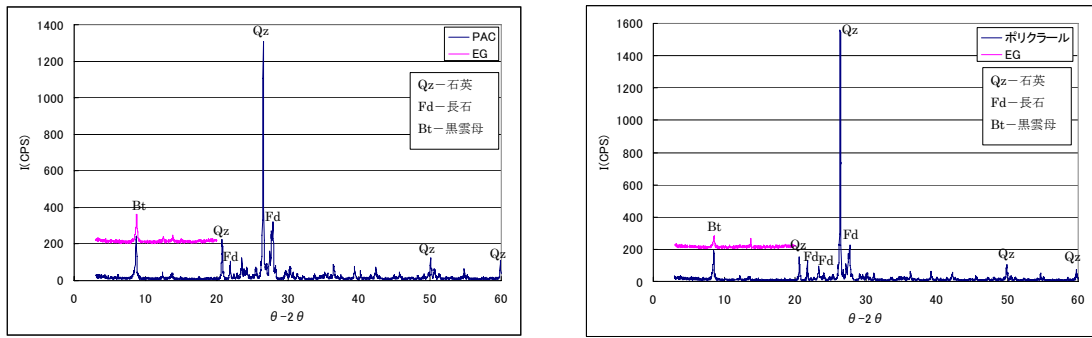
##### (1) 試験方法

メノウ乳鉢で粉碎した粉末試料を用いて、香川大学工学部所有の X 線回折装置 XRD-6100 (島津製作所) で、X 線回折を行った。回折条件は以下のとおりである

X 線: ターゲット Cu、管電圧 35.0V、管電流 30.0mA

スリット: ダイバージェンス (1.00°)、スキヤッタリング (1.00°)、レシーピング (0.30mm)

走査：  $2\theta = 3-60^\circ$ 、モード連続スキャン、速度  $2.00^\circ/\text{分}$



A 石材店

B 石材店

図－3 X線解析結果

## (2) 試験結果

X線回折結果を図－3に示す。A石材店およびB石材店の石粉の鉱物組成は類似し、石英を主体とし、長石と黒雲母を伴う。これは石粉の基である石材の大部分が花崗岩質岩であることと一致している。

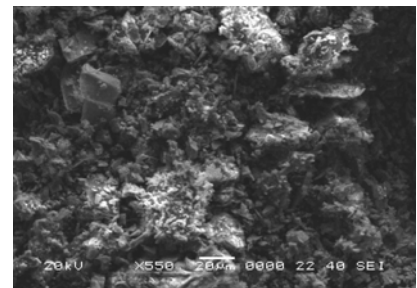
## 3.5 粒子の形状

### (1) 試験方法

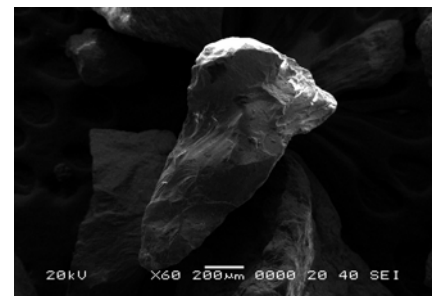
香川大学工学部所有の走査電子顕微鏡(日本電子)によって、石粉の粒子形状の観察を行った。

### (2) 試験結果

石粉と春日川の川砂の走査電子顕微鏡写真をそれぞれ図－4a、bに示す。春日川の川砂と比較して、石粉は細粒で破断面に富んでいることが分かる。



a.石粉



b.春日川川砂

図－4 走査電子顕微鏡写真

## 3.6 溶出試験

### (1) 試験方法

環境土壤に適用される「土壤の汚染に関する環境基準」(平成3年8月23日、環境省告示第46号)に準じて、試料100gと10の純水(pH7付近)を混合して6時間振とう後に、水溶液に溶け出した物質濃度を化学機器分析して濃度を算出した。なお、試験は(株)四電技術コンサルタント環境部へ委託して実施した。

### (2) 試験結果

溶出試験結果を表－2に示す。石粉から、カドミウム、砒素などの有害重金属が溶出する危険性がないことが確認された。

表－2 溶出試験結果

項目	試料名 単位	石粉1(PAC)		下限値	環境基準値	分析方法
		純水	pH12			
カドミウム	mg/L	<0.001	<0.001	0.001	0.01	JIS K 0102 55.3
全シアン	mg/L	検出されず	検出されず	0.01	検出されないこと	JIS K 0102 38.3
鉛	mg/L	0.001	<0.001	0.001	0.01	JIS K 0102 54.3
六価クロム	mg/L	<0.01	<0.01	0.01	0.05	JIS K 0102 65.2.1
砒素	mg/L	0.001	0.003	0.001	—	JIS K 0102 61.3
総水銀	mg/L	<0.0005	<0.0005	0.0005	0.0005	環境庁告示第59号付表1
アルキル水銀	mg/L	検出されず	検出されず	0.0005	検出されないこと	環境庁告示第59号付表2
銅	mg/L	0.050	0.020	0.001	—	JIS K 0102 52.4
セレン	mg/L	<0.001	<0.001	0.001	0.01	JIS K 0102 67.3
ふっ素	mg/L	0.4	0.3	0.1	0.8	JIS K 0102 34.1
ほう素	mg/L	<0.1	<0.1	0.1	1	JIS K 0102 47.3
pH(測定水温)	(°C)	6.9(22.1)	11.6(21.7)	0.1	—	JIS K 0102 12.1

## 3.7 含有試験

### (1) 試験方法



汚染土壌に適用される「土壌汚染対策法」（平成 15 年 3 月 6 日、環境省告示第 19 号）に準じて、試料 10 g と 30ℓ の塩酸 1mol 水を混合して 2 時間振とう後に、水溶液に溶け出した物質濃度を化学機器分析して濃度を算出した。なお、試験は(株)四電技術コンサルタント環境部へ委託して実施した。

表－3 含有試験結果

項目	試料名 単位	石粉		下限値	環境基準値	分析方法
		1(PCA)	2(ホリクラール)			
カドミウム及びその化合物	mg/kg	0.3	0.3	0.1	150	JIS K 0102 55.3
六価クロム化合物	mg/kg	<0.2	<0.2	0.2	250	JIS K 0102 65.2.1
シアン化合物	mg/kg	<0.1	<0.1	0.1	50	JIS K 0102 38.3
水銀及びその化合物	mg/kg	<0.01	<0.01	0.01	15	環境庁告示第59号付表1
セレン及びその化合物	mg/kg	<0.1	<0.1	0.1	150	JIS K 0102 67.3
鉛及びその化合物	mg/kg	3.5	6.6	0.1	150	JIS K 0102 54.3
砒素及びその化合物	mg/kg	0.3	0.3	0.1	150	JIS K 0102 61.3
ふっ素及びその化合物	mg/kg	182	106	5	4000	JIS K 0102 34.1
ほう素及びその化合物	mg/kg	<5	<5	5	4000	JIS K 0102 47.3

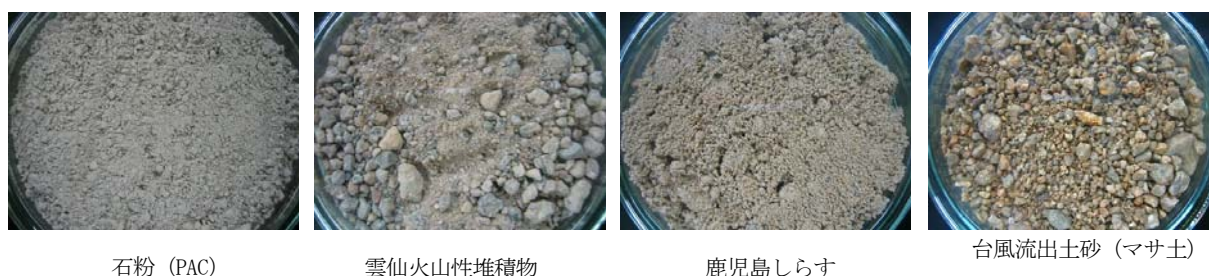
## (2) 試験結果

含有試験結果を表－3に示す。石粉から、カドミウム、砒素などの有害重金属が溶出する危険性がないことが確認された。

## 3. 8 溶解性珪素の溶出試験

### (1) 試験方法

石粉からの珪素の溶出特性を調べるために、溶出試験を行った。石粉の有効利用を考えた場合に、できるだけ石材加工の過程で生じる石粉に手を加えない状態での利用が望まれる。そこで、本実験では、フィルタプレス後の脱水スラッジ(図－1 b)を自然乾燥させて粉体状にしたものを使用した(図－5)。そのため、石粉は凝集剤(PAC)を含んだ状態である。ガラス製の水槽に30ℓの蒸留水を入れて、サンプルの入ったシャーレを水槽内に静かに沈めた。その際、サンプルの巻き上がりは生じなかった。ため池等の閉鎖水域における石粉の適用を考えると、アオコの発生する夏季には、ため池水のpHが植物プランクトンによる光合成によって上昇し、pH=9~11のアルカリ性を示す。そこで、水槽の初期水のpHが12となるように消石灰を用いて調整した(実験開始時のpHは11.8であった)。また、水槽内の濃度が均一になるように、スターラで水槽内の水を常時攪拌した。なお、水槽およびシャーレはガラス製のものを使用したため、サンプルを入れていない水槽を用意して、その水をブランクとした。珪素濃度の計測には分光光度計(HACH Company, DR/2010)を使用した。また、比較の対象として、自然由来の素材である雲仙火山性堆積物、鹿児島しらす、台風流出砂(マサ土)についても同様の試験を行った(図－5)。



図－5 珪素の溶出試験に用いた試料

### (2) 試験結果

図－6は浸漬開始後4時間、16時間、22時間後の溶解性珪素( $S_iO_2$ )濃度の平均値をブランク濃度から差し引いた結果を示す。なお、図－6は、ブランクにおける溶解性珪素の濃度を差し引いた値を表示している。石粉からの珪素溶出量が他のサンプルと比較して多いことが分かる。ここで、石粉を入れた水槽の22時間後のpHは10.26であり、依然としてアルカリ性の状態を示していた。本実験では、夏季のため池を想定して、pHの高い条件で試験を実施したため珪素が溶出しやすい環境条件であるが、石粉以外のサンプルと比較することで、石粉の高い珪素溶出特性が示された。また、粉

体状の石粉を使用したために、浸漬開始後の短い時間で珪素の高い溶出が生じたと考えられる。

#### 4. 石粉の特徴と有効利用の方向性

##### 4. 1 石粉の特徴

石粉の特徴は以下の通りである。

- (1) 天然物：自然の産物。
- (2) 無害：有害重金属の溶出はない。  
ただし、乾燥して粉末状態では、  
粉塵による珪肺の危険性がある。
- (3) クリーン：有機物を含まない、  
腐敗しない。
- (4) 微粉体：表面積が大きい。
- (5) 花崗岩の化学組成： $\text{SiO}_2$ の含有量は約70%  
である。
- (6) 鉱物組成：石英( $\text{SiO}_2$ )に富む。
- (7) 石粉形状：石英は粉砕されている。
- (8) 天産の土や岩石と比較して溶解性珪素の溶出量が大きい。

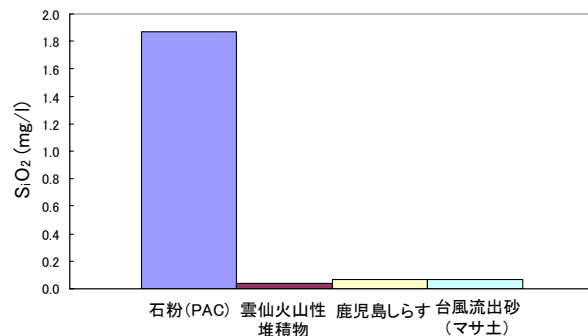


図-6 珪素溶出試験結果  
(22時間後までの平均値)

##### 4. 2 溶解性珪素供給材としての石粉の可能性

石粉の中には、微粒でかつ粉砕されて、珪素の溶解性の高い石英が多く含まれている。したがって、微粒の溶解性珪素供給資材としての有効利用が考えられる。このような用途としては、以下の分野がある。

###### (1) セメントへの添加物

石英の微粒子からなる粒体としての特徴は、シリカヒュームと類似しているため、シリカヒュームの代替材として活用する方法が考えられる。また、セメント系土壌改良材に添加し、セメントの使用量を減少させる方法も考えられる。

###### (2) 水田への珪素供給資材

水稻などのイネ科の植物は珪酸をよく吸収することから、「珪酸植物」とも呼ばれている。珪酸は水稻に病害虫抵抗性や、収量増加をもたらす、かつ土壌の主要な構成成分であることから、環境保全型農業・持続型農業を進める上で、重要な役割をになっている(藤井,2002)。しかしながら、近年、①散布労働力の不足などによる土づくり肥料(ケイ酸)の施用量が減少したこと、②灌漑水によるケイ酸供給量が減少(熊谷ら,1999)したこと、③稲わらや堆肥(籾殻)施用量が減少したことによって水稻の吸収するケイ酸量が減少し、その結果水稻の乾物生産量(光合成産物量)が減少し、収量の低下・品質の不安定に結びついている(藤井ら,1999)。

珪酸を供給する土壌肥料としては、鉍さい珪酸質肥料(ケイカル)があるが、土壌中での溶解性が低く施用量効果があまり期待できないものがあることも一因となって、ケイカル国内総生産の減少傾向が続いている(加藤,2002)。したがって、日本の稲作にとってケイカルに代わる珪素供給試料の開発が不可欠と考えられる。そこで、ケイカルに代わる水田用珪素供給資材として活用し、稲作に利用する技術を開発することが期待される。

###### (3) 水圏への珪素供給資材

これまで、富栄養化や赤潮に係る物質として珪素も有機物生成に関する影響因子として注目されている。角皆(1979)は古くから海域における珪素濃度を分析しており、珪素濃度が減少することにより植物プランクトンの珪藻類が減少し、渦鞭毛藻類などの有害な植物プランクトンが増加するという仮説「シリカ欠損」を示している。また、原島(2004)は瀬戸内海において、珪素濃度を詳細に調査し、海域(灘、湾)毎の $\text{DSi}/\text{DIN}$ 値の相違が植物プランクトンの種構成の変化に大きく関与し

ている結果を示した。また、石塚ら(2004)は、45年前の河川の水質データと現在の水質データを比較した結果、硝酸イオンや塩化物イオンなどの溶存成分は増加しているのに対して、珪素だけが減少していることが明らかになった。更に、石塚ら(2005)は珪素は淡水性の珪藻プランクトンの栄養源となるため、珪藻プランクトン個体数が増大したときに、溶解性珪素が消費されていると示している。

したがって、水圏への珪素の供給によって、珪藻の増殖を促し、陸域では藍藻(アオコ)の増殖を、海域では渦鞭毛藻類(赤潮プランクトン)の増殖を抑制する方法として、石粉の利用が期待される。

### 5. 石粉による珪素供給プロジェクト構想

石粉の中には、溶解性の高い石英が多く含まれている。これを稲作の土壌改良剤として水田に供給する。稲が利用しなかった珪素は、河川やため池に流れこみ、珪藻類を増殖させ、アオコ(藍藻類)の繁殖を抑制する。さらに、余ったシリカは海に供給され、夏場に海域で不足するシリカを補充する(図-7)。その結果、海水中の珪藻類を増殖させ、赤潮の原因となる渦鞭毛藻類の発生を抑制する。石粉を農業で利用することによって、川や海の水質が改善できないものか、今後更に研究を進めてゆきたい。

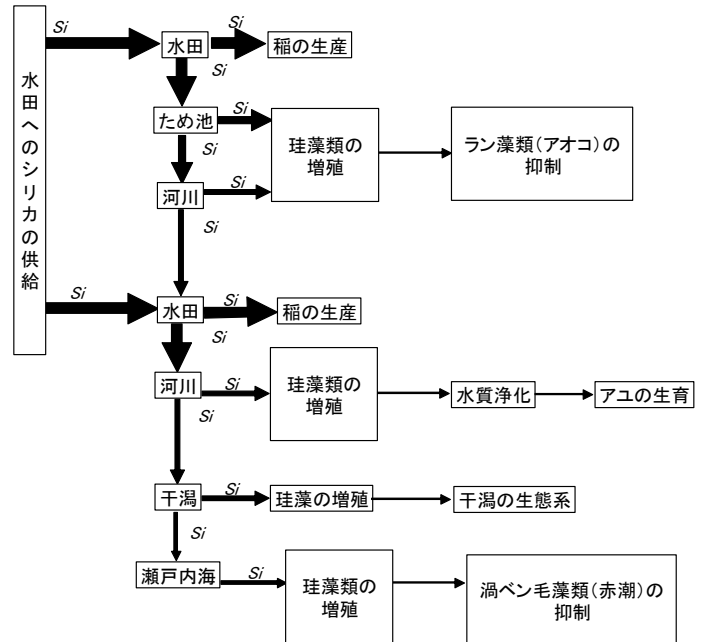


図-7 石粉による珪素供給プロジェクトのイメージ

### 参考文献

- 1) 香川県産業技術センターホームページ: <http://www.itc.pref.kagawa.jp/tech/seihin.html>
- 2) 茨城県工業技術センターホームページ: [http://www.kougise.pref.ibaraki.jp/yougyou/tri/20\\_5.htm](http://www.kougise.pref.ibaraki.jp/yougyou/tri/20_5.htm)
- 3) 藤井弘志(2002): 水稲の生育・収量・食味に及ぼすケイ酸の効果, 日本土壌肥料学会編「ケイ酸と作成生産」, 博夕社, 39-76.
- 4) 藤井弘志・安藤豊・渡部幸一郎(1999): 水田土壌における土づくりの必要性, 農業技術, 54, 462-467.
- 5) 熊谷勝巳・今野陽一・黒田潤・上野正夫(1999): 山形県における農業用水のケイ酸濃度, 土肥誌, 68, 636-637.
- 6) 加藤直人(2002): ケイ酸質資材の普及拡大に向けた最近の研究動向, 日本土壌肥料学会編「ケイ酸と作成生産」, 博夕社, 39-76.
- 7) 原島省(2003): 陸・水域におけるシリカ欠損と海域生態系の変質, 水環境学会誌, vol. 26, 621-625.
- 8) 角皆静男(1999): 植物プランクトン組成を決定する第1因子としての溶存ケイ素, 北大水産彙報, 30(4), pp. 314-322.
- 9) 石塚正秀・紺野雅代・井伊博行・平田健正(2004): 溶存ケイ素に着目した紀ノ川流域における水質特性, 水工学論文集, vol. 48, 1483-1488.
- 10) 石塚正秀・寺本健士・紺野雅代・井伊博行・平田健正(2005): 紀ノ川下流の淡水域における冬季から夏季の栄養塩・植物プランクトンの現地調査, 水工学論文集, vol. 49, 1519-1524.