

Application of Nano-sized Amphiphilic Polyurethane Particles for The Remediation of PAH-Contaminated Soil: Sorption to Soil and PAH Solubilization

Heon-Sik Choi · Ik-Sung Ahn, Ju-Young Kim* ·

Sung-Yong Choi · Young-Seob Shin

Dept. of Chemical Engineering, Yonsei University.,

Dept. of Materials Engineering, Samchok Nat'l University.*

chs2636@hotmail.com

Abstract

Experiments in the batch soil/aqueous systems were conducted to compare the sorption onto soil and extraction efficiency of sorbed phenanthrene in the presence of the micelle-forming anionic surfactant(SDS) or the micelle-like amphiphilic nano-sized polyurethane particles. Micelle-like amphiphilic nano-sized polyurethane(APU) particles synthesized from amphiphilic urethane acrylate anionomers(UAA) could solubilize phenanthrene within their hydrophobic interiors as the same way that surfactants micelles did in aqueous phase.

key word : SDS, Amphiphilic Polymer, Sorption, Solubilization, Phenanthrene

1. Introduction

오염토양의 처리를 위한 surfactant-enhanced remediation 공정은 토양 내에서의 surfactant micelle의 파괴, 토양에 대한 surfactant의 높은 흡착도, 오염된 토양 처리 후의 회수율이 낮다는 단점을 갖는 것으로 보고되었다. 이런 단점을 개선하기 위해 surfactant micelle과 마찬가지로 친수성 세그먼트와 소수성 세그먼트를 한 분자 내에 가지고 있는 amphiphilic nano-sized polyurethane(APU) particles를 합성하였다. APU particles의 친수성과 소수성 세그먼트의 크기를 조절하면서 토양 흡착도와 PAH의 용해능을 측정해 surfactant인 sodium dodecyl sulfate(SDS)와 비교하였다. APU particles와 surfactant의 토양흡착 및 PAH 용해에서 평형뿐만 아니라, kinetics에 대한 수학적 모델을 완성하였다. 이러한 수학적 모델은 lab-scale 실험에서 APU particles과 surfactant의 PAH와의 토양 내 이동현상을 수학적으로 설명하여 APU particles와 surfactant를 비교하였다.

2. Materials and Methods

2-1. Materials

이 연구의 토양 샘플은 강원도 삼척의 탄광지역에서 채취되었고, 공기 중에서 건조시킨 후 2mm이상 되는 토양 입자는 sieve를 사용하여 제거하였다. 토양의 유기탄소 함유량은 0.14%(by MODIFIED MEBIUS PROCEDURE)였다. surfactant인 sodium dodecyl sulfate(SDS)와 model PAH로 사용된 nonlabeled phenanthrene(with a purity greater than 98%)과 ^{14}C -labeled phenanthrene($13.1\mu\text{Ci}/\mu\text{mol}$)은 Sigma Chemical Co.로부터 구입되었다. amphiphilic nano-sized polyurethane(APU) particles는 Dept. of Materials Engineering, Samchok National University에

서 합성하여 사용하였다. 모든 실험에서의 APU particles와 SDS의 농도는 Total Carbon Analyser(TOC, Pharma TOC)를 사용하여 측정하였고, ¹⁴C-labeled phenanthrene의 농도는 Liquid Scintillation Counter(LSC)를 사용하여 측정하였다.

Symbols	Reagents	Molar ratio
UAA 2:8	PTMG/DMPA/TDI/2-HEMA	0.2/0.8/1.5/1.5
UAA 5:5	PTMG/DMPA/TDI/2-HEMA	0.5/0.5/1.5/1.5
UAA 6:4	PTMG/DMPA/TDI/2-HEMA	0.6/0.4/1.5/1.5

Table 1. The molar ratio of reagents in the synthesis of UAA

2-2. Method

2-2-1. adsorption kinetics of SDS or APU particles onto soil

SDS 와 APU particles의 토양으로의 흡착 평형을 측정하기 위해 일련의 20mL glass vials(with an open-port screw cap, which was fitted with a Teflon-lined septum)에 토양 1g과, SDS 와 APU solution을 농도별로 10mL씩 첨가하여 평형을 시켰다. 평형 상태가 된 후, 원심 분

리하여 상등액을 취해 TOC로 흡착후의 농도를 측정하였다. SDS 와 APU particles의 토양으로의 흡착 kinetics는 위의 흡착 평형 실험과 마찬가지로 흡착 평형을 시키면서 시간별로 SDS 와 APU solution의 농도변화를 TOC로 측정하였다.

2-2-2. Sorption equilibrium of phenanthrene onto soil

phenanthrene의 토양으로의 흡착 평형 실험을 위해, 일련의 glass vials(with an open-port screw cap, which was fitted with a Teflon-lined septum)에 토양 1g과 ¹⁴C-labeled phenanthrene solution을 농도별로 10mL씩 첨가하여 평형을 시켰다. 평형 상태가 된 후, 원심분리하여 상등액을 취해 Liquid Scintillation Counter(LSC)를 사용하여 ¹⁴C-labeled phenanthrene solution의 토양 흡착 후의 농도를 측정하였다.

2-2-3. Desorption equilibrium and kinetics of sorbed phenanthrene onto soil

토양에 흡착된 phenanthrene의 탈착 평형을 측정하기 위해, 일련의 glass vials에 토양1g과, ¹⁴C-labeled phenanthrene solution 10mL씩을 첨가하여 평형을 시켰다. 평형 상태가 된 후, 원심 분리하여 상등액 8mL씩을 제거한 다음 SDS 와 APU solution을 농도별로 8mL씩 첨가하여 재평형을 시켰다. 재평형 후에, 원심 분리 한 후, 상등액 1mL씩을 취하여 Liquid Scintillation Counter(LSC)를 사용하여 탈착된 ¹⁴C-labeled phenanthrene의 농도를 측정하였다. 토양에 흡착 된 phenanthrene의 탈착 kinetics는 위의 탈착 평형 실험에서, 재평형시의 시간에 따른 용액중의 ¹⁴C-labeled phenanthrene의 농도를 Liquid Scintillation Counter(LSC)를 사용하여 측정하였다.

3. Conclusions

3-1. Sorption equilibrium and kinetics of SDS or APU particles onto soil

SDS와 APU particles의 토양으로의 흡착을 비교하였을 때, 그림 1과 2에 보여진 바와 같이 SDS($K_d = 1.3\text{mL/g}$)보다 영구적인 micelle 형태를 가진 APU particles($K_d = 0.2\text{mL/g}$)가 덜 흡착되었다. APU particles중에서도 친수성 세그먼트가 큰 UAA 2:8이 토양에 가장 적게 흡착되었다.

3-2. SDS or APU solution solubilization of phenanthrene in aqueous system

그림 3은 SDS solution과 APU particles solution에서의 phenanthrene의 포화된 평형 농도를 나타낸다. APU particles이 surfactant micelle처럼 소수성 내부에 phenanthrene을 용해시킬 수 있다는 것을 나타내는, 액상에서의 phenanthrene의 용해도는 solution으로의 APU particles의 주입량이 증가함에 따라 증가하였다. 고농도의 SDS와 APU particles solution은 같은 양의 순수한 물이 용해할 수 있는 phenanthrene의 양에 각각 60배와 50배 정도를 용해할 수 있었다.

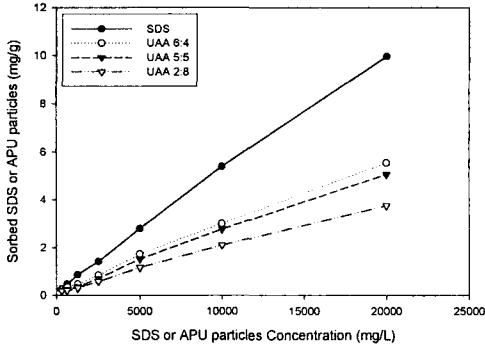


Fig. 1. Sorption equilibrium of SDS or APU particles onto soil.

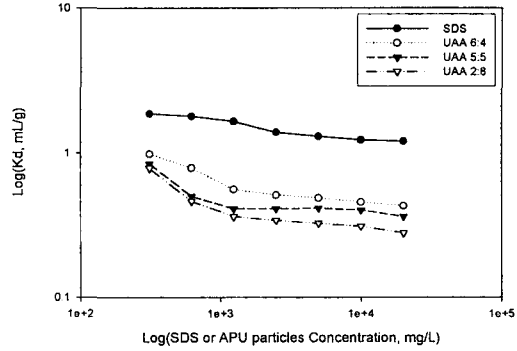


Fig. 2. Distribution of SDS or APU particles between soil and aqueous pseudophase.

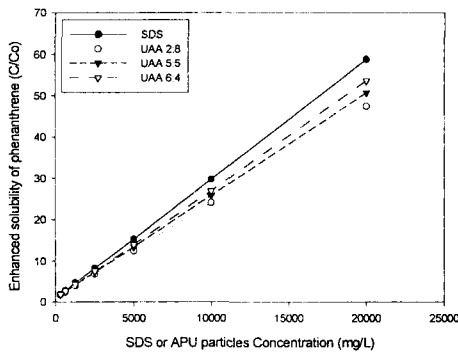


Fig. 3. Enhanced solubility of phenanthrene at aqueous phase containing SDS or APU particles.

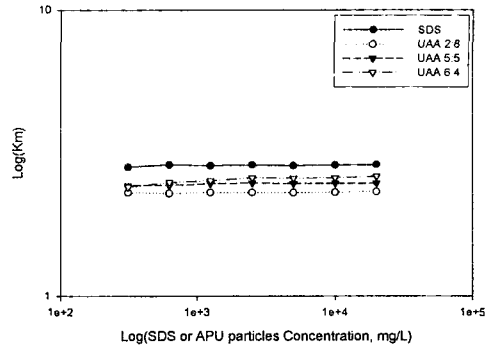


Fig. 4. Phenanthrene partition coefficient between SDS or APU particles pseudophase and aqueous pseudophase.

그림 4는 SDS or APU particle pseudophase와 aqueous pseudophase 사이에서의 phenanthrene distribution coefficient(K_m)를 나타내었다. APU solution의 phenanthrene에 대한 K_m 값은 APU particles의 농도가 증가함에 따라 약간 증가하였다. 따라서, 위에 언급된 결과는 APU particles이 그들의 소수성 세그먼트 내부에 phenanthrene을 용해시킬 수 있다는 것을 나타낸다. phenanthrene을 용해하는 APU particles의 효율은 SDS solution이 약간 더 좋았지만, APU particles 중에서는 소수성 세그먼트가 큰 UAA 6:4가 훨씬 좋다는 것을 알 수 있었다.

3-3. Desorption equilibrium and kinetics of sorbed phenanthrene onto soil

그림 5는 SDS와 APU particles이 존재하는 aqueous pseudophase와 soil 사이에서의 phenanthrene의 분포(K_d)를 나타낸다. phenanthrene의 K_d 값은 solution에서의 APU particles와 SDS의 농도가 증가함에 따라 감소했다. 이것은 soil에 흡착된 phenanthrene이 추출되었고, aqueous pseudophase에 용해되었다는 것을 나타낸다. SDS의 농도가 CMC보다 작을 때 SDS solution은 K_d 값이 거의 감소하지 않았다. 그러나, 순수한 물과 비교하여 K_d 값은 증가했다. 이 결과는 SDS가 CMC 이하의 농도일 때, SDS monomer들이 토양에 흡착되어 aqueous phase에 있는

phenanthrene의 흡착을 야기한다라고 생각할 수 있다. 그러므로, SDS는 단지 CMC보다 더 큰 농도에서만 흡착된 phenanthrene을 추출할 수 있다고 생각될 수 있다.

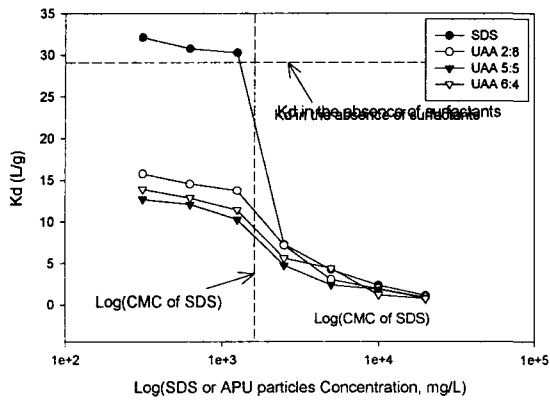


Fig. 5. Distribution of phenanthrene between soil and aqueous pseudophase containing SDS or APU particles

4. References

1. David. A. Edwards, Richard G. Luthy, and Zhongbao Liu, Solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons in micellar nonionic surfactant solutions, Environ. Sci. Technol., 25, 127-133, 1991.
2. José Fortin, William A. Jury, Michael A. Anderson, Enhanced removal of trapped non-aqueous phase liquids from saturated soil using surfactants solutions, Journal of Contaminant Hydrology, 24, 247-267, 1997.
3. W. CHU and W. C. SO, Modeling the two stages of surfactant-aided soil washing, Wat. Res., 35, 761-767, 2001.
4. JU-YOUNG KIM, CLAUDE COHEN, and MICHAEL L. SHULER, Use of amphiphilic polymer particles for in situ extraction of sorbed phenanthrene from a contaminated aquifer material, Environ. Sci. Technol., 34, 4133-4139, 2000
5. David A. Edwards, Zafar Adeel, and Richard G. Luthy, Distribution of nonionic surfactant and phenanthrene in a sediment/aqueous system, Environ. Sci. Technol., 28, 1550-1560, 1994.