

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 パンヤパラクン パティパーン

本論文は「ヘキサゴナル・メソポーラスシリカを用いたアルキルフェノールポリエトキシレートの除去」と題し、環境ホルモンなどで問題となっている、排水中の非イオン界面活性剤の一種であるアルキルフェノール・ポリエトキシレート類を主な対象に、新しい吸着剤であるヘキサゴナル・メソポーラスシリカによる処理と回収の実験を行ったものである。

本論文は9章からなり、メソポーラスシリカの物性分析や、アルキルフェノールポリエトキシレートやハロ酢酸などの汚染物質の吸着特性の解析を行った。

第1章は序論であり、アルキルフェノールポリエトキシレートによる汚染問題、現在の対策の問題点、及び本研究の目的について述べた。

第2章は文献レビューであり、アルキルフェノールポリエトキシレートの製造・使用例や構造、分解や吸着による除去プロセスの現状、メソポーラスシリカの種類や特徴、メソポーラスシリカを用いた有害汚染物質の除去の事例について述べた。

第3章では、実験に用いた物質と実験方法について述べた。はじめに、本研究で用いたメソポーラスシリカの製造方法について詳しく述べ、その後メソポーラスシリカの分析方法を解説した。本研究で用いられ、ここで説明された方法としては、X線回折法、BET吸着法による表面積解析、フーリエ変換・赤外吸光法（FT-IR）、可視・紫外吸光法、表面電荷測定、走査電子顕微鏡、などが含まれている。

第4章では、本研究で作成したメソポーラスシリカの材質及び物理的な構造についての分析を行った。本研究では、5種類のメソポーラスシリカを製造した。1つは、純粋なシリカからなるものでHMSと略称する。もうひとつはチタンを構造体に組み込んだもので、Ti-HMSと略称する。それ以外の3つは、HMS製造後に、有機官能基を修飾したものであり、アミノ基を持つAM-HMS、メルカプト基をもつMP-HMS、オクタデシル基を修飾したOD-HMSがある。X線回折結果から、これらのメソポーラスシリカは、きれいな六角柱構造のメソポアを有していることが確かめられた。比表面積は、活性炭よりもやや小さいが、 $500\sim 760\text{m}^2/\text{g}$ と大きな値であり、官能基を修飾したメソポーラスシリカは、修飾していないメソポーラスシリカよりも一般にやや小さな表面積であった。しかし、細孔容積は、いずれのメソポーラスシリカとも活性炭より2倍から4倍も高い値であり、メソポアによりおきな容積を得ていることが確認できた。その他に、FT-IR、ICM-AES、窒素・硫黄の元素分析などから、修飾した官能基が表面に存在することを確認した。酸-アルカリ

滴定法によって活性炭及びメソポーラスシリカの表面電荷を測定したところ、中性付近では、活性炭は強い正電荷を帯びており、AM-HMS は弱い正電荷を帯びていた。MP-HMS は中性で荷電がなく、そのほかの HMS は弱く負に荷電していた。

第 5 章では、TX-100 を非イオン界面活性剤のモデル物質として TX-100 を使用し、pH、水温及び電解質による吸着への影響を調べた。その結果、水温（20℃と 30℃）、電解質濃度（0.1mM から 100mM）による TX-100 の吸着への影響はほとんどなく、pH が中性から 9 以上に上昇することで、吸着容量が大幅に低下することが確認された。その原因としては、pH 上昇に伴い、HMS 及び Ti-HMS の表面電荷が負の値になるためであることが示された。

第 6 章では、アルキルフェノールポリエトキシレートを含む様々な有機汚染物質について、メソポーラスシリカの吸着能を、活性炭と比較した。その結果、アルキルフェノールポリエトキシレート以外では、ジクロロ酢酸が比較的良好にメソポーラスシリカにより吸着除去されることがわかった。

第 7 章では、様々な構造・分子量のアルキルフェノールポリエトキシレートを用いて、構造や分子量がメソポーラスシリカへの吸着に及ぼす影響を調べた。アルキルフェノールポリエトキシレート一分子あたりの吸着面積は、エトキシレート基の長さに応じて大きくなった。また、エトキシレート基の長さが長くなるにつれて、親水性が高まることにより、メソポーラスシリカへの吸着量が減少した。

第 8 章では、アルキルフェノールポリエトキシレートを吸着したメソポーラスシリカの再生方法について検討した。1 つの方法は、メソポーラスシリカの製造条件と同じ条件で電気炉で加熱して再生する方法で、表面に吸着した吸気物質は全て分解し、完全に再生できる利点があるが、再生コストがかかる。もうひとつの方法は、有機物を溶媒で抽出する方法であり、メタノール、エタノール、n-プロパノール、アセトンなどの溶媒を用いた。その結果、メソポーラスシリカは、活性炭よりもより低濃度、少量の溶媒で再生が可能であることがわかった。しかし、これらの溶媒の使用により、HMS や Ti-HMS は構造が徐々に破壊し、吸着容量が低下する問題が見られた。これに対して、官能基を修飾した HMS では、表面の官能基が保護になり、有機溶媒によるメソポーラス構造の破壊を防ぐことができた。

第 9 章は、結論と今後の研究に向けての方向性について述べている。

以上のように、本研究は、メソポーラスシリカを用いたアルキルフェノール・ポリエトキシレートの除去における官能基修飾、pH、共存物質など様々な影響について評価するとともに、メソポーラスシリカの再生方法について検討を行っており、工場廃水による環境

汚染の防止に寄与するものである。

よって、本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。