

# (V) アルミニウムの二次精錬より発生するばいじんの 理化学的特性について (第一報)

Chemical and Physical Properties of Dust Emissions from  
Secondary Aluminium Refinery. (Part I)

新井真杉・長田泰宣

## 1 まえがき

各種固定発生源から生じるばいじんについての調査は単なるばいじん量、重金属組成に関してかなりあるが、ばいじんの粒径別化学組成及び結晶相の同定に関しては松浦<sup>(1)</sup>ら、小林<sup>(2)</sup>らの報告など少数である。

また、発生源のばいじんが環境に及ぼす影響あるいは人体影響を考察するためには、粒径別分析、結晶相の同定が必要である。

以上述べた理由により、各種固定発生源のばいじんの理化学的特性を明らかにする必要があるが、本年度は本県において現在問題になっているアルミニウムの二次精錬を取り上げた。

## 2 調査方法

調査は4工場について実施した。炉の種類としては、前炉式反射炉、回転炉、ルツホ炉であり、その諸元及び原料の種類を Table I に示す。

試料は粉体としてサイクロン、バクフィルターの集じんタスト及び工場内の灰紋り機、熔解炉周辺の堆積物を採取した。

煙道におけるばいじんは集じん装置の入口及び出口において、円筒濾紙を用いて JIS Z8808 により採取した。なお A1-4 においては入口に測定口がなかったので、出口のみとした。

粒径分布は9段分級のアンダーセンスタックサンプラーにより、A1-1 と A1-3 において実施した。バクアップフィルターは GB 100R を使用した。

金属の分析法は、粉体及び濾紙については、JIS K 0097 の硝酸・塩酸法により抽出し、直接原子吸光度法で分析した。

アンダーセンで採取した試料はステンレスプレートを

アセトン中で5分間超音波洗浄後、アセトンを揮散させ硝酸・塩酸抽出後、原子吸光度法にて分析した。

なお Mg と Ca は濾紙のブランク値が高いため、濾紙に捕集した試料については分析できなかった。

粉体については結晶相の同定を行なった。試料はメノウの乳鉢で混合粉碎後、アルミ試料板に充填し、X線回折装置を用いて測定した。

測定条件は基本的には、Table II に示すとおりであるが、試料の結晶の状態により電圧、電流を変えて測定した。

Table I 調査対象工場

工場	炉の種類	公称能力 ton/charge	操業の種類	原料の種類	集じん装置の種類
A1-1	前炉式反射炉	25	B重油	インゴット45% スクラップ55%	ハグフィルター
A1-2	前炉式反射炉	30	B重油	インゴット45% スクラップ55%	サイクロン ハグフィルター
A1-3	回転炉	0.5	A重油	アルミドロス 100%	サイクロン ハグフィルター
A1-4	ルツホ炉	1	A B重油	切粉 95% プレス 5%	サイクロン ハグフィルター

Table II X線回折の測定条件

	Gigerflex	Rotaflex
Targex Filter	Cu-Ni or Fe-Mn	Cu-Ni
Voltage	30~40 KV	40~50 KV
Current	12~20 mA	60~80 mA
Detector	シンチレーション カウンター	シンチレーション カウンター

### 3 調査結果

#### 3-1 粉体について

粉体中の金属の含有率を Table III に示す。集じん装置に捕集された粉体についてみると、A1-2においてバクフィルターに捕集された粉体中金属含有率は、サイクロンに比べCd、Pb、Znが高く、Feが低い。

A1-1についてみると、A1-2と同じ前炉式であるにもかかわらずA1-2に比べてCd、Pb、Znの含有率が低い。この理由としてはA1-1の場合、粗大粒子を捕集するためのサイクロンが前置されていないためであると考えられる。

A1-3についてみると、バクフィルターの粉体はサイクロンに比べてCd、Pb、Znの含有率が高く、Fe、Cu、Ni、Mnがやや低い。

A1-4についてみると、バクフィルターの粉体はサイクロンに比べCd、Pb、Znの含有率が高く、Fe、Cu、Ni、Mn、Cr、Mgが低い。

以上のことから炉の種類が異なるにもかかわらず、各工場ともバクフィルターの粉体はCd、Pb、Znの含有率が高く、サイクロンの粉体はFe、Mn、Cuの含有率が高い傾向が認められる。

このことから微細粒子はCd、Pb、Znの含有率が高く、粗大粒子はFe、Mn、Cuの含有率が高いことがうかがえる。

工場別に集じん装置の粉体中の金属含有率についてみると、A1-2においてはFe、Zn、Pb、Cdが高く、原料のスクラップからの影響と考えられる。

A1-4においては、Mgの含有率が高いが、これはフラックス剤としてMgCl<sub>2</sub>を投入するためと思われる。

る。

A1-3は他に比べて全体的に金属の含有率が低い。これは他工場と違って、原料がアルミドロスであるためと考えられる。

次に工場内に堆積した粉体についてみると、灰紋り機周辺と熔解炉周辺の粉体中金属含有率の違いは、工場によって様々であり、一定の傾向は認められなかった。

#### 3-2 煙道排ガス中ばいじんについて

Table IV 及び Table V に集じん装置入口及び出口のばいじん中の金属含有率と排ガス金属濃度を示す。

A1-1についてみると、集じん装置入口のばいじん濃度は平均0.114 / Nm<sup>3</sup>と低い。これはフードを使用しているため工場内の空気が吸引されるためである。出口では0.0048g / Nm<sup>3</sup>と非常に低い値を示す。

金属の含有率についてみると、入口は出口に比べFeが高く、Zn、Pb、Cdが低い。このことから粗大粒子はFeの含有率が高く、微細粒子はZn、Pb、Cdの含有率が高いことがうかがえる。

金属濃度についてみると、入口のばいじん濃度が低い。そのため、全般的に低い。出口の金属濃度は集じん効率が93.5%なので、各金属とも著しく低い。

A1-2においては、ばいじんの採取時に前炉への原料の投入が少なかった関係で、ばいじん濃度は非常に低く、平均0.0164 g / Nm<sup>3</sup>である。

金属含有率についてみると、入口と出口の違いが少なく、Fe、Cuが入口においてやや高かった。

金属濃度についてみると、同じ前炉式のA1-1に比べ、ばいじん濃度が低いために著しく低かった。出口に

Table III 粉体中の金属含有率 (PPM)

工場	採取場所	Fe	Zn	Cu	Pb	Mn	Ni	Cr	Cd	Mg	Ca
A1-1	バクフィルター	32031	5708	2135	1197	343	201	70	151	14062	5364
	灰紋り	18085	5053	6303	1329	744	212	170	44	32446	13297
	熔解炉	29707	6808	2898	531	678	175	138	19	17553	17952
A1-2	バクフィルター	49490	18367	1156	8588	341	209	100	1191	9183	4081
	サイクロン	176216	2430	2986	1481	960	226	205	59	16145	4635
	灰紋り	9879	2371	6306	893	752	270	224	20	27662	3685
A1-3	熔解炉	51064	5496	3864	3514	813	209	252	68	17198	16808
	バクフィルター	7150	1770	640	315	224	65	80	63	24000	2650
	サイクロン	11900	560	810	175	300	155	95	6	19250	1750
A1-4	灰紋り	10000	780	1735	150	411	960	125	1100	22000	2650
	熔解炉	4750	540	1285	175	326	150	115	7	14750	1875
	バクフィルター	14052	8105	2894	1947	873	131	73	166	29473	2921
A1-4	サイクロン	36479	1581	12244	596	3913	683	688	12	40561	1581
	灰紋り	20104	812	6510	302	1130	598	260	8	22916	2552
	熔解炉	31989	1581	10204	744	2020	637	408	12	40051	2653

おける金属濃度はA1-1と同程度のオーダーであった

A1-3においては、入口のばいじん濃度が平均1.19 g / Nm<sup>3</sup>であり、前炉式に比べて高い。これはA1-3はアルミドrossを回転炉を用いて熔解するため、熔解によって生じるばいじんだけでなく、回転によって原料が飛散するためである。

金属含有率についてみると、入口は出口に比べFeがやや高く、Cd、Pbが低い。このことから粗大粒子はFeの含有率が高く、微細粒子はCd、Pbの含有率が高いことがうかがえる。

金属濃度についてみると、入口においてFeが高く、次いでZn、Cuが高かった。前炉式に比べて各種金属濃度が高い傾向が認められる。これは、回転炉は前炉に比べて、入口のばいじん濃度が高いためである。出口の金属濃度は、集じん効率が97.8%なので、各金属とも入口に比べて著しく低下している。

A1-4についてみると、出口のばいじんの金属含有率はFeが高く、次いでZn、Cuが高かった。金属濃度は出口のばいじん濃度が、平均0.085 g / Nm<sup>3</sup>と低いため、各金属とも低い。

Table IV 排ガス中ばいじんの金属含有率

工場	採取場所	ばいじん濃度 (g / Nm <sup>3</sup> )	金属含有率 (PM)							
			Fe	Zn	Cu	Pb	Mn	Ni	Cr	Cd
A1-1	入口	0.114	22767	3625	1726	911	380	240	146	57
	出口	0.0048	8260	5775	1150	2802	246	215	75	211
A1-2	入口	0.0164	21029	4241	2008	2447	504	389	238	232
	出口	0.0074	10249	4778	568	2396	517	245	116	294
A1-3	入口	1.190	9971	771	544	102	204	185	88	23
	出口	0.0161	4179	1526	425	683	489	211	199	160
A1-4	出口	0.0085	11954	4319	2204	1474	504	242	267	168

Table V 排ガス中ばいじんの金属濃度

工場	採取場所	金属濃度 (μg / Nm <sup>3</sup> )							
		Fe	Zn	Cu	Pb	Mn	Ni	Cr	Cd
A1-1	入口	2461	392	212	105	40	25	16	7
	出口	39.6	27.7	5.5	13.4	1.2	1.0	0.4	1.0
A1-2	入口	285	66	27	37	7	6	3	4
	出口	76.1	35.4	4.2	17.8	3.8	1.8	0.9	2.2
A1-3	入口	12094	1008	680	132	240	241	100	27
	出口	67.2	24.5	6.8	10.9	7.9	3.4	3.2	2.6
A1-4	出口	104.2	36.1	18.4	13.1	4.3	2.1	2.4	1.4

### 3-3 粒径分布について

Table VI 1~3にA1-1の集じん装置入口における粒径別のばいじん濃度、金属含有率、金属濃度のひん度を示す。ひん度分布を求める場合、最大及び最小粒子径が必要であるが、アンダーセンによる測定では、最大粒子径は不明である。最小粒子径も不明であるが、0に近い値であると考えられるので、0として計算した。

ばいじんの粒径分布についてみると、粒径が小なるほど、ひん度が大になる傾向が明らかである。しかし、14.9 μm以上の粗大粒子も比較的多く、ばいじん量の33%を占めている。

金属含有率についてみると、Feは粗大粒子ほど含有率が高くなり、MgとCrもその傾向がある。Cd、Pb、Znは微細粒子ほど含有率が高い傾向がある。

金属濃度のひん度についてみると、各金属とも0.66 μm以下か、0.66~0.93 μmの階段において最も高くなる。これはばいじん濃度のひん度が微細粒子ほど高くなるためである。

Table VII 1~3にA1-3の集じん装置入口における粒径別のばいじん濃度、金属含有率、金属濃度のひん度を示す。

ばいじんの粒径分布についてみると、粒径0.94~1.33 μmの階級のひん度が最も高く、比較的微細な粒子が多いことを示している。しかし、21.3 μm以上の粗大粒子がA1-1より多く、ばいじん量の48%を占めている。これはA1-3が回転炉であるためと思われる。

金属含有率についてみると、Feは粗大粒子ほど含有率が高く、Pb、Cd、Mnは微細粒子ほど含有率が高い傾向がある。

金属濃度のひん度についてみると、Pb、Cd、Mnは金属含有率の高い0.94 μm以下の階級の金属濃度が高く、その他の金属は、ばいじん濃度のひん度の高い0.94~1.33 μmにおいて高い。

Table VI-1 ばいじんの粒径分布 (A1-1)

ステーション	粒径範囲 d ( $\mu\text{m}$ )	粒径巾 $\Delta d$ ( $\mu\text{m}$ )	ばいじん量 (mg)	ばいじん濃度 $\Delta m$ (mg / Nm <sup>3</sup> )	ひん度 $\Delta m / \Delta d$ (mg / Nm <sup>3</sup> )
1	14.92 ~		35.6	77.9	
2	9.35 ~ 14.92	5.57	11.0	24.1	4.3
3	6.36 ~ 9.35	2.99	11.3	24.7	8.3
4	4.37 ~ 6.36	1.99	6.8	14.9	7.5
5	2.83 ~ 4.37	1.54	5.8	12.7	8.3
6	1.46 ~ 2.83	1.37	6.3	13.3	10.1
7	0.93 ~ 1.46	0.53	6.8	14.9	28.1
8	0.66 ~ 0.93	0.27	4.5	9.8	36.3
フィルター	~ 0.66	0.66	20.1	44.0	66.7
合計			108.2	236.3	

Table VI-1 ばいじんの粒径分布 (A1-3)

ステーション	粒径範囲 d ( $\mu\text{m}$ )	粒径巾 $\Delta d$ ( $\mu\text{m}$ )	ばいじん量 (mg)	ばいじん濃度 $\Delta m$ (mg / Nm <sup>3</sup> )	ひん度 $\Delta m / \Delta d$
1	21.27		93.4	484.2	
2	13.33 ~ 21.27	7.94	22.9	118.7	15.0
3	9.07 ~ 13.33	4.26	17.3	89.7	21.1
4	6.23 ~ 9.07	2.84	11.7	60.7	21.4
5	4.04 ~ 6.23	2.19	10.4	53.9	24.6
6	2.09 ~ 4.04	1.95	15.0	77.8	39.9
7	1.33 ~ 2.09	0.76	9.1	47.2	62.1
8	0.94 ~ 1.33	0.39	7.8	40.4	103.6
フィルター	~ 0.94	0.94	6.9	35.8	38.1
合計			194.5	1008.4	

Table VI-2 粒径別のばいじん中金属含有率 (A1-1)

ステーション	金属含有率 (%)									
	Fe	Zn	Cu	Pb	Mn	Ni	Cr	Cd	Mg	Ca
1	26686	2626	3441	444	487	304	139	31	36518	3764
2	30458	2954	4546	450	455	268	159	32	43868	5841
3	19908	2610	2765	431	277	221	110	27	35170	3893
4	13232	2911	1543	482	228	294	73	29	25915	4043
5	6034	2155	4311	336	198	280	43	47	16162	4741
6	4760	4047	6531	520	143	297	36	56	14284	4682
7	4042	4043	1992	1066	140	147	26	85	8822	3712
8	4444	5100	6945	1750	461	366	28	172	7500	5111
フィルター	4010	6056	597	2720	162	104	53	276	-	-

Table VI-2 粒径別のばいじん中金属含有率 (A1-3)

ステーション	金属含有率 (%)									
	Fe	Zn	Cu	Pb	Mn	Ni	Cr	Cd	Mg	Ca
1	10545	526	224	27	73	121	85	2	6503	2148
2	3712	664	338	32	95	133	79	3	8353	1931
3	3612	564	317	32	72	157	94	3	10693	2479
4	3205	341	335	39	113	166	87	3	12180	3128
5	2884	348	961	39	106	186	76	4	12500	3529
6	2833	328	833	32	93	158	68	3	10835	3584
7	2747	458	384	52	113	209	62	4	10713	3906
8	3525	512	929	74	131	199	72	16	11521	3422
フィルター	3274	807	615	333	529	132	120	111	-	-

Table VI-3 金属濃度のひん度分布 (A1-1)

ステーション	ひん度 $\Delta m / \Delta d$ ( $\mu\text{g} / \text{Nm}^3$ )									
	Fe	Zn	Cu	Pb	Mn	Ni	Cr	Cd	Mg	Ca
2	131.8	12.8	19.7	1.9	2.0	1.2	0.69	0.14	189.9	25.3
3	164.4	21.5	22.8	3.6	2.3	1.8	0.91	0.22	290.5	32.2
4	99.0	21.8	11.5	3.6	1.7	2.2	0.55	0.22	194.1	30.3
5	49.6	17.7	35.5	2.8	1.6	2.3	0.35	0.39	133.3	39.1
6	47.8	40.7	65.7	5.2	1.4	3.0	0.36	0.56	143.8	47.1
7	113.6	113.6	55.9	30.0	3.9	4.1	0.73	2.38	247.9	104.3
8	161.2	185.1	252.1	63.5	16.7	13.3	1.01	6.24	272.2	185.5
フィルター	267.2	403.7	39.8	181.3	10.8	6.9	3.53	18.40	-	-

Table VI-3 金属濃度のひん度分布 (A1-3)

ステーション	ひん度 $\Delta m / \Delta d$ ( $\mu\text{g} / \text{Nm}^3$ )									
	Fe	Zn	Cu	Pb	Mn	Ni	Cr	Cd	Mg	Ca
2	55.5	9.9	5.1	0.5	1.4	2.0	1.2	0.05	124.8	28.9
3	76.1	11.9	6.7	0.7	1.5	3.3	2.0	0.06	225.2	52.2
4	68.5	7.3	7.2	0.8	2.4	3.5	1.9	0.06	260.3	66.8
5	71.0	8.6	23.7	1.0	2.6	4.6	1.9	0.10	307.6	86.8
6	113.0	13.1	33.2	1.3	3.7	6.3	2.7	0.12	432.3	143.0
7	170.6	28.4	23.9	3.2	7.0	13.0	3.9	0.25	665.4	242.6
8	365.2	53.0	96.3	7.7	13.6	20.6	7.5	1.66	1193.5	354.5
フィルター	124.7	30.7	23.4	12.7	20.1	5.0	4.6	4.23	-	-

### 3-4 粉体の結晶相について

粉体中の結晶相を Table VIII に示す。全ての粉体において、Al とその酸化物である  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の形態が主体であり、MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、 $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> についても共通して認められた。その他の形態としては、各種金属の酸化物を主体としながらも、塩化物や硫酸塩が認められる

が、これはフラックス剤や燃焼による影響と考えられる。

バクフィルターの粉体については、Al-3 を除いて C の存在を確認した。これは Al-3 の原料が他と異なり、アルミトロスであるためと思われる。

Table VIII 粉体の結晶相

工場	採取場所	結晶相
Al-1	バクフィルター	Al, $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , $\alpha$ -SiO <sub>2</sub> , NaCl, C, CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O
	灰 絞り	Al, $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , $\alpha$ -SiO <sub>2</sub> , NaCl, $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , KCl, AlCl <sub>3</sub> , NH <sub>4</sub> MgCl <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O, CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O
	熔 解 炉	Al, $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , $\alpha$ -SiO <sub>2</sub> , NaCl, AlCl <sub>3</sub> , CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O
Al-2	バクフィルター	Al, $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , $\alpha$ -SiO <sub>2</sub> , NaCl, C, Si
	サイクロン	Al, $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , $\alpha$ -SiO <sub>2</sub> , NaCl, $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Si, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , MgCl <sub>2</sub> , ZnCl <sub>2</sub> , (CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O)
	灰 絞り 熔 解 炉	Al, $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , $\alpha$ -SiO <sub>2</sub> , NaCl, $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , AlCl <sub>3</sub> , CaCO <sub>3</sub> , CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
Al-3	バクフィルター	Al, $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , NaCl, NH <sub>4</sub> Cl, ( $\alpha$ -SiO <sub>2</sub> )
	サイクロン	Al, $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , $\alpha$ -SiO <sub>2</sub> , $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	灰 絞り 熔 解 炉	Al, $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , $\alpha$ -SiO <sub>2</sub> , NaCl, $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Al-4	バクフィルター	Al, $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , $\alpha$ -SiO <sub>2</sub> , NaCl, $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , C, Si, NH <sub>4</sub> MgCl <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O
	サイクロン	Al, $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , $\alpha$ -SiO <sub>2</sub> , $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , CuAl <sub>2</sub> (MgO), (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ), (CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ), (CuAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )
	灰 絞り 熔 解 炉	Al, $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , $\alpha$ -SiO <sub>2</sub> , $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Si, NH <sub>4</sub> MgCl <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O, (CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O)

### 4 まとめ

アルミニウムの二次精錬から発生するばいじんの物理化学的特性を明らかにしようとして調査し、次の知見を得た。

- 1) 集じん装置に捕集された粉体についてみると、炉の種類が異なるにもかかわらず、バクフィルターの粉体は Cd、Pb、Zn の含有率が高く、サイクロンの粉体は Fe、Mn、Cu の含有率が高い傾向がある。
- 2) 煙道排ガス中ばいじんについてみると、集じん装置入口のばいじん濃度は比較的低い。これはフードを使用しているため工場内の空気が吸引されるためである。出口のばいじん濃度は、集じん効率が非常に高いため非常に低い。
- 3) ばいじん中金属含有率についてみると、入口は出口に比べ、Fe が高く、Cd、Pb が低い傾向がある。排ガス中金属濃度は、ばいじん量が少くないため入口においても低い。
- 4) ばいじん粒径分布についてみると、前炉式反射炉では、粒径が小なるほど、ひん度が大になる。回転炉では、0.94~1.33  $\mu$  の階級のひん度が最も高い。
- 5) 粒径別のばいじん中金属含有率についてみると、Fe は粗大粒子ほど含有率が高く、Pb、Cd は微細粒子

ほど含有率が高い傾向がある。

- 6) 粒径別の排ガス中金属濃度についてみると、各金属とも粒径の小なる階級においてひん度が大きい。
- 7) 粉体中の結晶相についてみると、全ての粉体において Al とその酸化物である  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の形態が主体である。

### 参考文献

- 1) 松浦章良・安藤純一・布施甚之輔・中尾正三 工業用燃焼施設から排出されるばいじんの調査 大気汚染研究 Vol. 9 (2) 1974
- 2) 小林禧樹・池沢正・高田亘啓 製鉄所施設から排出される粒子状物質の物理化学的性状 兵庫県公害研究所研究報告第 8 号 1976