

有机蒙脱石/聚氨酯海绵复合气凝胶去除疏水性有机污染物性能

何诗雅^{1,2,3}, 刘相君^{1,2,3}, 韦寿淑^{1,2,3}, 陈情泽^{1,2,3}, 朱润良^{1,2,3}

(1. 中国科学院广州地球化学研究所矿物学与成矿学重点实验室/广东省矿物物理与材料开发重点实验室, 广州 510640; 2. 中国科学院深地科学卓越创新中心, 广州 510640; 3. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘 要: 疏水性有机污染物对生态系统和人类健康造成了严重危害, 亟需开发低成本、高效、环保及可再生的吸附剂用于去除疏水性有机污染物。通过超声溶胀和冷冻干燥法制得密度低(34.61 mg/cm^3)、疏水性强和可燃性低的有机蒙脱石/聚氨酯海绵复合气凝胶。对该复合气凝胶的形貌和结构进行了分析, 并探究了其对疏水性有机污染物、油和有机溶剂的吸附/吸收能力。结果表明: 有机蒙脱石/聚氨酯海绵复合气凝胶对苯蒸汽的静态吸附量可达 682.3 mg/g , 对溶液中双酚 A 和硝基苯的吸附量分别为 339.8 mg/g 和 137.0 mg/g , 对不同油和有机溶剂的吸收量为 $20.8\sim 37.0 \text{ g/g}$, 且具有良好的可重复利用性。此外, 有机蒙脱石/聚氨酯海绵复合气凝胶对实际污水中的有机物也有较好的吸收性能(7.12 g/g), 且易于回收利用, 有望作为一种高效的蒙脱石基吸附材料应用于污染控制领域。

关键词: 蒙脱石; 气凝胶; 吸附; 有机污染物; 油/水分离

中图分类号: X131.2 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)10-3205-12

网络出版时间: 2024-08-09



随着全球工业化的发展, 有机污染物的排放问题日益凸显, 对环境造成的恶化引起了广泛关注^[1-2]。其中, 疏水性有机污染物(HOCs)由于低溶解度和难以降解的特性, 对生态系统和人类健康构成了严重威胁^[3]。与此同时, 石油化工污染泄露事件的频发以及工业含油废水的排放, 使得含油废水的处理成为亟需解决的重要问题^[4]。在众多处理方法中, 吸附法由于能耗低、操作简单、工艺流程短等优势, 成为应用最广泛的方法之一^[1, 5]。目前, 已经开发了多种吸附剂来去除 HOCs 和处理含油废水, 包括活性炭^[6]、石墨烯^[7]、生物炭^[8]和沸石分子筛^[9]等多孔材料。然而, 碳基多孔材料的热稳定性差且具有可燃性, 使其在高温场景中的应用以及热再生过程中存在安全隐患; 沸石分子筛等硅基多孔材料的制备工艺相对复杂且难以同时去除多种有机污染物。因此, 开发低成本、高效、环保、可再生的吸附剂具有重要意义。

近年来, 黏土矿物基吸附材料由于原材料成本

低、制备工艺简单以及环境友好等特点而备受关注^[5]。蒙脱石是一种常见的层状黏土矿物, 具有天然的微纳米结构, 比表面积大且层间含有可交换的阳离子。对蒙脱石进行无机改性或有机插层等方法, 调控蒙脱石的结构和表面性质, 制备得到具有不同功能的吸附材料用于环境污染修复领域已有大量研究^[10-12]。然而, 蒙脱石是粉末状材料, 粉末状吸附剂在实际应用过程中存在易堵塞、易泄露和难回收等不足, 将蒙脱石制成固定成型的气凝胶材料是一种有效的改善方法^[13]。然而, 由于天然蒙脱石表面亲水, 因此, 以天然蒙脱石为前驱体制备的气凝胶材料主要用于去除水体中的重金属和阳离子染料等污染物, 对 HOCs 的去除效果往往较差^[14]。通过离子交换法将阳离子表面活性剂插入蒙脱石层间, 可使蒙脱石表面由亲水性向疏水性转变, 从而提高蒙脱石对 HOCs 的吸附性能^[15-16]。此外, 蒙脱石基气凝胶的机械强度较低, 在水相环境的长期振荡中难以保持结构, 且在使用过程中容易破碎, 难以重复

收稿日期: 2024-02-28。 修订日期: 2024-04-22。

基金项目: 中国科学院青年创新促进会项目(2020347); 广东省自然科学基金杰出青年基金(2023B1515020006); 广东省科技计划项目(2023B1212060048)。

第一作者: 何诗雅(1995—), 女, 博士研究生;

刘相君(1998—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 陈情泽(1991—), 男, 博士, 副研究员。

Received date: 2024-02-28. Revised date: 2024-04-22.

First author: HE Shiya (1995—), female, Doctoral candidate;

LIU Xiangjun (1998—), female, Master candidate.

E-mail: heshiya@gig.ac.cn; 18062441976@139.com.

Correspondent author: CHEN Qingze (1991—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: chenqingze@gig.ac.cn

利用, 因此, 需要进一步提高其机械性能。

聚氨酯海绵是一种易生物降解的多孔材料, 具有廉价易得、密度低以及尺寸形状可调控等特点, 且含有大量的富电子原子和基团^[17–19], 常作为构建新型吸附剂的基体, 以提高吸附剂的机械性能和抗压强度^[20]。然而, 由于聚氨酯海绵具有两亲性, 可以同时吸附各种有机溶剂和水, 不具有选择性吸附/吸收功能, 因此对有机污染物的吸附/吸收能力有限^[21]。研究人员多利用聚氨酯海绵表面丰富的基团对其进行改性处理, 比如在孔结构中负载疏水材料(如高分子聚合物、碳纳米材料等), 以达到更好的有机污染控制能力^[22–23]。但高分子聚合物、碳纳米材料等材料制备过程繁琐, 且在实际环境使用时存在易燃隐患, 不利于实际应用。因此, 以海绵为基体, 低成本开发工艺简单、具有良好热稳定性的复合污染控制材料十分

重要。

基于以上研究背景, 本工作通过超声溶胀和冷冻干燥法制得密度低、可回收利用和经济高效的有机蒙脱石/聚氨酯海绵复合气凝胶(PU/CS-C16Mnt)。如图 1 所示, 首先, 使用十六烷基三甲基溴化铵(C16)对蒙脱石(Mnt)进行有机改性, 提升疏水性, 获得有机蒙脱石(C16Mnt); 然后, C16Mnt 经过超声溶胀后层间域扩张成有机蒙脱石片层; 最后, 以廉价易得的聚氨酯海绵(PU)为骨架, 壳聚糖为交联剂, 通过浸渍负载将有机蒙脱石片层负载在 PU 骨架上, 进一步冷冻干燥得到 PU/CS-C16Mnt。本工作探究了所得复合气凝胶对气相环境中的苯、液相环境中的双酚 A 和硝基苯以及油和有机溶剂的吸附/吸收性能, 测试了复合气凝胶的重复利用性和可燃性, 以期拓展有机蒙脱石气凝胶在有机污染控制领域的应用范围。

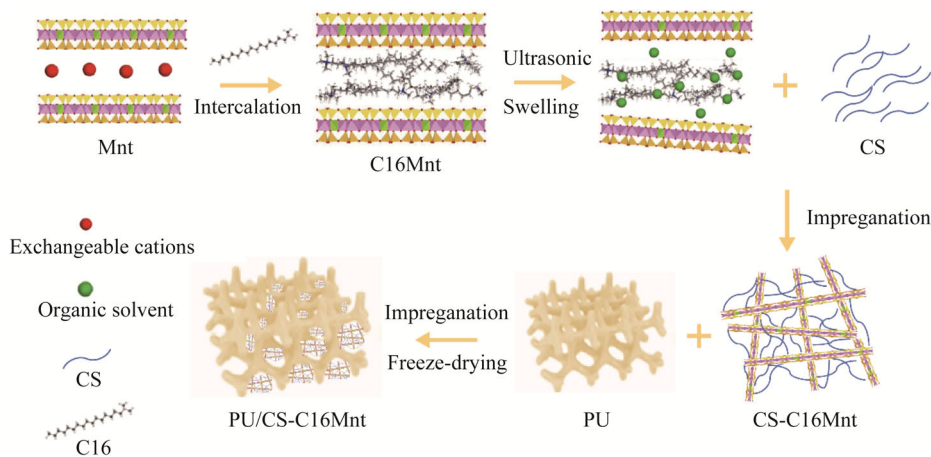


图 1 PU/CS-C16Mnt 合成步骤示意图

Fig. 1 Schematic illustration for the synthesis of PU/CS-C16Mnt

1 实验

1.1 材料制备

蒙脱石(Mnt), 购买于中国内蒙古自治区赤峰市, 其纯度>95% (质量分数), 阳离子交换容量(CEC)为 114 mmol/100 g。十六烷基三甲基溴化铵($C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$, C16)、叔丁醇($C_4H_{10}O$, TBA)、环己烷(C_6H_{12} , CYH)、正己烷(C_6H_{14})、乙酸(CH_3COOH)和四氯化碳(CCl_4)纯度均为分析纯; 苏丹 IV($C_{24}H_{20}N_4O$)和亚甲基蓝($C_{16}H_{18}N_3ClS$)纯度为生物级染料; 双酚 A($C_{15}H_{16}O_2$, BPA)纯度>99%; 硝基苯($C_6H_5NO_2$, NB)纯度>99.5%; 氢氧化钾(KOH)纯度为优级纯, 上述试剂购买于上海麦克林生化科技有限公司。壳聚糖($C_6H_{11}NO_4$, CS), 其脱乙酰度 $\geq 95\%$; 二甲基硅油($C_6H_{18}OSi_2$)纯度为分析

纯; 二甲苯(C_8H_{10})和液体石蜡纯度为化学纯, 上述试剂购于阿拉丁(上海)试剂有限公司。盐酸(HCl)购自广州化学试剂厂。90#汽油购于广州某加油站。密度为 25 kg/m^3 的聚氨酯海绵(PU25)购买于南京康普有限公司, 密度为 35 kg/m^3 的聚氨酯海绵(PU35)购买于广州锦添有限公司。

有机蒙脱石(C16Mnt)的制备: 将 8.31 g 的 C16 溶解于 400 mL 超纯水中, 并向其中投入 20 g 粒径为 200 目($80\text{ }\mu\text{m}$)的蒙脱石, 使得 C16 添加量为蒙脱石 CEC 的 1 倍。在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴搅拌 2 h 后盖上保鲜膜, 然后在 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 老化 12 h 后悬浮液呈半凝胶的状态。将上述混合物转移至离心瓶, 放入离心机中 $2\text{ }500\text{ r/min}$ 离心 10 min 使固液分离, 倒掉上清液后再用超纯水离心洗涤 3 次。最后将底部的固体放入烘箱, $80\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干, 研磨, 过 200 目筛得到 C16Mnt。

有机蒙脱石/聚氨酯海绵复合气凝胶(PU/CS-C16Mnt)的制备: 将环己烷和叔丁醇以质量比 9:1 的比例混合制成有机溶剂, 再称取 1 g 的 C16Mnt 投入到 20 mL 有机溶剂中, 400 r/min 搅拌 1 h 后超声 10 min 制得 C16Mnt 悬浊液。称取 10 g 壳聚糖溶解于 100 mL 的质量分数为 1% 乙酸溶液中, 400 r/min 搅拌 1 h 制得质量分数为 1% 的壳聚糖溶胶, 将壳聚糖溶胶滴加到 C16Mnt 悬浊液中, 50 °C 水浴搅拌 3 h 制得溶胶。将聚氨酯海绵切成 1 cm×1 cm×1 cm 的小块, 用超纯水超声清洗 3 次后于 60 °C 烘箱干燥 2 h。将聚氨酯海绵置溶胶中浸泡 5 min, 让聚氨酯海绵充分吸收溶胶, 并多次挤压排出其中的气泡。然后将浸渍了溶胶的聚氨酯海绵转移至冻存管中, 25 °C 老化 12 h 使溶胶向凝胶转化。最后, 将装有凝胶的冻存管置于液氮中速冻 10 min, 完全冻结后放入冷冻干燥机中冷冻干燥 48 h 得到 PU/CS-C16Mnt。不同密度(PU25 和 PU35)的有机蒙脱石/聚氨酯海绵复合气凝胶分别记为 PU25/CS-C16Mnt、PU35/CS-C16Mnt。作为对比, 未复合聚氨酯海绵的有机蒙脱石气凝胶记为 CS-C16Mnt。

1.2 表征方法

采用 Carl Zeiss Supra 55 场发射扫描电子显微镜 (SEM) 观察样品的微观形貌; 采用德国 Dataphysics OCA20 接触角测量仪测试样品的亲疏水性; 采用德国 Bruker Vertex 70V 红外光谱仪 (FT-IR) 分析样品的官能团组成; 采用美国 Micromeritics ASAP2020 比表面积与孔径分析仪测试样品的比表面积和孔体积; 使用 Agilent 1260 高效液相色谱仪 (HPLC) 测试双酚 A 和硝基苯的浓度; 使用 Shimadzu TNM-L ROHS 总有机碳分析仪测定总有机碳含量; 表观密度测量方法参考《泡沫塑料及橡胶表观密度的测定》GBT6343-2009, 每个样品测量 3 次取平均值。

1.3 静态苯吸附实验

样品对苯的静态吸附等温线通过拜尔 BELSORP-max 智能重量吸附仪测试得到, 基于质量分析法来测试样品在静态下对气体和有机蒸气的吸附性能, 进而得到吸附等温线。测试前称取约 50 mg 样品置于仪器样品槽中, 将真空度抽至 10^{-3} Pa, 120 °C 脱气 8 h, 去除样品表面水分和其他杂质, 然后在 25 °C 下测量样品对苯的吸附等温线。

1.4 双酚 A 和硝基苯等温吸附及循环吸附实验

分别取 0.01 g 样品于若干 50 mL 离心管中, 加入 30 mL 浓度范围为 20~150 mg/L 的双酚 A 溶液或

20~300 mg/L 的硝基苯溶液。将离心管置于恒温摇床中以 50 r/min 振荡 12 h 至反应平衡, 随后将混合液用 0.22 μm 滤器过滤, 用液相色谱仪测量清液中双酚 A 和硝基苯的浓度。反应溶液初始 pH 值约为 (5±0.05), 用稀盐酸和氢氧化钾溶液调节。

为了评估样品吸附双酚 A 和硝基苯的可重复使用性, 在离心管中加入 0.1 g 样品, 再加入 30 mL 双酚 A (150 mg/L) 或硝基苯 (300 mg/L), 按照上述步骤进行吸附实验, 将吸附饱和后的样品用正己烷搅拌洗涤 3 h, 以充分去除复合材料中吸附的双酚 A 或硝基苯, 然后 50 °C 干燥 8 h, 对干燥后的样品进行重复实验并计算吸附率。

1.5 吸油性能及循环吸收实验

选择液体石蜡、二甲基硅油、二甲苯和四氯化碳作为有机污染物代表, 评估样品的吸收性能。首先, 称量 0.1 g 待测样品放入油或油水混合物中, 吸收 5 min 达到平衡后, 用镊子将气凝胶材料取出并悬空停滞 1 min, 使多余的油和有机溶剂在重力作用下滴落, 然后放置于 2 层滤纸的中间, 用镊子轻轻挤压, 将气凝胶吸收的油挤压出去, 多次挤压直至挤不出来。吸收量 (Q , g/g) 计算公式如下:

$$Q = \frac{M_t - M_0}{M_0} \quad (1)$$

式中: M_t (g) 为材料吸收后的质量; M_0 (g) 为材料吸收前的质量。

3 次平行实验后取其平均值为最终吸收量。在室温通过吸收-挤压的循环方式, 重复 10 次测试了材料的循环吸收能力, 通过式 (1) 计算每次循环实验样品的吸收量。

1.6 实际污水吸收实验

选择广州某火锅餐厅产生的实际污水来测试样品对实际污水中油脂的吸收性能。在处理前, 首先通过过滤去除了污水中的悬浮物, 得到了待处理的污水。分别称取 0.25 g 样品置于漏斗颈中, 从漏斗上部加入 15 mL 实际污水, 每次取用实际污水前需摇晃 10 s 将其混匀, 将缓慢流经样品的实际污水收集并以 11 000 r/min 离心 10 min, 随后收集上清液稀释至适宜浓度范围, 用总有机碳分析仪测量清液中总有机碳 (TOC) 的浓度。通过检测实际污水中 TOC 的浓度和进行吸收后的实际污水中 TOC 的浓度来计算气凝胶材料对污水中有机物的吸收量。

TOC 的测试方法: 在实际污水中加入磷酸后曝气, 使各种无机碳分解生成 CO_2 被驱除后再放入高温燃烧腔中经 900 °C 燃烧, 污水中的有机污染物高

温氧化生成 CO_2 ，产生的 CO_2 导入非分散式红外线 (NDIR) 光谱定量检测出 TOC 含量。

2 结果与讨论

2.1 材料的结构与表征

利用 SEM 对 PU25、PU35、PU25/CS-C16Mnt 和 PU35/CS-C16Mnt 进行微观形貌观察(图 2a)。结果表明，PU25 和 PU35 具有三维多孔网络结构，含有丰富的大孔，孔隙内均无填充，且骨架表面较为光滑。负载 CS-C16Mnt 后，PU25 和 PU35 中的孔

隙结构中充填了大量片絮状物质，说明 CS-C16Mnt 的成功负载。PU35/CS-C16Mnt 可观察到部分光滑的聚氨酯海绵表面，而 PU25/CS-C16Mnt 表面几乎被有机蒙脱石完全包覆，在聚氨酯海绵表面形成更加密集的有机蒙脱石团簇，呈现连续完整的粗糙结构，有利于提高其吸附性能。通过 BET 测试得到 PU25 和 PU25/CS-C16Mnt 的比表面积分别为 $2.57 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $10.57 \text{ m}^2/\text{g}$ ，孔体积分别为 $0.002 \text{ cm}^3/\text{g}$ 和 $0.022 \text{ cm}^3/\text{g}$ ，说明 CS-C16Mnt 成功负载在 PU25 上，并提高了复合气凝胶的比表面积和孔体积。

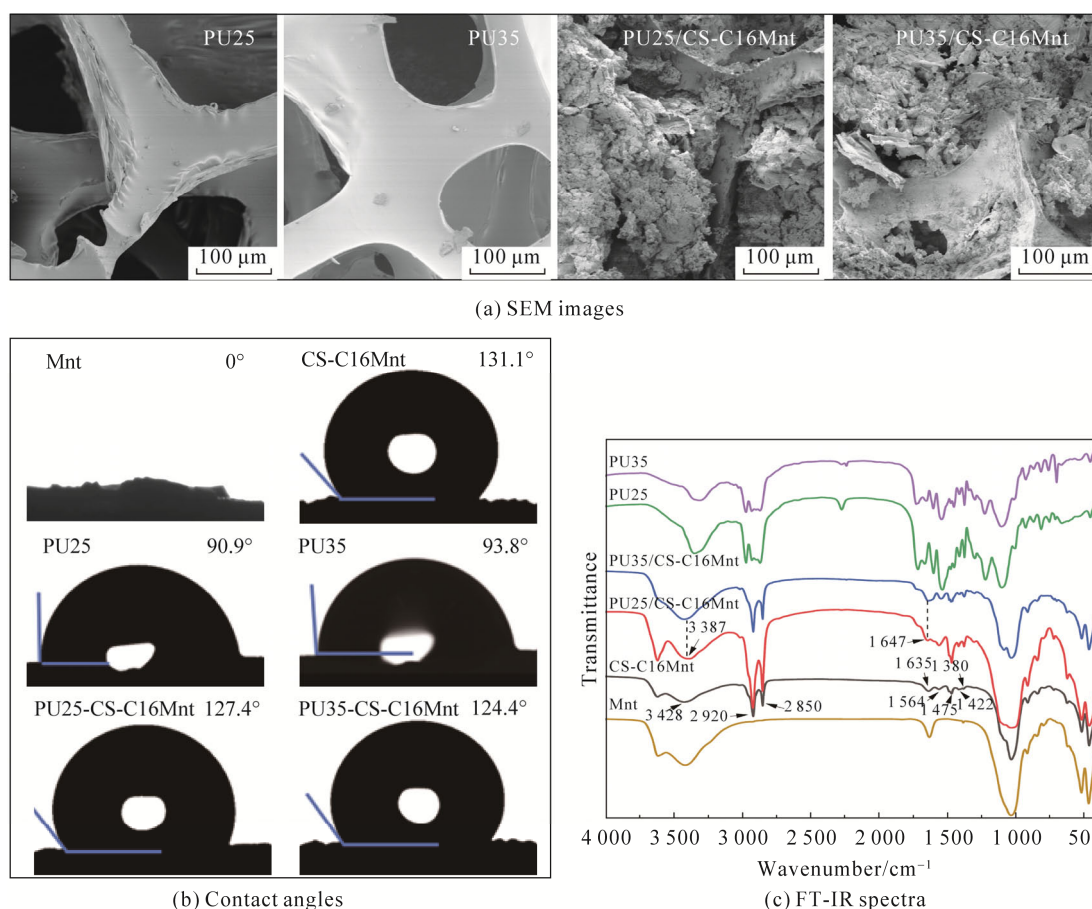


图2 样品的 SEM 照片、接触角及 FT-IR 谱
Fig. 2 SEM images, contact angles, and FT-IR spectra of samples

通过接触角测试来考察样品的疏水性，结果如图 2b 所示。蒙脱石是一种含水的铝硅酸盐矿物，表面大量的硅羟基使其很容易通过氢键与水分子结合，形成表面吸附水，几乎测不到接触角。PU25 的接触角为 90.9° ，PU35 的接触角为 93.8° ，均具有疏水性。CS-C16Mnt 样品中由于引入了疏水性表面改性剂 C16，具有最大的接触角 131.1° ，说明其具有很强的疏水性。PU/CS-C16Mnt 的接触角在 CS-C16Mnt 和 PU 之间，PU25/CS-C16Mnt 的接触角为 127.4° ，PU35/CS-C16Mnt 的接触角为 124.4° ，表明 CS-C16Mnt

的引入提高了 PU 的疏水性。根据 PU/CS-C16Mnt 与 PU 的密度差，换算得到 PU25/CS-C16Mnt 和 PU35/CS-C16Mnt 中气凝胶的负载量分别为 43.56% 和 25.55%。PU25/CS-C16Mnt 中 CS-C16Mnt 的负载量更大，因此疏水性更好，接触角也更大。

红外光谱可以表征材料在有机改性、复合聚氨酯海绵前后，结构中官能团或化学键的变化。Mnt、CS-C16Mnt、PU25、PU35、PU25/CS-C16Mnt 和 PU35/CS-C16Mnt 的 FT-IR 谱如图 2c 所示。与 Mnt 相比，CS-C16Mnt 出现了新的吸收峰，其中，波数

位于 2920 和 2850 cm^{-1} 的吸收峰可归因于 C16 中 —CH_2 的伸缩振动,而在 1475 cm^{-1} 处的吸收峰是由 —CH_2 的弯曲振动引起的^[24];波数位于 1564 、 1422 cm^{-1} 和 1380 cm^{-1} 的位置分别归属于 CS 中的 —NH_2 对称弯曲振动、C—N 弯曲振动和 C—H 弯曲振动^[25–26]。以上结果说明 CS-C16Mnt 中同时含有 C16 改性蒙脱石和壳聚糖。此外,CS-C16Mnt 在波数为 1635 cm^{-1} 处的特征吸收带在 PU25/CS-C16Mnt 和 PU35/CS-C16Mnt 中偏移至 1647 cm^{-1} ,且强度增加,这是 PU 的 —NCO 基团与 CS 的 —NH_2 基团形成了 —NHCONH— 的结果^[27–28]。前人研究表明,N—H 基团在氢键效应中起着重要作用,当氢键形成时,N—H 基团会影响吸收峰的位置和强度,使拉伸振动频率移到较低的波数^[29–30]。与 CS-C16Mnt 相比,PU25/CS-C16Mnt 和 PU35/CS-C16Mnt 中属于 O—H 和 N—H 的伸缩振动峰发生了约 41 cm^{-1} 的红移,由 3428 cm^{-1} 移动到了 3387 cm^{-1} ,这可能是因为 PU 的 O—H 和 N—H 通过氢键作用与 Mnt 表面的 —OH 和 CS 的 O—H 和 N—H 结合^[31]。以上结果表明,PU 与 CS-C16Mnt 之间通过共价键和氢键作用使 CS-C16Mnt 负载在 PU 骨架上。

2.2 苯静态吸附性能

将 C16Mnt、PU25、PU35、PU25/CS-C16Mnt 和 PU35/CS-C16Mnt 用于静态苯吸附实验,吸附等温线如图 3 所示。在低分压区,吸附质分子与吸附剂表面的亲和力占主导,此时吸附主要通过苯分子与吸附剂表面的作用,吸附能力取决于苯分子和有机改性剂之间的分配作用^[32]。C16Mnt 在低压区的吸附量高于 PU25/CS-C16Mnt 和 PU35/CS-C16Mnt,说明前者与苯分子之间的相互作用较强,这是由于 C16Mnt 中表面改性剂 C16 的含量最高。而 PU25/CS-C16Mnt 和 PU35/CS-C16Mnt 中由于含有壳聚糖和聚氨酯海绵,因此对苯分子的亲和力较弱。随着分压的逐渐增加,单层吸附向多层吸附转变,样品的孔结构对吸附苯分子起主导作用^[33]。

各个样品的苯吸附量按照 PU25/CS-C16Mnt (682.3 mg/g), PU35/CS-C16Mnt (581.5 mg/g), CS-C16Mnt (578.8 mg/g), PU25 (555.5 mg/g), PU35 (472.8 mg/g) 的顺序递减。PU25/CS-C16Mnt 具有最高的苯静态吸附性能,可归因于以下 2 点:在低压区,PU25/CS-C16Mnt 中的 C16 与苯分子之间存在较高的亲和力,可通过分子间作用力吸附苯分子;在高压区,PU25/CS-C16Mnt 由于存在较多的大孔结构,对苯的吸附量快速上升。对于固定成型

的吸附材料而言,材料的体积也是评估其吸附性能的重要影响因素,将 PU25、PU35、PU25/CS-C16Mnt 和 PU35/CS-C16Mnt 的吸附量按密度进行换算,可以得到相同体积下各个材料对苯的吸附量分别为 13.4 、 16.0 、 23.6 、 24.8 mg/cm^3 。相比 PU25 和 PU35,PU25/CS-C16Mnt 和 PU35/CS-C16Mnt 吸附相同质量的苯所需要的体积更小。

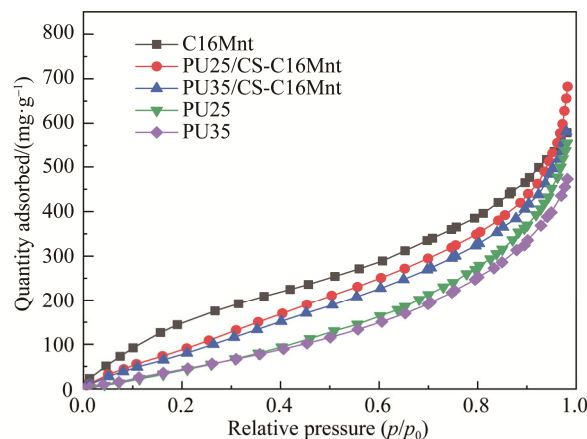


图 3 样品的静态苯吸附等温线

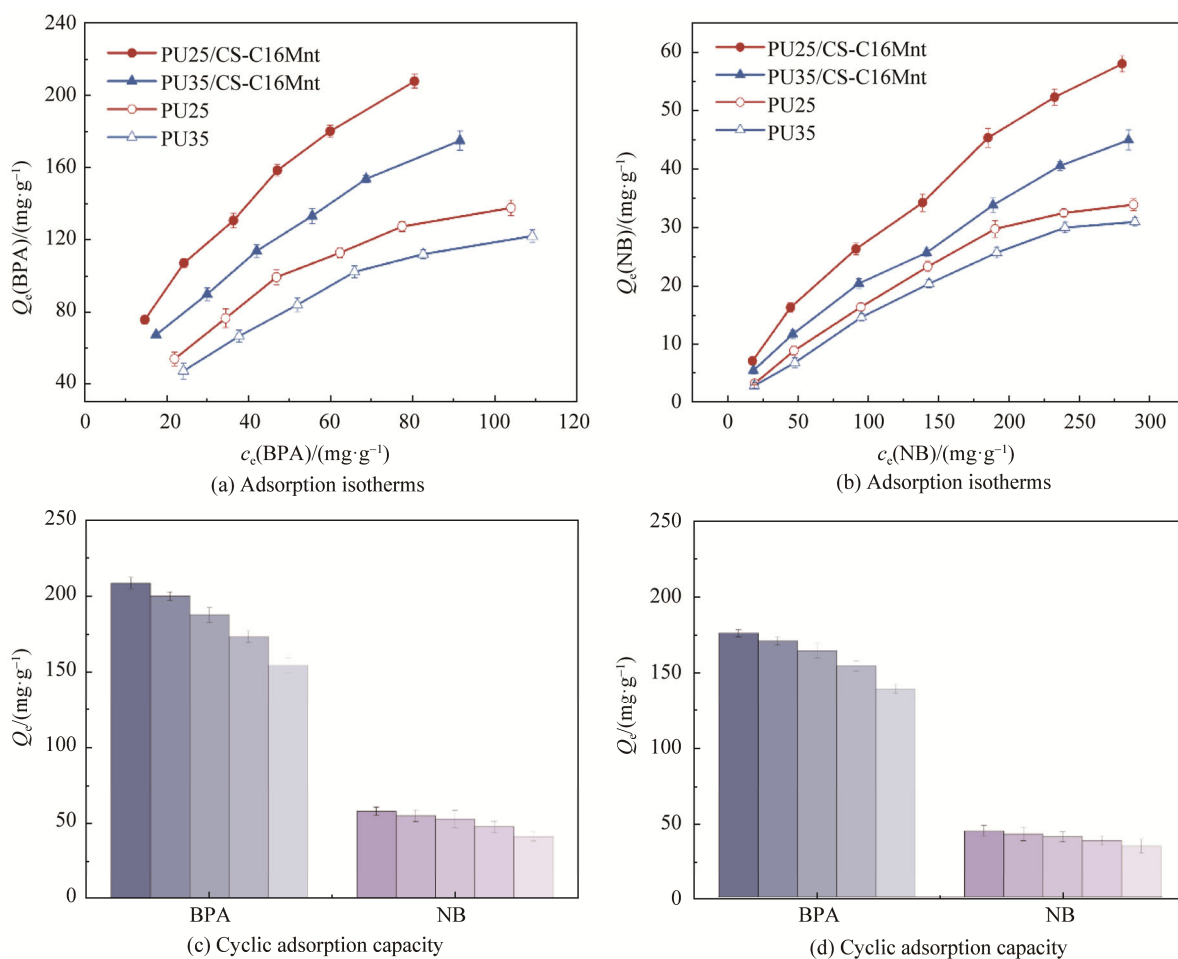
Fig. 3 Static benzene adsorption isotherms of samples

2.3 双酚 A 和硝基苯吸附性能

以不同溶解度的典型高毒性 HOCs(双酚 A 和硝基苯)为目标污染物,探究 PU 和 PU/CS-C16Mnt 对双酚 A 和硝基苯的吸附性能。本工作的目标污染物溶液初始 pH 值约为 5,吸附平衡后溶液的 pH 值均低于 6,因此在吸附过程中,双酚 A 和硝基苯都主要以分子形式存在,可以视为非离子型有机物。图 4a 和图 4b 分别为 PU25、PU35、PU25/CS-C16Mnt 和 PU35/CS-C16Mnt 对双酚 A 和硝基苯的等温吸附曲线。相比于 PU25 和 PU35,PU25/CS-C16Mnt 和 PU35/CS-C16Mnt 对双酚 A 和硝基苯均有更高的吸附量。4 种吸附材料对双酚 A 的吸附量高低顺序为 PU25/CS-C16Mnt (339.8 mg/g), PU35/CS-C16Mnt (292.3 mg/g), PU25 (237.7 mg/g), PU35 (229.8 mg/g),对硝基苯的吸附量高低顺序为 PU25/CS-C16Mnt (137.0 mg/g), PU35/CS-C16Mnt (113.1 mg/g), PU25 (83.1 mg/g), PU35 (80.4 mg/g)。将吸附量按密度进行换算,得到相同体积下 PU25、PU35、PU25/CS-C16Mnt 和 PU35/CS-C16Mnt 对双酚 A 和硝基苯的吸附量为 5.7 、 7.8 、 11.8 、 12.5 mg/cm^3 和 2.0 、 2.7 、 4.7 、 4.8 mg/cm^3 ,由此可见,PU25/CS-C16Mnt 和 PU35/CS-C16Mnt 吸附相同质量的苯时所需要的体积最小。

原始蒙脱石层间域亲水, 通常对 HOCs 亲和性很弱, 通过在蒙脱石层间插入具有长烷基链的阳离子表面改性剂(如 C16)可以在蒙脱石层间域形成纳米尺寸的疏水相, 从而通过分配作用去除 HOCs^[10–11]。由于 PU/CS-C16Mnt 中含有 C16Mnt, 溶液中双酚 A 和硝基苯能够通过分配作用被复合材料吸附。在吸附的早期阶段, PU 吸附双酚 A 和硝基苯时, 有机成分会通过物理吸附过程渗透到孔隙中, 所以除分配作用外, PU/CS-C16Mnt 的吸附行为也与双酚 A、

硝基苯和复合气凝胶之间的毛细效应密切相关。在 PU/CS-C16Mnt 中, 双酚 A 和硝基苯的物理吸附受流体–孔壁强度和流体–流体相互作用以及气凝胶的孔隙特征的控制。PU/CS-C16Mnt 虽然含有 C16Mnt, 但因为 PU 也对双酚 A 和硝基苯具有一定的吸附能力, 故 PU/CS-C16Mnt 的吸附等温线并未表现出线性。综上所述, PU/CS-C16Mnt 在吸附双酚 A 和硝基苯过程中, 由于同时存在孔隙填充和分配作用, 呈现多层吸附直至孔隙被完全占据。



Q_e is the equilibrium adsorption capacity; c_e is the concentration of the contaminants at adsorption equilibrium.

图 4 样品对 BPA 和 NB 的吸附等温线及循环吸附性能

Fig. 4 Adsorption isotherms and cyclic adsorption capacity of samples for Bisphenol A (BPA) and Nitrobenzene (NB)

为了验证 PU25/CS-C16Mnt 和 PU35/CS-C16Mnt 重复吸附双酚 A 和硝基苯的能力, 进行了循环吸附实验。如图 4c 和图 4d 所示, 经过 5 次循环吸附实验, PU25/CS-C16Mnt 对双酚 A 的吸附量从 208.4 mg/g 下降到 154.7 mg/g, 对硝基苯的吸附量从 57.9 mg/g 下降到 41.6 mg/g, 吸附率分别下降至 74.2%和 71.9%; PU35/CS-C16Mnt 对双酚 A 的吸附量从 175.1 mg/g 下降到 138.6 mg/g, 对硝基苯的吸附量从 44.3 mg/g 下降到 34.5 mg/g, 吸附率分别下

降至 79.1%和 77.9%, 表明 PU25/CS-C16Mnt 和 PU35/CS-C16Mnt 具有良好的重复使用性。随着再生次数的增加, PU 基体上 CS-C16Mnt 的损失率逐渐增加, 气凝胶不断从海绵孔隙中脱落, 导致 PU/CS-C16Mnt 对 HOCs 的吸附率的降低。经过 5 次循环吸附后, PU25/CS-C16Mnt 对双酚 A 和硝基苯的吸附量仍大于 PU25 的 137.8 mg/g 和 33.8 mg/g, PU35/CS-C16Mnt 对双酚 A 和硝基苯的吸附量仍大于 PU35 的 122.3 mg/g 和 30.9 mg/g, 说明重复利用

5 次后气凝胶仅部分脱落, 大部分 CS-C16Mnt 仍负载在聚氨酯海绵孔隙中。在实际应用中, 考虑到气凝胶材料表面疏水的特性, 可将材料填充至吸附柱中, 制成专门的吸附装置, 用于污水处理。当污水通过吸附柱时, 气凝胶材料能够快速吸附水中的污染物, 达到净化水质的目的。

进一步通过红外表征分析材料吸附反应前后官能团的变化。如图 5 所示, PU25/CS-C16Mnt 吸附了双酚 A 和硝基苯后均出现了新的特征峰。PU25/CS-C16Mnt+BPA 在 $3\ 061$ 、 $1\ 612\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 512\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰分别属于双酚 A 中芳环的 C—H、C=C 和 C=C—H 伸缩振动^[34]; PU25/CS-C16Mnt+NB 样品中, $1\ 551\ \text{cm}^{-1}$ 处出现了属于硝基苯中的 NO_2 不对称伸缩振动^[35], 说明 BPA 和 NB 分子成功吸附在 PU25/CS-C16Mnt 上。此外, PU25/CS-C16Mnt 吸附 BPA 和 NB 后, 属于 O—H 和 N—H 的伸缩振动峰位由 $3\ 387\ \text{cm}^{-1}$ 移动到 $3\ 419\ \text{cm}^{-1}$, 表明材料中的 O—H 和 N—H 参与了双酚 A 和硝基苯的吸附反应^[36]。

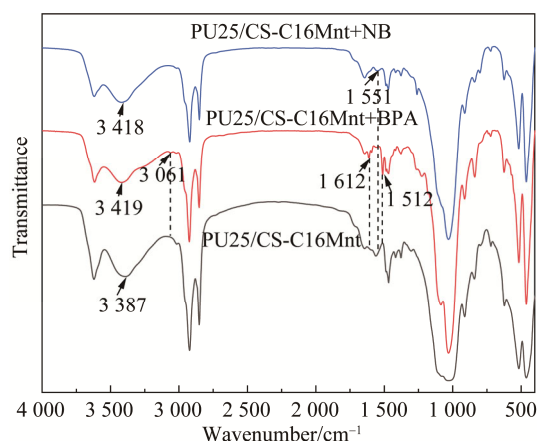


图 5 PU25/CS-C16Mnt 吸附 BPA 和 NB 前后的 FT-IR 谱
Fig. 5 FT-IR spectra of PU25/CS-C16Mnt before and after BPA and NB adsorption

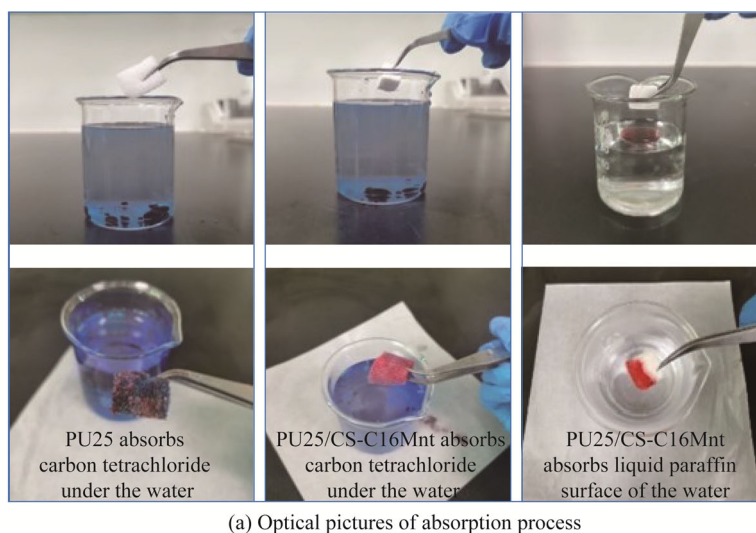
2.4 油和有机溶剂吸收性能

用亚甲基蓝将超纯水染成蓝色, 用苏丹 IV 将四氯化碳和液体石蜡染成红色, 再分别把染色的四氯化碳和液体石蜡滴入水中形成油水混合物, 四氯化碳由于密度较大沉入水底, 液体石蜡则会浮在水面。用镊子分别夹住 PU25 和 PU25/CS-C16Mnt, 让其吸收水底的四氯化碳。由图 6a 可见, PU25 从油水混合物中取出后同时吸收了大量水和四氯化碳, 而 PU25/CS-C16Mnt 则主要吸收四氯化碳, 这说明 PU25/CS-C16Mnt 具有良好的亲油疏水性, 对水底重油有着很好的分离效。此外, PU25/CS-C16Mnt 由于疏水性和低密度的特性, 使其能浮在水面并选

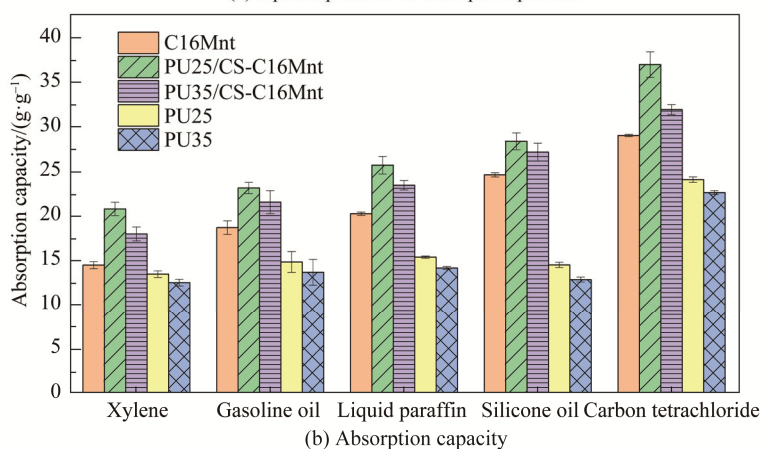
择性地吸收液体石蜡, 直至水面的红色液体石蜡被完全吸收, 得到干净清澈的水。由此可见, PU25/CS-C16Mnt 具有良好的疏水性和亲油性, 选择性地吸收油和有机溶剂, 在水的底部和表面均实现油水分离。

为了探究 CS-C16Mnt、PU25、PU35、PU25/CS-C16Mnt 和 PU35/CS-C16Mnt 对油和有机溶剂的吸收能力, 选取了二甲苯、汽油、液体石蜡、二甲基硅油和四氯化碳进行吸收性能测试。由图 6b 可见, 样品对不同油及有机溶剂呈现不同的吸收能力, 相比于 CS-C16Mnt、PU25 和 PU35, PU25/CS-C16Mnt 和 PU35/CS-C16Mnt 均表现出更优的吸收能力, 其中, PU25/CS-C16Mnt 对二甲苯、汽油、液体石蜡、二甲基硅油和四氯化碳的吸收量为 $20.8\sim 37.0\ \text{g/g}$ 。前人研究表明, 吸收量的差异主要取决于材料的多孔结构、亲油疏水性和油性物质的密度和黏度^[37]。PU25/CS-C16Mnt 和 PU35/CS-C16Mnt 兼具 PU 的多孔性和 C16 的亲油疏水性, 因此对不同油及有机溶剂均呈现出优异的吸收能力。将样品的吸收量按密度进行换算, 可以得到相同体积下材料的最大吸收量分别为 578.6 、 766.4 、 953.2 、 $1\ 280.6$ 、 $1\ 358.0\ \text{mg/cm}^3$ 。PU35/CS-C16Mnt 吸附相同质量的油和有机溶剂时所需要的体积更小。

在实际应用中, 循环利用和吸收液体的可回收性是油/有机溶剂吸收剂的重要指标, 实验测试了 PU25/CS-C16Mnt 和 PU35/CS-C16Mnt 对二甲苯、汽油、液体石蜡、二甲基硅油和四氯化碳的循环吸收性能(图 7a)。PU25/CS-C16Mnt 和 PU35/CS-C16Mnt 第 2 次吸油时吸收量较第 1 次减少。这是因为第 1 次吸油后, 部分油相粘附在 PU/CS-C16Mnt 内, 使得再次吸油达不到第 1 次的吸收量。在此后 10 次的重复实验过程中, PU/CS-C16Mnt 吸收量下降趋势缓慢。经过 10 次重复实验后, 吸收量仍能保持第 1 次吸收量的 82.8% 和 87.6% , 且仍大于单独 PU 的吸收量, 说明 PU25/CS-C16Mnt 和 PU35/CS-C16Mnt 具有稳定的吸收性能和良好的可重复利用性。此外, 还测试了 PU25/CS-C16Mnt 在不同方向的外力作用下的变形和回弹行为(图 7b)。结果表明, PU25/CS-C16Mnt 在挤压、弯曲和扭转过程中, 没有观察到开裂或者压碎现象, 且在外力移除后可以完全恢复到原来的尺寸和形态, 说明制备的 PU25/CS-C16Mnt 气凝胶具有较好的稳定性和压缩回弹性。表 1 总结了近年来无机材料(如铁氧化物)、有机合成材料(如聚二甲基硅氧烷、聚乙烯和甲壳素



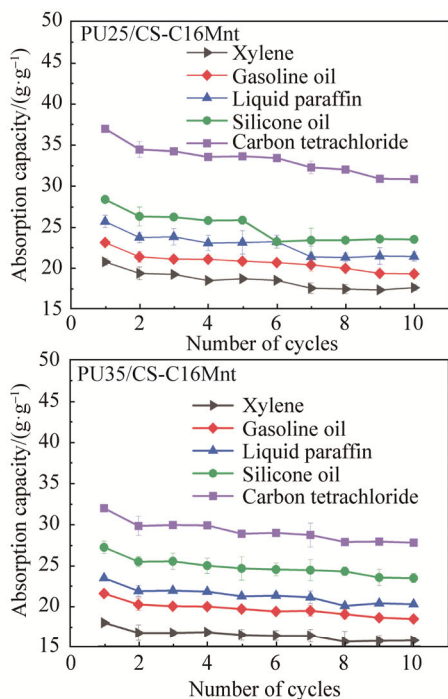
(a) Optical pictures of absorption process



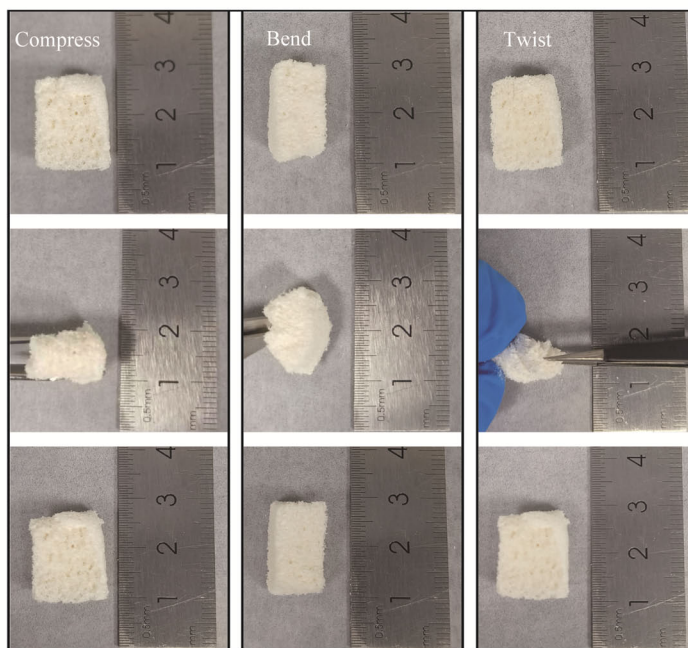
(b) Absorption capacity

图 6 样品对油和有机溶剂的吸收过程及吸容量

Fig. 6 Absorption process and absorption capacity of samples for oils and organic solvents



(a) Cyclic absorption capacity



(b) Optical pictures of PU25/CS-C16Mnt under different deformations

图 7 2 种复合气凝胶的循环吸收性能及 PU25/CS-C16Mnt 在不同变形作用下的光学照片

Fig. 7 Cyclic absorption capacity of two composite aerogel and optical pictures of PU25/CS-C16Mnt under different deformations

表 1 不同海绵复合材料对油和有机溶剂的吸收能力比较

Table 1 Comparison of absorption capacity of different sponge composites to oil and organic solvents

Material	Absorbed organics	Absorption capacity/(g·g ⁻¹)	Cycle number	Reference
Polydimethylsiloxane sponge	Dichloromethane, <i>n</i> -hexane, petrol, diesel oil, toluene	5–20	10	[38]
Fe ₃ O ₄ /HDPE PU sponge	Toluene, hexane, dichloromethane, chloroform, cook oil, carbon tetrachloride	15–52	10	[19]
Silane-coated chitin sponge	Chloroform, gasoline oil, toluene, hexane	29–58	10	[2]
PDMS sponge	<i>n</i> -hexane, methylbenzene, carbon disulfide, dichloromethane, silicone oil, olive oil	7–15	25	[39]
Magnetic PU sponge	<i>n</i> -hexane, solvent naphtha(#6), petroleum ether, gasoline, benzene, THF, kerosene, lubricate oil	10–35	10	[18]
Silylated wood sponge	Hexane, petroleum ether, toluene, silicone oil, motor oil	16–41	10	[40]
PDMS sponge	N, N-dimethyl methane, dichloromethane, acetone, toluene, 1,2-dichlorobenzene, chloroform, methanol, ethanol, silicone oil, motor oil, transformer oil	4–11	20	[41]
PU25/CS-C16Mnt	Xylene, gasoline oil, silicone oil, liquid paraffin, carbon tetrachloride	21–39	10	This work

等)和海绵的复合材料及其对油/有机溶剂的吸收性能。发现 PU25/CS-C16Mnt 的吸收能力和重复利用性能都属于中上水准,具有原料丰富、价格低廉和易规模化制备等优点,是一种较为理想且有实际应用潜力的油水分离材料。

2.5 实际污水吸收性能

为了评估材料在实际污水治理中的潜力,测试了气凝胶材料对实际污水中油脂的去除效果。将适量的有机污水滴入装有样品的漏斗中,样品在污水缓慢流经漏斗颈的过程中完成对污水的吸收,吸收

量列于表 2。PU25、PU35、PU25/CS-C16Mnt 和 PU35/CS-C16Mnt 对 TOC 浓度为 5.66 g/L 的实际污水中有机污染物的吸收量为 5.00~7.12 g/g。其中,PU25/CS-C16Mnt 对实际污水的吸收量最高,为 7.12 g/g。同样将样品的吸收量按密度进行换算,可以得到相同体积下各个材料对实际污水中有机污染物的吸收量为 137.9、169.6、246.4、270.7 mg/cm³。综上所述,PU25/CS-C16Mnt 和 PU35/CS-C16Mnt 对实际污水有着较好的吸收性能且易于回收利用,在有机污染控制领域有着一定的实际应用前景。

表 2 样品对实际污水中有机污染物的吸附/吸收量

Table 2 Adsorption/absorption capacity of samples to real wastewater

Sample	TOC mass concentration/(g·L ⁻¹)	Adsorption/absorption capacity/(g·g ⁻¹)	Adsorption/absorption capacity in the same volume/(mg·cm ⁻³)
Real wastewater	5.66		
PU25	4.23	5.72	137.9
PU35	4.41	5.00	169.6
PU25/CS-C16Mnt	3.88	7.12	246.4
PU35/CS-C16Mnt	4.07	6.36	270.7

2.6 可燃性测试

在实际污水治理和石油开发过程中,有机污染物的泄露、燃烧和爆炸事件频发,因此要求有机污染控制材料具有较低的可燃性。另外,VOCs 的吸附-脱附循环过程也对有机污染控制材料的耐温性有一定要求^[42],所以测试样品的可燃性十分重要。采用燃烧测试对比了 PU25 和 PU25/CS-C16Mnt 在火焰上的燃烧速度,通过评估火焰在样品中传播的能力来测试样品的可燃性。图 8 显示了样品的燃烧

测试过程,样品直接暴露于火焰之上时,燃烧时间为 5 s。PU25 表现出有大量火焰和大量烟的燃烧现象,当火焰移除样品后,PU25 全部融化产生熔滴。而 PU25/CS-C16Mnt 则表现出有少量火焰和无烟的燃烧现象,当火焰移除样品后,样品下方没有熔滴产生。燃烧测试的结果表明,与有机蒙脱石复合可以显著改善聚氨酯海绵的易燃性,PU25/CS-C16Mnt 作为有机污染控制材料,具有较好的耐温性和较低的可燃性。

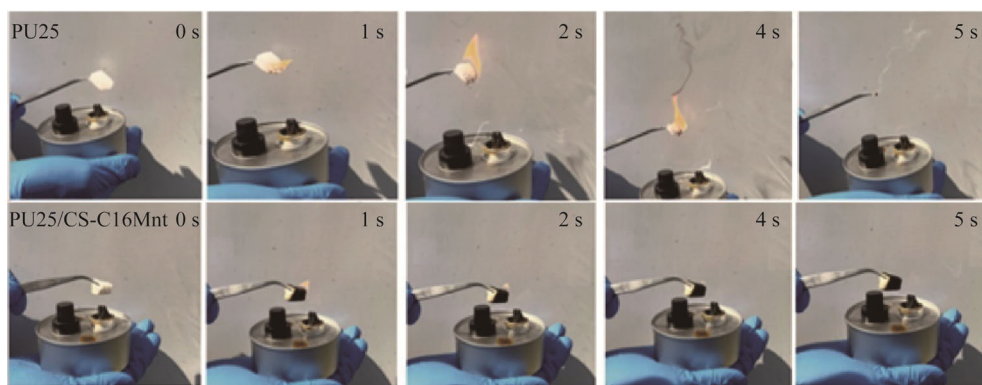


图8 PU25 和 PU25/CS-C16Mnt 的可燃性测试
Fig. 8 Flammability tests of PU25 and PU25/CS-C16Mnt

3 结论

1) 采用“超声溶胀和冷冻干燥法”策略制得密度低(34.61 mg/cm^3)、疏水性强和可燃性低的有机蒙脱石/聚氨酯海绵复合气凝胶。SEM 和 FT-IR 结果表明 CS-C16Mnt 负载在 PU 骨架上, 且通过共价键和氢键作用相结合。

2) PU25/CS-C16Mnt 对有机污染物具有优异的吸附性能, 对苯的静态吸附量可达 682.3 mg/g , 对双酚 A 和硝基苯的吸附量为 339.8 mg/g 和 137.0 mg/g 。吸附方式包括有机分配和孔隙填充。

3) PU25/CS-C16Mnt 对不同油和有机溶剂的吸收量为 $20.8\sim 37.0 \text{ g/g}$, 且经过 10 次循环实验后吸收率仍能保持在 $82.8\%\sim 87.6\%$, 具有稳定的吸收性能和良好的可重复利用性。

4) PU25/CS-C16Mnt 对实际污水中的油脂有较好的吸收性能(7.12 g/g)且易于回收利用, 有望作为一种高效的蒙脱石基吸附材料应用于有机污染控制领域。

参考文献:

- [1] CHEN Q Z, ZHU R L, ZHU Y P, et al. Adsorption of polyhydroxy fullerene on polyethylenimine-modified montmorillonite[J]. Appl Clay Sci, 2016, 132–133: 412–418.
- [2] DUAN B, GAO H M, HE M, et al. Hydrophobic modification on surface of chitin sponges for highly effective separation of oil[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2014, 6(22): 19933–19942.
- [3] HUANG Y, SUN Y F, LIU H. Fabrication of chitin nanofiber-PDMS composite aerogels from Pickering emulsion templates with potential application in hydrophobic organic contaminant removal[J]. J Hazard Mater, 2021, 419: 126475.
- [4] CHANG M J, ZHU W Y, LIU J, et al. Fabrication of elastic SiO_2 aerogels with prominent mechanical strength and stability reinforced by SiO_2 nanofibers and polyurethane for oil adsorption[J]. Sep Purif Technol, 2024, 341: 126914.
- [5] EWIS D, BA-ABBAD M M, BENAMOR A, et al. Adsorption of

organic water pollutants by clays and clay minerals composites: A comprehensive review[J]. Appl Clay Sci, 2022, 229: 106686.

- [6] ZHANG W X, CHENG H R, NIU Q, et al. Microbial targeted degradation pretreatment: A novel approach to preparation of activated carbon with specific hierarchical porous structures, high surface areas, and satisfactory toluene adsorption performance[J]. Environ Sci Technol, 2019, 53(13): 7632–7640.
- [7] ERSAN G, APUL O G, PERREAULT F, et al. Adsorption of organic contaminants by graphene nanosheets: A review[J]. Water Res, 2017, 126: 385–398.
- [8] LUO Z R, YAO B, YANG X, et al. Novel insights into the adsorption of organic contaminants by biochar: A review[J]. Chemosphere, 2022, 287(Part 2): 132113.
- [9] ZHOU L F, WANG M Q, YANG S L, et al. Facile synthesis of mesoporous ZSM-5 aided by sonication and its application for VOCs capture[J]. Ultrason Sonochem, 2022, 88: 106098.
- [10] ZHU R L, CHEN Q Z, ZHOU Q, et al. Adsorbents based on montmorillonite for contaminant removal from water: A review[J]. Appl Clay Sci, 2016, 123: 239–258.
- [11] YANG Y X, ZHU R L, CHEN Q Z, et al. Development of novel multifunctional adsorbent by effectively hosting both zwitterionic surfactant and hydrated ferric oxides in montmorillonite[J]. Sci Total Environ, 2021, 774: 144974.
- [12] LI L, SHENG G D. Cation-group interaction as the predominant force for adsorption of substituted dinitrobenzenes by smectite clays[J]. Environ Sci Pollut Res Int, 2019, 26(23): 24223–24234.
- [13] LU Y, WU H, CHEN Q. Facile preparation of fracture-free pectin/clay aerogel monoliths[J]. Mater Res Innov, 2015, 19(sup2): S2–46–S2–51.
- [14] SCHOONHEYDT R A, JOHNSTON C T. Surface and interface chemistry of clay minerals[M]//Developments in Clay Science. Amsterdam: Elsevier, 2013: 139–172.
- [15] ZHU R L, ZHU L Z, ZHU J X, et al. Structure of surfactant–clay complexes and their sorptive characteristics toward HOCs[J]. Sep Purif Technol, 2008, 63(1): 156–162.
- [16] ZHU R L, ZHOU Q, ZHU J X, et al. Organo-clays as sorbents of hydrophobic organic contaminants: Sorptive characteristics and approaches to enhancing sorption capacity[J]. Clays Clay Miner, 2015, 63(3): 199–221.
- [17] LIU D, WANG S Y, WU T, et al. A robust superhydrophobic polyurethane sponge loaded with multi-walled carbon nanotubes for efficient and selective oil-water separation[J]. Nanomaterials, 2021, 11(12): 3344.

- [18] LIU S H, XU Q F, LATTHE S S, et al. Superhydrophobic/superoleophilic magnetic polyurethane sponge for oil/water separation[J]. RSC Adv, 2015, 5(84): 68293–68298.
- [19] YU T L, HALOUANE F, MATHIAS D, et al. Preparation of magnetic, superhydrophobic/superoleophilic polyurethane sponge: Separation of oil/water mixture and demulsification[J]. Chem Eng J, 2020, 384: 123339.
- [20] ZHANG X Y, LI Z, LIU K S, et al. Bioinspired multifunctional foam with self-cleaning and oil/water separation[J]. Adv Funct Materials, 2013, 23(22): 2881–2886.
- [21] 程千会, 刘长松. 用于油水分离的超疏水氧化锌海绵的制备及其性能[J]. 中国表面工程, 2018, 31(1): 148–155.
- CHENG Qianhui, LIU Changsong. China Surf Eng, 2018, 31(1): 148–155.
- [22] XIONG Q C, BAI Q H, LI C, et al. Cost-effective, highly selective and environmentally friendly superhydrophobic absorbent from cigarette filters for oil spillage clean up[J]. Polymers, 2018, 10(10): 1101.
- [23] LIU Y, MA J K, WU T, et al. Cost-effective reduced graphene oxide-coated polyurethane sponge as a highly efficient and reusable oil-absorbent[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2013, 5(20): 10018–10026.
- [24] YANG Y X, ZHU R L, CHEN Q Z, et al. A novel multifunctional adsorbent synthesized by modifying acidified organo-montmorillonite with iron hydroxides[J]. Appl Clay Sci, 2020, 185: 105420.
- [25] CHOKRADJAROEN C, RUJIRAVANIT R, THEERAMUNKONG S, et al. Degradation of chitosan hydrogel dispersed in dilute carboxylic acids by solution plasma and evaluation of anticancer activity of degraded products[J]. Jpn J Appl Phys, 2018, 57(1): 0102B5.
- [26] GHOSH A, ALI M A. Studies on physicochemical characteristics of chitosan derivatives with dicarboxylic acids[J]. J Mater Sci, 2012, 47(3): 1196–1204.
- [27] XU D, MENG Z, HAN M, et al. Novel blood-compatible waterborne polyurethane using chitosan as an extender[J]. J Appl Polym Sci, 2008, 109(1): 240–246.
- [28] JAVAID M A, KHERA R A, ZIA K M, et al. Synthesis and characterization of chitosan modified polyurethane bio-nanocomposites with biomedical potential[J]. Int J Biol Macromol, 2018, 115: 375–384.
- [29] CIRIMINNA R, MARQUES A C, BORDADO J C, et al. GreenCaps: Towards solid curing agents for sustainable polyurethane foams[J]. Sustain Chem Process, 2014, 2(1): 24.
- [30] WU Y B, WANG L, GUO B L, et al. Electroactive biodegradable polyurethane significantly enhanced Schwann cells myelin gene expression and neurotrophin secretion for peripheral nerve tissue engineering[J]. Biomaterials, 2016, 87: 18–31.
- [31] WANG L, WANG A Q. Adsorption characteristics of Congo Red onto the chitosan/montmorillonite nanocomposite[J]. J Hazard Mater, 2007, 147(3): 979–985.
- [32] CHEN Q Z, ZHU R L, DENG L L, et al. One-pot synthesis of novel hierarchically porous and hydrophobic Si/SiO₂ composite from natural palygorskite for benzene adsorption[J]. Chem Eng J, 2019, 378: 122131.
- [33] WANG Y B, SU X L, XU Z, et al. Preparation of surface-functionalized porous clay heterostructures via carbonization of soft-template and their adsorption performance for toluene[J]. Appl Surf Sci, 2016, 363: 113–121.
- [34] GARIKOE I, GUEL B, PERSSON I. Sorption of bisphenol A as model for sorption ability of organoclays[J]. Molecules, 2022, 27(14): 4343.
- [35] MCCULLAGH A M, GIBSON E K, PARKER S F, et al. The adsorption of nitrobenzene over an alumina-supported palladium catalyst: An infrared spectroscopic study[J]. Phys Chem Chem Phys, 2023, 25(38): 25993–26005.
- [36] WANG T, XUE L, ZHENG L W, et al. Biomass-derived N/S dual-doped hierarchically porous carbon material as effective adsorbent for the removal of bisphenol F and bisphenol S[J]. J Hazard Mater, 2021, 416: 126126.
- [37] 李瑞雪, 冯馨心, 李婷婷, 等. 冻融法构建超疏水纤维素/壳聚糖气凝胶及其吸油性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(4): 119–125.
- LI Ruixue, FENG Xinxin, LI Tingting, et al. Polym Mater Sci Eng, 2022, 38(4): 119–125.
- [38] ZHAO X, LI L X, LI B C, et al. Durable superhydrophobic/superoleophilic PDMS sponges and their applications in selective oil absorption and in plugging oil leakages[J]. J Mater Chem A, 2014, 2(43): 18281–18287.
- [39] YU C L, YU C M, CUI L Y, et al. Facile preparation of the porous PDMS oil-absorbent for oil/water separation[J]. Adv Mater Inter, 2017, 4(3): 1600862.
- [40] GUAN H, CHENG Z Y, WANG X Q. Highly compressible wood sponges with a spring-like lamellar structure as effective and reusable oil absorbents[J]. ACS Nano, 2018, 12(10): 10365–10373.
- [41] CHOI S J, KWON T H, IM H, et al. A polydimethylsiloxane (PDMS) sponge for the selective absorption of oil from water[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2011, 3(12): 4552–4556.
- [42] HAN Z W, KONG S L, SUI H, et al. Preparation of carbon-silicon doping composite adsorbent material for removal of VOCs[J]. Materials, 2019, 12(15): 2438.

Preparation of Organic Montmorillonite/Polyurethane Sponge Composite Aerogel for Removal of Hydrophobic Organic Contaminants

HE Shiya^{1,2,3}, LIU Xiangjun^{1,2,3}, WEI Shoushu^{1,2,3}, CHEN Qingze^{1,2,3}, ZHU Runliang^{1,2,3}

(1. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, CAS Key Laboratory of Mineralogy and Metallogeny/Guangdong Provincial Key Laboratory of Mineral Physics and Material, Guangzhou 510640, China;

2. CAS Center for Excellence in Deep Earth Science, Guangzhou 510640, China;

3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Extended Abstract

Introduction Hydrophobic organic pollutants in industrial wastewater and oil spillage have attracted wide attention. It is thus important to develop a variety of adsorbents like activated carbon, biochar, zeolite, graphene, *etc.*. However, carbon-based

porous materials exhibit poor thermal stability and flammability, having secure risks during high-temperature applications and thermal regeneration processes. Silicon-based porous materials like zeolite are complex to prepare and difficult to effectively remove multiple organic pollutants simultaneously. Montmorillonite-based adsorbents become popular due to their low cost and environmental friendliness. However, montmorillonite as a powder has challenges in practical applications such as clogging, leakage, and recovery difficulties. It is thus effective in converting montmorillonite into fixed-form aerogel materials.

Polyurethane sponge (PU) as an ideal substrate for developing porous aerogels can enhance the mechanical properties of the adsorbents due to its biodegradability, affordability, low density, and customizable dimensions. In this paper, low-density, recyclable, and cost-effective organic montmorillonite/polyurethane sponge composite aerogels were prepared *via* ultrasonic swelling and freeze-drying. The composite aerogel was evaluated for its adsorption/absorption capabilities towards benzene, bisphenol A, nitrobenzene, oils, and organic solvents. In addition, the reusability and flammability characteristics of the aerogel were also analyzed.

Methods An organic montmorillonite (*i.e.*, C16Mnt) was prepared with cetyltrimethylammonium bromide to modify montmorillonite. 1 g C16Mnt was added to 20 mL organic solvent (the mass ratio of cyclohexane to tertiary butanol is 9:1) to prepare a suspension C16Mnt. Chitosan sol was then introduced into the suspension C16Mnt and agitated in a water bath at 50 °C for 3 h, yielding a homogeneous sol. Subsequently, PU was immersed in the sol for 5 min to ensure a complete absorption. The sol-loaded PU was subsequently aged at 25 °C for 12 h, facilitating the transformation of the sol into a gel. The organic montmorillonite/polyurethane sponge composite aerogel (*i.e.*, PU/CS-C16Mnt) was fabricated *via* freezing the gel in liquid nitrogen for 10 min and subsequently freeze-drying for 48 h. The composite aerogels, differing in densities (PU25 and PU35), were denoted as PU25/CS-C16Mnt and PU35/CS-C16Mnt, respectively.

Results and discussion PU has a three-dimensional porous network structure and a smooth surface on its skeleton. The pore structure of PU undergoes a significant change after loading with CS-C16Mnt. The pores are filled with numerous organic montmorillonite clusters, resulting in a rougher surface, which is favorable for enhancing the adsorption performance. The incorporation of CS-C16Mnt also improves the hydrophobicity of PU. Furthermore, the infrared spectroscopic analysis reveals that CS-C16Mnt is loaded onto the PU skeleton through covalent bonds and hydrogen bonds formed between PU and CS-C16Mnt.

The PU/CS-C16Mnt exhibits exceptional adsorption capabilities for organic pollutants, based primarily on organic distribution and pore-filling mechanisms. The adsorption results indicate that PU25/CS-C16Mnt has the maximum static adsorption performance for benzene (*i.e.*, 682.3 mg/g). This superior performance can be attributed to the intense interactions with the benzene molecules and C16Mnt, as well as the presence of an abundance of macropores. Besides, PU25/CS-C16Mnt has excellent adsorption properties for bisphenol A and nitrobenzene, achieving adsorption capacities of 339.8 mg/g and 137.0 mg/g, respectively. The infrared spectroscopic results show that O—H and N—H in PU25/CS-C16Mnt participate in the adsorption process. The cyclic adsorption results show that the adsorption capacity of PU25/CS-C16Mnt for bisphenol A decreases from 208.4 mg/g to 154.7 mg/g, and the adsorption capacity of nitrobenzene decreases from 57.9 mg/g to 41.6 mg/g, which is still higher than that of original PU25.

Furthermore, PU25/CS-C16Mnt has good hydrophobicity and lipophilicity, which can selectively absorb oil and organic solvents with the maximum absorption capacity (*i.e.*, 20.8–37.0 g/g) of xylene, gasoline, liquid paraffin, dimethyl silicone oil and carbon tetrachloride. After 10 repeated experiments, the absorption capacity can still maintain 82.8% of the first absorption capacity. Also, PU25/CS-C16Mnt has a good absorption performance (*i.e.*, 7.12 g/g) for grease in actual sewage, and it is easily recyclable. The combustion behavior of PU25/CS-C16Mnt reveals that the incorporation of organic montmorillonite significantly enhances the flammable retardancy of pure PU.

Conclusions Organic montmorillonite/polyurethane sponge composite aerogel with low-density (*i.e.*, 34.61 mg/cm³), highly hydrophobic and low flammability was synthesized *via* ultrasonic swelling and freeze-drying. The montmorillonite/polyurethane sponge composite aerogel exhibited exceptional adsorption capabilities for organic pollutants, relying primarily on organic distribution and pore-filling mechanisms. The aerogel demonstrated a static adsorption capacity of 682.3 mg/g for benzene vapor and respective adsorption capacities of 339.8 mg/g for bisphenol A and 137.0 mg/g for nitrobenzene. The absorption capacity for various oils and organic solvents ranged from 20.8–37.0 g/g, with the excellent reusability. Furthermore, montmorillonite/polyurethane sponge composite aerogel exhibited a good adsorption/absorption performance (*i.e.*, 7.12 g/g) for organic contaminants in actual wastewater. This aerogel could be used as a promising montmorillonite-based adsorption material for the treatment of organic pollution.

Keywords montmorillonite; aerogel; adsorption; organic contaminants; oil/water separation