

超疏水复合海绵材料的制备及在油水分离的应用

张颖^{1,2}, 张骞^{1,2}, 张瑞阳², 刘帅卓², 范雷倚², 周莹^{1,2}

(西南石油大学 1. 油气藏地质及开发工程国家重点实验室; 2. 材料科学与工程学院, 新能源材料及技术研究中心, 成都 610500)

摘要: 含油污水的治理已经成为世界性的难题, 如何有效分离油水混合物成为亟待解决的问题。本研究通过绿色环保、简单浸蘸的表面修饰法, 以三聚氰胺海绵(MS)作为基底材料, 选择氧化石墨烯溶液(GO)与聚四氟乙烯浓缩分散液(PTFE)的混合液对 MS 改性, 成功制备出性能优异的超疏水材料(GPMS)。采用 X 射线衍射仪(XRD), 热重分析仪(TG)、傅立叶变换红外光谱仪(FT-IR)和扫描电子显微镜(SEM)对制备的 GPMS 进行结构、形貌和组分分析, 并对其表面浸润性、压缩循环性、选择吸附性能以及连续油水乳浊液分离性能进行了系统研究。结果表明, 制备的 GPMS 具有超疏水性(疏水角可达 168°); 机械性能优越, 可以完成 50 次压缩循环实验; 能够选择性地吸附水上浮油与水下重油, 还可对油水乳浊液实现高效分离, 是一种具有实际应用价值的含油污水治理材料。

关键词: 三聚氰胺海绵; 超疏水; 油水乳浊液分离; 含油污水

中图分类号: O647 文献标识码: A

Preparation of Superhydrophobic Composites Sponge and Its Application in Oil-water Separation

ZHANG Ying^{1,2}, ZHANG Qian^{1,2}, ZHANG Ruiyang², LIU Shuaizhuo², Fan Leiyi², ZHOU Ying^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China; 2. The Center of New Energy Materials and Technology, School of Materials Science and Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

Abstract: The treatment of oily wastewater has become a worldwide problem. How to effectively separate the oil-water mixture has become an urgent problem to be solved. Here, the environmental friendly and simple dipping surface modification method was used to modify the melamine sponge (MS) by using a mixture of graphene oxide (GO) and polytetrafluoroethylene (PTFE), and superhydrophobic material (GPMS) was successfully prepared. Structure, morphology and composition of the obtained GPMS were analyzed by X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric (TG), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), and scanning electron microscope (SEM). Its surface wettability, compression cycle, selective adsorption performance, and continuous oil-water emulsion separation performance were systematically studied. The results show that the GPMS is superhydrophobic with hydrophobic angle up to 168°. It can undertake 50 compression cycles, selectively adsorb both floating oil and underwater heavy oil, and efficiently separate oil-water emulsion. Therefore, the GPMS is a kind of potentially applicative

收稿日期: 2019-04-28; 收到修改稿日期: 2019-06-06

基金项目: 四川省国际科技合作与交流研发项目(2017HH0030); 四川省青年科技创新研究团队专项计划(2016TD0011); 四川省学术和技术带头人培养基金; 国家自然科学基金石油化工联合基金(U1862111) Sichuan Provincial International Cooperation Project (2017HH0030); Innovative Research Team of Sichuan Province (2016TD0011); Sichuan Provincial Academic and Technical Leaders Training Funding; National Natural Science Foundation Petrochemical Joint Fund (U1862111)

作者简介: 张颖(1993-), 女, 硕士研究生. E-mail: zhangying0510@139.com
ZHANG Ying, female, Master candidate. E-mail: zhangying0510@139.com

通讯作者: 周莹, 教授. E-mail: yzhou@swpu.edu.cn
ZHOU Ying, professor. E-mail: yzhou@swpu.edu.cn

oil pollution control material.

Key words: melamine sponge; superhydrophobic; oil-water emulsion separation; oily wastewater

石油工业与化工企业的发展使得石油与有机物等大量泄漏,不仅污染河流、对水资源造成巨大的污染,而且给人类带来了不可挽回的经济损失,严重危害了人类及动植物的健康与安全^[1-2]。含油废水中乳浊液的排放,更使海水遭受大面积不可逆转的污染,大量海洋植物和动物的生存环境遭到严重破坏。目前,国内外处理回收漏油、废液的主要方法包括生物降解法^[3-4]、化学处理法^[5-6]以及物理处理法^[7]。其中,物理处理法中的吸附法^[8]是目前效率较高、污染最小、最便捷的处理方法。传统的吸附材料包括活性炭^[9]、木棉^[10]、纤维^[11]等,但是这些材料通常存在吸附量少、选择性差、循环性差、不能分离乳浊液等问题,难以快速高效处理、回收大规模的漏油事件。因此,为了保护生态环境、治理油污对水资源的污染,制备可以快速高效地从水中清除和收集油类、有机废液、乳浊液等的吸油材料已经成为研究的热点,并引起广泛的关注^[12-13]。

分层的油水污染物,由于油水不相容和密度差,使其相对容易处理。但是油水乳液微观尺寸小、稳定性好,特别是在表面活性剂的稳定作用下,其处理难度很大。目前,膜过滤技术由于能连续地去除含油废水中的乳化油滴,是分离乳浊液的可行方法。但是,大多数聚合物膜又不可避免地会受到油的污染,显著降低了渗透通量和分离效率。三维材料作为吸附材料可以更多地吸附储存油脂,并且实现高效多次的油水分离。其中,三聚氰胺海绵(MS)作为一种具有三维多孔结构的商业化聚合物海绵材料,以其高孔隙、低密度、高弹性、价格低廉、环境友好等优点成为理想的吸附基底材料^[14-16]。MS的高孔隙率赋予它很高的油污吸附量,但是其自身化学组成决定了它对油和水吸附的选择性较差,不能实现油水混合物的有效分离。为了提高MS的油水选择吸附能力,常用表面修饰纳米颗粒、表面碳化等方法来改性MS的表面粗糙度或表面能以提高其疏水性能^[17-18]。

石墨烯超疏水海绵的报道已有很多,Yu等^[19]采用离心辅助浸渍涂覆技术,将带孔的基底材料MS浸入氧化石墨烯溶液(GO),通过离心分离除去孔中多余GO,用HI溶液对GO还原后,制得均匀包裹石墨烯的海绵(GWS)。Partha等^[20]将MS浸入GO溶液中,通过加入水合肼后用水热法在90℃下反应12h制备出具有选择吸附性的超疏水材料。Sun

等^[21]采用化学还原和浸渍的方法,利用还原氧化石墨烯(RGO)和Ag/RGO对MS进行改性修饰。Qiu等^[22]采用表面修饰在MS表面自组装形成RGO涂层,在80℃反应3h并经冷冻干燥后制得超疏水海绵。虽然这些石墨烯修饰的疏水海绵都能实现油水选择分离,但是改性方法大都存在制备条件复杂、步骤繁琐以及能耗高等问题,不易规模化应用,并且对于油水乳浊液的分离也没有报道。

为了制备简单高效的石墨烯超疏水海绵以及更好地对油水乳浊液实现分离,本研究选择氧化石墨烯(GO)增加MS表面粗糙度与聚四氟乙烯浓缩分散液(PTFE)降低MS表面能结合的方式对MS疏水改性,通过简单的浸蘸方式将GO与PTFE的混合液包裹在MS的骨架上,成功制备出具有超疏水亲油的GPMS高性能材料。并对制备的GPMS材料进行组成、结构、性能等的分析测试,探究了GPMS样品在油水分离中的应用,包括水上浮油与水下重油的选择吸附,油水乳浊液的高效连续分离等。

1 实验方法

1.1 材料制备

1.1.1 氧化石墨烯(GO)的制备

采用改进的Hummers法制备GO^[23-25]。量取150 mL浓H₂SO₄、50 mL浓HNO₃加入到500 mL圆底烧瓶中,再缓慢加入5 g天然石墨鳞片,室温下搅拌24 h后缓慢加水至烧瓶快满。待烧瓶冷却至室温,过滤清洗反应产物,然后将固体放在烘箱中干燥24 h。之后将固体放入1000℃马弗炉中高温处理,得到的固体石墨粉再放入500 mL烧瓶中,依次加入300 mL浓H₂SO₄、4.2 g K₂S₂O₈和6.2 g P₂O₅,在80℃下搅拌5 h,冷却至室温后缓慢加入超纯水稀释,再次过滤、洗涤、干燥。将得到的固体放入500 mL圆底烧瓶中,在冷水浴中加入200 mL浓H₂SO₄,搅拌并在温度低于15℃下缓慢加入15 g K₂MnO₄,之后升温到35℃,连续搅拌2 h,再加入超纯水,瓶满后滴入10 mL 30% H₂O₂至溶液呈现亮黄色。静置2 d后移除上层清液加入稀HCl洗涤,再用超纯水反复洗涤、离心,直到GO的pH接近中性,最后将离心后的GO溶液标定产物浓度,配成0.5 mg/mL的GO溶液备用。

1.1.2 GO/PTFE 修饰三聚氰胺海绵(GPMS)的制备

将 MS 切成一定大小的样品,用超纯水和乙醇分别清洗三次后干燥备用。量取 0.5 mg/mL 的 GO 溶液 30 mL,向其中加入 1 mL 的 PTFE 浓缩分散液后混合搅拌 0.5 h。之后将 MS 浸入上述混合溶液中,反复多次挤压浸蘸,使之完全吸附饱和。取出包裹了混合液的 MS,经干燥后,在 300 °C 氮气气氛下热处理 1 h 得到 GPMS 样品。

1.2 材料结构和性能表征

用德国卡尔·蔡司公司的 ZEISS EV0 MA15 电子显微镜(SEM)对样品形貌进行分析。用荷兰帕纳科公司 χ 'Pert Pro 型 X 射线衍射仪(XRD)测定海绵的结构组成,靶材为 Cu 靶, $K\alpha$ 射线作为辐射源,管电压为 40 kV,管电流 40 mA,扫描速度 0.02 (°)/s。用美国 Thermo Scientific 公司 Nicolet 6700 型傅立叶变换红外光谱仪(FT-IR)测试样品表面官能团的变化。用瑞士梅特勒-托利多公司的 SDTAN851° 型热分析仪(TG)分析温度对样品热稳定性的影响。用德国 Dataphysics 公司的 OCA 25 型光学接触角测试仪对样品表面与水的接触角进行测试。用 CMT4304 型微机控制电子万能试验机测试样品的机械性能。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

通过 XRD 对 MS、GO 和 GPMS 的结构进行分析,结果如图 1 所示,从图中可以看出,MS 在 $2\theta=22.7^\circ$ 有一个特征峰。经过 GO/PTFE 混合物的改性后,MS 原本在 $2\theta=22.7^\circ$ 的特征衍射峰被掩盖,因此 GPMS 在 $2\theta=18.4^\circ, 32^\circ, 37^\circ, 42^\circ$ 附近均为 PTFE 的特征衍射峰^[26-27]。

2.2 热重分析

GPMS 的热重分析曲线如图 2 所示,从初始温

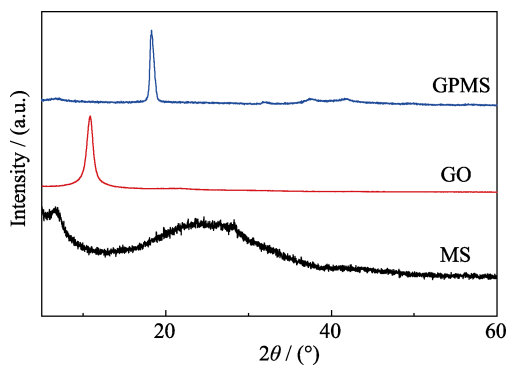


图 1 MS、GO 和 GPMS 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of MS, GO and GPMS

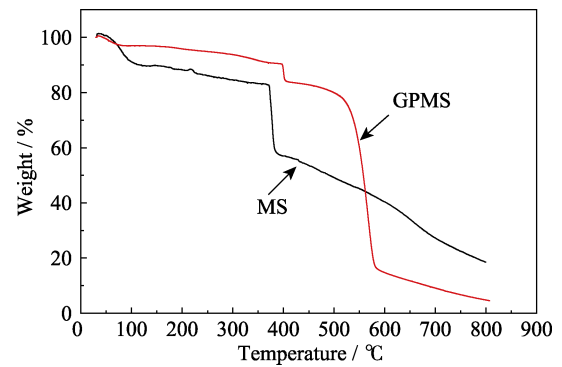


图 2 MS 和 GPMS 的热重曲线

Fig. 2 TG curves of MS and GPMS

度到 370 °C 左右, GPMS 的失重过程进行得非常缓慢,失重曲线几乎是水平的,此过程主要是样品中存在的水分蒸发及少量挥发性物质的逸出;370~400 °C 有一个小阶段的质量损失,对比 MS 的热重曲线可知是因为 MS 中部分化学键如亚甲基桥(HN-CH₂-NH)的断裂,以及生成气体的释放和分解速度加快所致^[28-29]。最大的质量损失主要出现在 520~580 °C,主要是由于样品中的大分子量物质开始分解;温度高于 580 °C 时,热分解已经基本完成^[30-31]。对比于 MS 的热重曲线可以明显看出,GPMS 的热稳定性得到很大的提升。

2.3 傅立叶变换红外光谱分析

为了探究改性前后样品表面官能团的变化,通过红外光谱仪对 MS 和 GPMS 进行测试(图 3),可以看到,原样 MS 含有几个官能团的特征峰,包括 810 cm⁻¹ 处的三嗪环,1143 cm⁻¹ 处的 C-O,1330 cm⁻¹ 处的 C-N,1580 cm⁻¹ 处的 C=N 和 3418 cm⁻¹ 处的 N-H^[32-33]。MS 被 GO/PTFE 混合物改性后,可以明显看出在 1220 和 1155 cm⁻¹ 的 C-F 对称伸缩振动和 C-F 反对称伸缩振动,以及 635、549 和 508 cm⁻¹ 的 CF₂ 的变形振动,均来自于 PTFE^[34-36]。GO/PTFE 改性掩盖了 MS 的特征峰,说明其很好地负载在 MS 上并将其包裹。PTFE 改性对 GPMS 特征峰的影响

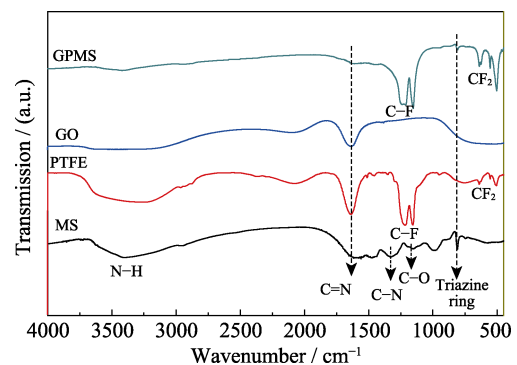


图 3 MS、PTFE、GO 和 GPMS 的红外光谱图

Fig. 3 FT-IR spectra of MS, PTFE, GO and GPMS

较大, 而 PTFE 中 C-F 键极性较强, 低表面能的 PTFE 降低 GPMS 表面能, 是影响其疏水的主要原因^[34]。

2.4 形貌分析

为了探究改性前后 MS 的形貌变化, 对 GO/PTFE 改性前后的样品进行 SEM 观察, 如图 4(a, c) 所示, MS 和 GPMS 均具有微米级孔径的三维网络状结构, 说明负载混合物并没有对初始的三维结构造成破坏。这种三维结构使其可以进行有效的吸附储存并且发挥其优异的机械性能。从微观放大照片图 4(b, d) 可看出, 没有改性的原样 MS 骨架十分光滑没有褶皱。当负载一定量的 GO/PTFE 混合物后, 骨架明显变粗糙且出现褶皱状的负载物, 表明 GO/PTFE 混合物包裹在海绵骨架上。负载 GO/PTFE 没有改变海绵原有的结构和形貌, 里面的孔隙也没有发生堵塞, 这种开放的孔隙网络结构使得气体和液体在海绵中可以快速传输, 因而可以作为优异的吸附材料^[37]。

2.5 GPMS 润湿性及机械性

材料的疏水性是评价油水分离性能的重要指标, 如图 5(a) 所示, 未改性的海绵含有丰富的亲水基团, 当水滴(亚甲基蓝染为蓝色)和油滴同时滴在未改性的 MS 表面上时, 可以看到水滴和油滴均被海绵快速吸收; 而在改性后的 GPMS 表面只有油滴被吸收, 水滴在 GPMS 表面可以保持球状, 通过光学接触角测试疏水角可达超疏水(168°)。为了进一步验证其疏水性(如图 5b), 将 GPMS 样品放在水面上, 可以看到样品浮在水上, 并且接触到水的表面没有浸润现象; 当用外力将其按压至水中, 明显看到样品表面的银镜现象, 释放外力后, 样品再次浮出水面。当水滴持续滴落在 GPMS 表面时(图 5(c)), 可以

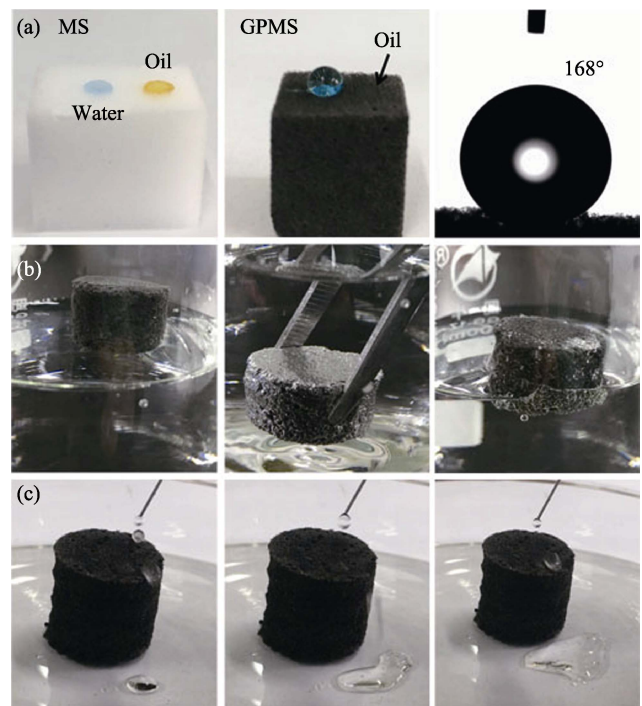


图 5 (a)水滴和油滴在 MS 与 GPMS 表面的形貌及水滴与 GPMS 表面的接触角, (b)GPMS 在外力作用下挤压到水中的过程图, (c)水滴持续滴在 GPMS 表面的过程图

Fig. 5 (a) Pictures of oil and water droplets (dyed by methylene blue) on the surface of MS and GPMS, and contact angle between GPMS and water; (b) Photographs of GPMS being immersed in water under an external force and freely; (c) The process pictures of the water droplet fell on GPMS surface

看到水滴在接触样品表面的一瞬间会马上滚落, 展示出 GPMS 超疏水面的拒水性。这是材料表面的粗糙度与低表面能共同作用的效果。

此外, 良好的机械性能是实现材料循环利用的重要前提, 只有具备良好的机械性能, 才能适应各种环境需求。如图 6(a) 所示, GPMS 样品具有很好的弹性韧性, 经过随意扭曲变形后仍能恢复其原有的形状。当用尺子均匀按压 GPMS 样品(图 6(b)), 释放尺子后样品依旧能恢复其原有的高度, 且没有发生形变, 表现出很好的弹性性能。图 6(c) 为 GPMS 样品的压缩应力-应变曲线, 呈非线性、闭合滞后的环状, 且仅有微小的应变损失, 表明其能量的损失很少。压缩曲线与回弹曲线没有重合是因为形变落后于应力变化所产生的滞后现象。当完成形变 $\epsilon=50\%$ 的 50 次压缩循环后, 样品仅发生轻微的塑性形变, 显示出很好的压缩循环性。以上扭曲压缩试验充分证明制备的 GPMS 样品具有很好的耐压性与弹性性能, 它在含油污水的循环治理中具有很大的潜能和价值。

2.6 GPMS 的选择吸附性

GPMS 具有超疏水亲油性, 对油水混合液具有

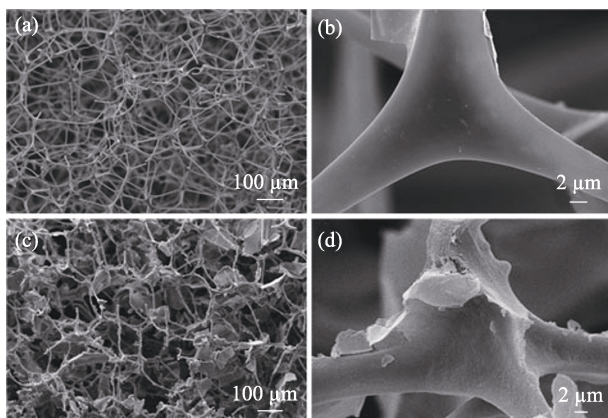


图 4 MS(a,b)和 GPMS(c,d)的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of MS(a,b) and GPMS(c,d) (b,d): corresponding enlarge images

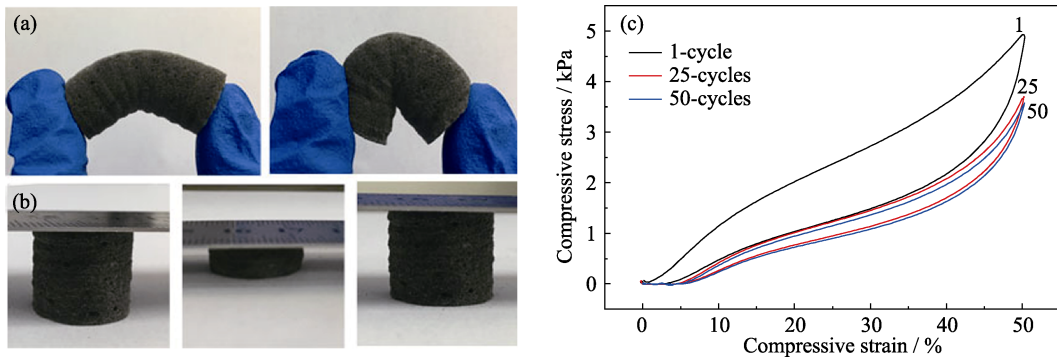


图 6 (a)GPMS 样品的扭曲挤压照片; (b)尺子按压 GPMS 样品过程照片; (c)当 $\varepsilon=50\%$ 时, GPMS 的循环压缩应力-应变曲线
 Fig. 6 (a) Distorted extrusion pictures of GPMS; (b) Process picture of steel rule pressed GPMS; (c) Stress-strain curves of GPMS over for 50 cycles (50% strain)

很好的选择吸附性, 可选择性地从油水混合液中只吸附油脂/有机溶剂。如图 7(a)所示, 将 GPMS 样品放入油水混合溶液中, GPMS 只选择性吸附了漂浮在水上的机械泵油, 而未吸附水。吸附完成后仅留下清澈的水和吸附了油的 GPMS, 可以看到吸附了油的 GPMS 仍浮在水上, 很好地实现了水上油脂和水的分离。若是比水重的有机溶剂, 如图 7(b)沉在水底被苏丹 III 染红的 CCl_4 , 当 GPMS 接近水下的 CCl_4 时, 可以迅速吸附 CCl_4 液滴, 同时没有接触到 CCl_4 的 GPMS 呈现银镜现象, GPMS 即使被放置在水面以下, 仍然可以保持良好的选择吸附性。由此可见, GPMS 不仅可以很快地选择性吸附油水混合液中比水轻的油脂, 也可以快速地选择性吸附比水重的有机溶剂, 说明它具有很好的超疏水性, 并且吸附后的油脂、有机物等可通过机械挤压的方式回收再利用。

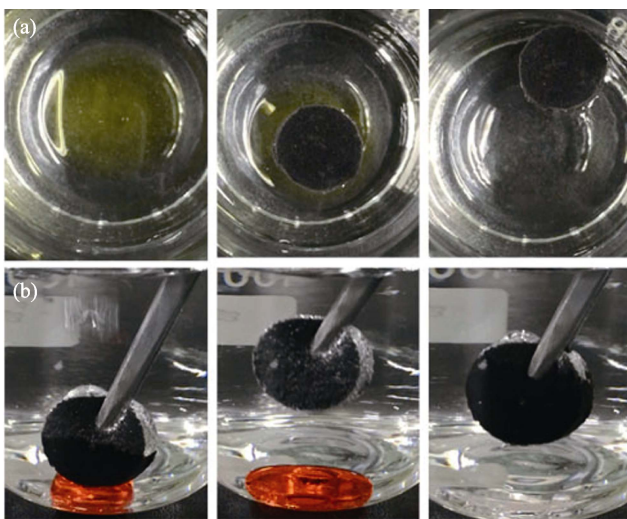


图 7 GPMS 选择性吸附(a)水上浮油和(b)水下重油(CCl_4)的过程照片
 Fig. 7 Selective adsorption of GPMS for (a) floating pump oil and (b) for oil (CCl_4) underwater

2.7 GPMS 对油水乳浊液的分离

GPMS 不仅在油水分层的混合液中可以选择性吸附油脂/有机溶剂, 在油水乳浊液中也可以选择性吸附小油滴对乳浊液实现有效分离。如图 8(a)所示, 分离前甲苯-水乳浊液呈现乳白色液体(50 mL 水: 2 mL 甲苯)。在剧烈搅拌的条件下, 将 GPMS 样品放入乳浊液 2~3 min 后, 样品吸附乳浊液中的小油滴, 乳白色液体变为澄清液(如图 8(b)所示)。分离前后的液体在显微镜下有明显区别(如图 8(c,d)所示), 分离前的乳浊液在显微镜图像中可以看到大量的油滴, 分离后的澄清液中未找到油滴, 说明样品对乳浊液可以实现有效的分离。

在重力驱动下, 对油水乳浊液中大量微米级的小液滴也可以有效地分离, 如图 9(a,b)所示, 将乳白色的油水乳浊液倒入装置, 液滴经过 GPMS 样品后逐滴变为澄清液。在显微镜下对比分离前后的液滴(图 9(c)), 发现分离后的澄清液中没有油滴, 说明乳浊液被成功分离。

为了进一步提高乳浊液的分离效率, 用自主搭建的连续分离装置对乳浊液实现快速分离。如图 9(d)

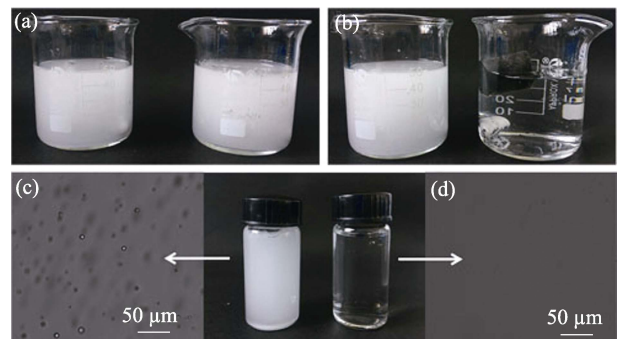


图 8 甲苯-水乳浊液(a)分离前和(b)分离后对比照片; 甲苯-水乳浊液(c)分离前和(d)分离后显微镜照片
 Fig. 8 Comparison of toluene-water emulsion (a) before and (b) after separation; Micrographs of toluene-water emulsion (c) before and (d) after separation

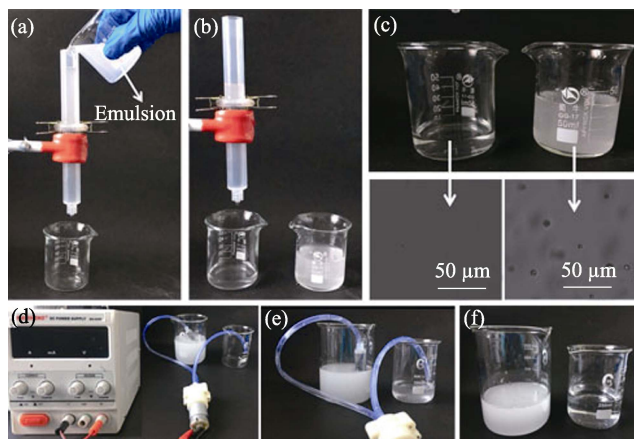


图 9 (a,b)甲苯-水乳浊液分离过程; (c)甲苯-水乳浊液分离前后溶液显微镜对比照片; (d~f)甲苯-水乳浊液连续分离过程照片
Fig. 9 (a,b) Toluene-water emulsion separation process; (c) Micrograph contrast before and after separation of toluene-water emulsion; (d-f) Continuous separation of toluene-water emulsion

所示, 打开直流电源, 在泵的驱动力下, 乳浊液通过含有 GPMS 样品后从软管的另一边流出(图 9(e)), 可以看到经过 GPMS 样品流进烧杯中的溶液明显变澄清(图 9(f))。5 cm³ 的 GPMS 每分钟可分离 200 mL 的乳浊液, 即分离效率可达 $2.4 \times 10^6 \text{ L} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ 。并且经过五次循环重复实验, 分离率依旧可以达到 98% 以上, 这对于样品的循环利用具有重要意义。在乳浊液中分别加入表面活性剂吐温 20、十二烷基硫酸钠(SDS)或十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)后, 用同样的方法重复上述实验, 乳浊液依旧可以很快变澄清, 因此本实验制备的超疏水 GPMS 可应用在大量乳浊液的分离过程中, 有效实现乳浊液快速分离, 从而达到治理污水的目的。

GPMS 能够有效分离乳浊液主要是因为乳浊液的分离过程中, GPMS 改性的海绵因具有超疏水性与超亲油性, 使得在搅拌中分散的油滴被改性后的海绵浸润吸收, 而连续的水相被海绵表面排斥所致^[38]。海绵本身所具有的大孔隙和石墨烯片层在海绵骨架上的分层结构为油滴提供了较大的接触面积, 使得油滴被吸附并存储在海绵的孔隙中。破乳的驱动力主要归因于乳浊液滴与疏水海绵之间的分子间作用力, 包括疏水滴的斥力和对油滴的引力, 最终破坏了水包油的稳定性, 使分散在水中的油滴被改性的海绵有效分离^[39]。因此, GPMS 对乳浊液的分离具有很大的应用前景。

3 结论

通过浸渍法将氧化石墨烯溶液与聚四氟乙烯浓缩分散液的混合液包裹在三聚氰胺海绵骨架上, 制

备了具有超疏水性能的复合海绵材料, 该材料的疏水角可达 168°, 并且在完成应变为 50% 的 50 次压缩循环之后, 样品仅有轻微的塑性形变, 展现出很好的压缩循环及优异的机械性能。样品所具有的超疏水与超亲油性, 不仅可以选择性吸附水上浮油或水下重油, 而且可以快速高效地对连续油水乳浊液实现分离, 分离效率可达 $2.4 \times 10^6 \text{ L} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ 。由此可见, 通过简易、可规模化的制备方法得到超疏水复合材料在处理含油污水等泄漏中具有广泛的应用前景。

参考文献:

- [1] LESCHINE T M. Oil spills and the social amplification and attenuation of risk. *Spill Science & Technology Bulletin*, 2002, **7(1)**: 63–73.
- [2] JOYE S B. Deepwater horizon, 5 years on. *Science*, 2015, **349(6248)**: 592–593.
- [3] SWANNELL R P, LEE K, MCDONAGH M. Field evaluations of marine oil spill bioremediation. *Microbiological Reviews*, 1996, **60(2)**: 342–365.
- [4] HEAD I M, SWANNELL R P J. Bioremediation of petroleum hydrocarbon contaminants in marine habitats. *Current Opinion in Biotechnology*, 1999, **10(3)**: 234–239.
- [5] BUIST I, NEDWED T. Using herders for rapid *in situ* burning of oil spills on open water. *International Oil Spill Conference Proceedings*, 2011, **2011(1)**: 231–234.
- [6] BUIST I, POTTER S, NEDWED T, *et al.* Herding surfactants to contract and thicken oil spills in pack ice for *in situ* burning. *Cold Regions Science and Technology*, 2011, **67(1)**: 3–23.
- [7] BROJE V, KELLER A A. Improved mechanical oil spill recovery using an optimized geometry for the skimmer surface. *Environmental Science & Technology*, 2006, **40(24)**: 7914–7918.
- [8] BAYAT A, AGHAMIRI S F, MOHEB A, *et al.* Oil spill cleanup from sea water by sorbent materials. *Chemical Engineering & Technology*, 2005, **28(12)**: 1525–1528.
- [9] GONG Z, ALEF K, WILKE B M, *et al.* Activated carbon adsorption of PAHs from vegetable oil used in soil remediation. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, **143(1)**: 372–378.
- [10] FENG LIN, ZHANG ZHONG-YI, MAI ZHEN-HONG, *et al.* A super-hydrophobic and super-oleophilic coating mesh film for the separation of oil and water. *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, **116(15)**: 2046–2048.
- [11] WAHI R, CHUAH L A, CHOONG T S Y, *et al.* Oil removal from aqueous state by natural fibrous sorbent: an overview. *Separation and Purification Technology*, 2013, **113**: 51–63.
- [12] IVSHINA I B, KUYUKINA M S, KRIVORUCHKO A V, *et al.* Oil spill problems and sustainable response strategies through new technologies. *Environmental Science Processes & Impacts*, 2015, **17(7)**: 1201–1219.
- [13] SHANNON M A, BOHN P W, ELIMELECH M, *et al.* Science and technology for water purification in the coming decades. *Nature*, 2008, **452**: 301–310.
- [14] LIU QIN, MENG KAI, DING KUI, *et al.* A superhydrophobic sponge with hierarchical structure as an efficient and recyclable oil absorbent. *ChemPlusChem*, 2015, **80(9)**: 1435–1439.
- [15] SU CHUN-PING, YANG HAO, SONG SHUANG, *et al.* A magnetic superhydrophilic/oleophobic sponge for continuous oil-water

- separation. *Chemical Engineering Journal*, 2017, **309**: 366–373.
- [16] YANG XIN, WANG JIN-NAN, CHENG CHENG. Preparation of new spongy adsorbent for removal of EDTA-Cu(II) and EDTA-Ni(II) from water. *Chinese Chemical Letters*, 2013, **24(5)**: 383–385.
- [17] QIU LI-JUAN, ZHANG RUI-YANG, ZHANG YING, *et al.* Superhydrophobic, mechanically flexible and recyclable reduced graphene oxide wrapped sponge for highly efficient oil/water separation. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 2018, **12(3)**: 390–399.
- [18] CHEN SHUI-LIANG, HE GUANG-HUA, HU HUAN, *et al.* Elastic carbon foam via direct carbonization of polymer foam for flexible electrodes and organic chemical absorption. *Energy & Environmental Science*, 2013, **6(8)**: 2435–2439.
- [19] GE JIN, SHI LU-AN, WANG YONG-CHAO, *et al.* Joule-heated graphene-wrapped sponge enables fast clean-up of viscous crude-oil spill. *Nature Nanotechnology*, 2017, **12**: 434–440.
- [20] PARTHA S, LOVE D. Reduced graphene oxide modified melamine formaldehyde (rGO@MF) superhydrophobic sponge for efficient oil-water separation. *Journal of Porous Materials*, 2018, **25**: 1475–1488.
- [21] SUN SHI-BING, TANG SI-KAI, CHANG XUE-TING, *et al.* A bifunctional melamine sponge decorated with silver-reduced graphene oxide nanocomposite for oil-water separation and antibacterial applications. *Applied Surface Science*, 2019, **473**: 1049–1061.
- [22] QIU LI-JUAN, ZHANG YING, LIU SHUAI-ZHUO, *et al.* Preparation and application of superhydrophobic and high-strength graphene oil-water separation materials. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2018, **39(12)**: 2758–2766.
- [23] WAN WEN-CHAO, ZHANG RUI-YANG, LI WEI, *et al.* Graphene-carbon nanotube aerogel as an ultra-light, compressible and recyclable highly efficient adsorbent for oil and dyes. *Environmental Science: Nano*, 2016, **3(1)**: 107–113.
- [24] QIU LI-JUAN, WAN WEN-CHAO, TONG ZHONG-QIU, *et al.* Controllable and green synthesis of robust graphene aerogels with tunable surface properties for oil and dye adsorption. *New Journal of Chemistry*, 2018, **42(2)**: 1003–1009.
- [25] WAN WEN-CHAO, ZHANG FEI, YU SHAN, *et al.* Hydrothermal formation of graphene aerogel for oil sorption: the role of reducing agent, reaction time and temperature. *New Journal of Chemistry*, 2016, **40(4)**: 3040–3046.
- [26] GONG DE-LI, ZHANG BING, XUE QUN-JI, *et al.* Investigation of adhesion wear of filled polytetrafluoroethylene by ESCA, AES and XRD. *Wear*, 1990, **137(1)**: 25–39.
- [27] ZHANG YAN-HONG, SUO JIN-PING, XIAO JIAN-ZHONG. Study on improving the hardness of polytetrafluoroethylene composite by nano silica. *Mechanical Engineering Materials*, 2006, **30(4)**: 76–78.
- [28] PHAM V H, DICKERSON J H. Superhydrophobic silanized melamine sponges as high efficiency oil absorbent materials. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, **6(16)**: 14181–14188.
- [29] DEVALLENCOURT C, SAITER J M, FAFET A, *et al.* Thermogravimetry/Fourier transform infrared coupling investigations to study the thermal stability of melamine formaldehyde resin. *Thermochimica Acta*, 1995, **259(1)**: 143–151.
- [30] LIANG XUAN-XUAN, ZHANG XIAO-PING. Study on teflon pyrolysis. *Chemical Industry and Engineering*, 2008, **25(4)**: 314–318.
- [31] LI HUI, ZENG HONG-YAN, XING ZHE, *et al.* Preparation of high hydrophilic PTFE powder and its dispersion stability. *Acta Polymerica Sinica*, 2016, **(9)**: 1247–1253.
- [32] MERLINE D J, VUKUSIC S, ABDALA A A. Melamine formaldehyde: curing studies and reaction mechanism. *Polymer Journal*, 2012, **45**: 413–419.
- [33] BINIAK S, SZYMANSKI G, SIEDLEWSKI J, *et al.* The characterization of activated carbons with oxygen and nitrogen surface groups. *Carbon*, 1997, **35(12)**: 1799–1810.
- [34] KOTI REDDY C, SHAILAJA D. Improving hydrophobicity of polyurethane by PTFE incorporation. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, **47**: 132–136.
- [35] YAN FENG-YUAN, XUE QUN-JI. The interaction of PTFE/graphite blends was studied by infrared spectroscopy. *Chinese Science Bulletin*, 1997, **42(3)**: 282–285.
- [36] DI ZHI-YONG, HE JIAN-PING, ZHOU JIAN-HUA, *et al.* Preparation of superhydrophobic coating with lotus leaf structure and its properties by organic-inorganic self-assembly. *Journal of Inorganic Materials*, 2010, **25(7)**: 765–769.
- [37] RUAN CHANG-PING, AI KE-LONG, LI XING-BO, *et al.* A superhydrophobic sponge with excellent absorbency and flame retardancy. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, **126(22)**: 5662–5666.
- [38] WANG HUAN-JIANG, XU HAI-YAN, JIA WEI-HONG, *et al.* Functionalized carbon black nanoparticles used for separation of emulsified oil from oily wastewater. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2018, **39(4)**: 497–506.
- [39] WANG JIN-TAO, WANG HONG-FEI, GENG GUI-HONG. Highly efficient oil-in-water emulsion and oil layer/water mixture separation based on durably superhydrophobic sponge prepared via a facile route. *Marine Pollution Bulletin*, 2018, **127**: 108–116.