文章编号：1674－2869(2025)02－0143－08

超亲水-超疏水海绵的制备及其污染物吸附与油水分离

郑 博[1,2,3]，彭 姣[1,2,3]，王 静[4]，郭远选[1,2,3]，金士威*[1,2,3]
1. 中南民族大学化学与材料科学学院，湖北 武汉 430074；
2. 催化转化与能源材料化学教育部重点实验室，湖北 武汉 430074；
3. 湖北能源高分子材料工程技术研究中心，湖北 武汉 430074；
4. 临海市工投产业服务有限公司，浙江 临海 317000

摘 要：合成一种具有高比表面积和良好生物降解性的环境友好材料，以实现高效油水分离、有机污染物的吸附脱色以及重金属离子处理的目的。以过硫酸铵为引发剂，分别将丙烯酸（AA）、海藻酸钠（SA）引入到海绵中。通过以乙酸乙酯为溶剂分散气相SiO_2纳米粒子和聚二甲基硅氧烷，超声处理5 min得到均匀分散的超疏水涂料。在海绵的5个表面喷涂制备的超疏水涂料，干燥后得到超亲水-超疏水SA-聚丙烯酸（PAA）-超亲水聚乙烯醇（PVA）海绵。对该表面的接触角、形貌和成分进行表征以证明材料的成功合成。实验发现：超亲水-超疏水海绵对重金属离子Cu^{2+}、Pb^{2+}、Zn^{2+}和Cr^{3+}的最大吸附量分别为102.06、97.37、108.54、117.76 mg/g。此外，超亲水-超疏水SA-PAA-PVA海绵对甲基蓝溶液显示出优异的吸附脱色效果，不同初始质量浓度的甲基蓝溶液经海绵吸附处理后质量浓度均小于0.5 mg/L，该海绵还可用于轻质油水分离。该材料的制备工艺简单、有工业应用的潜力，为解决水污染问题提供了思路。

关键词：聚乙烯醇海绵；丙烯酸；超疏水；分离；吸附
中图分类号：O647.3　　**文献标识码**：A　　**DOI**：10.19843/j.cnki.CN42-1779/TQ202409015

Preparation of a superhydrophilic-superhydrophobic sponge and its application in pollutant adsorption and oil-water separation

ZHENG Bo[1,2,3], *PENG Jiao*[1,2,3], *WANG Jing*[4], *GUO Yuanxuan*[1,2,3], *JIN Shiwei*[*1,2,3]
1. School of Chemistry and Materials Science, South-Central Minzu University, Wuhan 430074, China;
2. Key Laboratory of Catalysis and Energy Materials Chemistry of Ministry of Education, Wuhan 430074, China;
3. Hubei Engineering Technology Research Centre of Energy Polymer Materials, Wuhan 430074, China;
4. Linhai Industrial Investment Service Co., Ltd, Linhai 317000, China

Abstract: An environmentally friendly materials with high specific surface area and good biodegradability was synthesized to achieve efficient oil-water separation, adsorption of organic pollutants, decolorization, and treatment of heavy metal ions. Using ammonium persulfate as an initiator, acrylic acid (AA) and sodium alginate (SA) were introduced into the sponge, respectively. A uniformly dispersed superhydrophobic coating was obtained by using ethyl acetate as a solvent to disperse gas-phase SiO_2 nanoparticles (NPs) and polydimethylsiloxane (PDMS), followed by ultrasonic treatment for 5 minutes. The prepared superhydrophobic coating was sprayed onto five surfaces of the sponge. After drying, the superhydrophilic -

收稿日期：2024-09-18
基金项目：国家自然科学基金(52272102)；中南民族大学中央高校基本科研业务费专项资金(CZZ23014)
作者简介：郑 博，硕士研究生。Email：2022110277@mail.scuec.edu.cn
***通信作者**：金士威，博士，教授。Email：jinsw@mail.scuec.edu.cn
引文格式：郑博，彭姣，王静，等.超亲水-超疏水海绵的制备及其污染物吸附与油水分离[J].武汉工程大学学报，2025，47(2)：143－150.

superhydrophobic SA-PAA-PVA sponge was obtained. The contact angle, morphology, and composition of the surface were characterized to prove the successful synthesis of the material. Experimental results showed that the maximum adsorption capacities of this sponge for heavy metal ions (Cu^{2+}, Pb^{2+}, Zn^{2+} and Cr^{3+}) were 102.06, 97.37, 108.54 and 117.76 mg/g, respectively. In addition, it exhibited excellent adsorption and decolorization effects on methylene blue solution. After methylene blue solutions with different initial mass concentrations were treated with the sponge, the mass concentrations were all less than 0.5 mg/L. The sponge can also be used for light-oil/water separation. With the simple preparation process, the sponge has great potential for industrial applications, providing a new approach to solving water pollution issues.

Keywords: polyvinyl alcohol; sponge; acrylic acid; superhydrophobic; separation; adsorption

随着石油行业的迅速发展,工业水体污染已成为值得关注的环境问题,重金属离子是水体污染的主要来源之一[1]。离子交换法、化学沉降法和吸附法常被用于富集和去除污水中的重金属离子[2-4]。现有的污水处理技术,如膜技术、电化学处理、生物处理、吸附和化学沉淀等技术被广泛报道[5-7]。吸附法因其处理效果好成为最佳选择之一[8-9]。

海藻酸钠(sodium alginate,SA)表面存在大量官能团可与重金属离子相互反应,是处理污水的常用吸附材料[10-11]。Mohanty等[12]合成了聚吡咯-SA纳米复合材料,较其他聚合物吸附剂的吸附容量更高。Hu等[13]利用SA、纳米纤维和聚乙烯亚胺生成了多孔材料,在吸附重金属离子作用中具有出色的循环再生能力。Momin等[14]合成了三维材料,用于去除水系统中的铀U(VI)和镉Cd(II),容量分别为158.25和165.00 mg/g。Zhang等[15]通过与壳聚糖交联,将水凝胶的吸附容量增加到原来的2.6倍。Zhang等[16]制备的SA-DNA水凝胶微球,具有优异的铀吸附能力,易于获取且成本低廉。受荷叶和玫瑰花瓣的启发,仿生超疏水材料在油水分离领域的潜在应用引起了人们的广泛关注[17]。目前已经开发出具有高分离效率、易操作和可循环使用的新型超疏水分离材料[18]。一般用棉织物[19]、铜网[20]、多孔气凝胶[21]和海绵[22]作为超疏水材料的基材。Zhang等[23]制备了聚苯乙烯-乙二醇二甲基丙烯酸酯-二硫代氨基甲酸酯泡沫,能够吸附49.6~112.8 g/g的代表性石油污染物。Hu等[24]制备了三聚氰胺泡沫(melamine foam,MF),应用于油水分离。天然蜂蜡的负载使泡沫吸油和吸附有机溶剂的能力从0.610~1.134 g增加到0.850~1.391 g。超亲水聚乙烯醇(superhydrophilic polyvinyl alcohol,PVA)海绵因具有易被修饰的官能团、高比表面积和良好的生物降解性等优点,被认为是理想原材料[25]。

本研究成功制备出用于污水处理的超润湿海绵。使用丙烯酸(acrylic acid,AA)对PVA海绵进行改性,与SA交联得到AA-聚丙烯酸(acrylic acid,PAA)-PVA海绵,最后使用聚二甲基硅氧烷(polydimethylsiloxane,PDMS)和气相二氧化硅纳米粒子(fumed silica nanopatides,SiO_2 NPs)作为超疏水涂层喷涂在海绵的外表面。制备的超润湿材料可以同时去除污水中的重金属离子(Cu^{2+}、Pb^{2+}、Zn^{2+}和Cr^{3+})和有机染料,简化了净化过程,并且还可以分离污水中的悬浮轻油。此工作具有工业应用的潜力,为解决水污染问题提供参考思路。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

1.1.1 主要试剂 SA(分析纯,上海麦克林生化科技有限公司);PDMS(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);过硫酸铵(ammonium persulfate,AP)(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);丙烯酸(acrylic acid,AA)(分析纯,上海麦克林生化科技有限公司);聚乙烯醇海绵(深圳市鸿城兴海绵材料有限公司);乙酸乙酯(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);SiO_2 NPs(粒径30 nm,阿拉丁);石油醚(分析纯,上海麦克林生化科技有限公司);正己烷(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);甲苯(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);乙苯(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);苏丹红Ⅲ(分析纯,上海麦克林生化科技有限公司);亚甲基蓝(分析纯,西陇化工股份有限公司);六水合硝酸锌[$Zn(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$](分析纯,上海阿拉丁);五水合硫酸铜($CuSO_4{\cdot}5H_2O$)(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);九水合硝酸铬[$Cr(NO_3)_3{\cdot}9\ H_2O$](分析纯,国药集团化学试剂有限公司);硝酸铅[$Pb(NO_3)_2$](分析纯,国药集团化学试剂有限公司)。

1.1.2 仪器设备 电子天平(BSA224S-CW型,赛多利斯科学仪器有限公司);电热鼓风干燥箱(DHG-9076A型,天津市赛多利斯科学仪器有限

公司);水浴恒温振荡器(SHA-B型,天津市赛多利斯科学仪器有限公司);接触角测量仪(DSA100型德国KRUSS);超纯水仪(UPH-I-10T型,优普);智能磁力搅拌器(ZNCL-BS型,巩义市科贝仪器设备有限公司);紫外可见分光光度计(A380型,上海翰艺公司);傅里叶红外光谱仪(Nexus470型美国尼高力仪器);电感耦合等离子体质谱仪(NexION 300X型,美国PerkinElmer);扫描电子显微镜(TM400型,日立公司)。

1.2 方　法

1.2.1 *超亲水海绵的改性*　超亲水海绵(super-hydrophilic polyvinyl alcohol,SPA)的改性主要分为2步。

第1步:称取60 mg AP和10 mL的AA溶液分散至去离子水中,然后将立方体PVA海绵(3.0 cm×3.0 cm×2.5 cm和1.0 cm×1.0 cm×1.0 cm)浸入聚合物溶液中,70 ℃下加热6 h后,依次用去离子水、乙醇/水的混合溶液清洗PAA-PVA海绵至水变澄清,最后在烘箱中干燥12 h,储存备用。

第2步:配制质量分数1%的SA溶液,将上述制备的PAA-PVA海绵浸入SA溶液中,反应4 h后取出,自然干燥。使用乙醇和去离子水的混合溶液洗涤海绵3次,最后,将海绵在50 ℃下干燥,得到SA-PAA-PVA海绵。

1.2.2 *超亲水-超疏水海绵的制备*　称取0.4 g的气相SiO_2 NPs和0.2 g的PDMS,溶于20 mL的乙酸乙酯中,超声处理后得到超疏水涂料。使用喷瓶将超疏水涂料均匀喷涂在PVA海绵的5个表面,然后把海绵置于烘箱中干燥5 min。重复上述步骤3次,得到超亲水-超疏水SA-PAA-PVA海绵。

1.2.3 *重金属离子吸附实验*　重金属吸附实验中的海绵样品大小为1.0 cm×1.0 cm×1.0 cm。在室温下通过一系列吸附实验探究了Cu^{2+}、Pb^{2+}、Zn^{2+}和Cr^{3+}在海绵上的吸附行为。利用$Zn(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$、$CuSO_4{\cdot}5H_2O$、$Pb(NO_3)_2$和$Cr(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$溶于去离子水,配制所需质量浓度(50、100、200、300、400、500、600 mg/L)的重金属离子溶液。本实验探究了初始质量浓度C_0、溶液pH值和吸附时间对吸附平衡时的吸附量q_e的影响。

(1)初始质量浓度C_0对q_e的影响。

在室温和pH=6的条件下,向30 mL不同初始浓度的Cu^{2+}溶液中加入0.2 g的海绵,振荡12 h后抽取2 mL上层Cu^{2+}溶液,稀释过滤后采用电感耦合等离子体质谱仪(inductively coupled plasma-mass spectrometry,ICP-MS)进行测量。吸附容量q_e的计算公式如式(1)所示:

$$q_e = (C_0 - C_e) \times \frac{V}{m} \tag{1}$$

其中:平衡时的吸附量q_e(mg/g)代表海绵样品的吸附容量,初始质量浓度C_0(mg/L)为4种重金属离子溶液的初始浓度,平衡质量浓度C_e(mg/L)为吸附后溶液中4种重金属离子溶液的平衡浓度,m(g)为海绵的质量,V(mL)为溶液的体积。对Pb^{2+}、Zn^{2+}和Cr^{3+}做同样的处理。

(2)溶液pH值对平衡时的吸附量q_e的影响。

使用1 mol/L的HCl溶液和NaOH溶液调节重金属离子溶液的pH在1~7范围内。在室温和初始质量浓度C_0=600 mg/L的条件下,加入30 mL Cu^{2+}溶液和0.2 g的海绵并振荡12 h,测量吸附后溶液中的Cu^{2+}浓度。对Pb^{2+}、Zn^{2+}和Cr^{3+}做同样的处理。

(3)吸附时间对平衡时的吸附量q_e的影响。

在室温和pH=6的条件下,向30 mL 600 mg/L的Cu^{2+}溶液中加入0.2 g的海绵,在0、10、20、30、40 min,1、2、3、4、5、6、7、8 h分别取0.5 mL上层清液进行测量。对Pb^{2+}、Zn^{2+}和Cr^{3+}做同样的处理。

1.2.4 *甲基蓝溶液的吸附实验*　吸附实验中的海绵样品大小为3.0 cm×3.0 cm×2.5 cm。往海绵样品中加入不同浓度的甲基蓝溶液。间隔5 min用针筒从海绵内部抽取甲基蓝溶液。使用紫外分光光度计测量溶液中剩余的甲基蓝浓度。

1.2.5 *吸油实验*　在吸油测试中选用喷涂后的海绵(3.0 cm×3.0 cm×2.5 cm)为样品。由于制备样品中有一面为超亲水表面,在吸油实验中只能使用轻质油(正己烷、石油醚、甲苯和乙苯)。在装有染色的有机溶剂(正己烷)的容器中,以便于观察海绵的吸油情况。使用镊子夹取海绵置于水上吸油。待染色有机溶剂被海绵完全吸收后,称量海绵的质量,以计算喷涂后海绵的油吸附能力(oil adsorption capacity,OAC),OAC的计算方法为式(2):

$$P(\mathrm{OAC}) = \left(m_{S+O} - m_S\right) / m_S \tag{2}$$

其中,m_S为喷涂涂层后的初始海绵质量,m_{S+O}为吸油后的涂层海绵质量。

2 结果与讨论

2.1 PDMS和SiO_2 NPs用量对超疏水涂层的影响

PDMS和气相SiO_2 NPs是构成超疏水涂层的主要成分。调整PDMS和气相SiO_2 NPs质量比为4∶1、3∶1、2∶1、1∶1、1∶2、1∶3、1∶4,用接触角仪测量不同比例下涂层的水接触角(water contact angle,WCA),以此得到最佳的超疏水涂层。从图1中可

以发现WCA随气相SiO_2 NPs含量的增加而增加，当PDMS与气相SiO_2 NPs质量比为1∶2时存在最高WCA(153.5°)。在其质量比为1∶3和1∶4时，海绵表面的WCA小幅度降低，这是因为PDMS相对占比降低，过多的气相SiO_2 NPs不能稳固地黏附在海绵表面。后续实验均以PDMS与气相SiO_2 NPs质量比为1∶2进行超疏水涂层的制备。

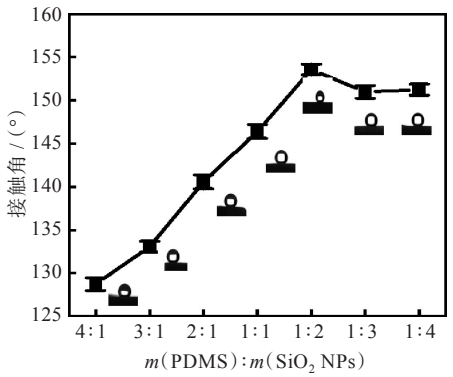


图1 喷涂在海绵表面的不同m(PDMS)∶m(气相SiO_2 NPs)与WCA的关系

Fig. 1 Relationship of gas-phase SiO_2 NPs and PDMS of different ratios spraying on surface of sponge and WCA

2.2 超亲水-超疏水海绵成分及形貌分析

通过电子扫描显微镜(scanning electron microscope，SEM)对不同改性过程中的海绵的形貌进行分析，结果如图2所示。纯PVA海绵表现出较大的孔隙，对PVA海绵进行AA改性后，孔隙大小基本保持不变，SA的引入使得SA-PAA-PVA海绵的孔隙相对于纯PVA海绵减少，有些孔隙被交联的SA覆盖或填充。如放大SEM图中所示气相SiO_2 NPs，样品的超疏水外表面有着非常明显的粗糙结构。使用接触角测量仪对原始PVA海绵和超亲水-超疏水SA-PAA-PVA海绵的6个表面进行润湿性表征。原始PVA海绵的6个表面均表现出超亲水性，WCA≈0°(图3)，改性后的SA-PAA-PVA海绵的5个表面具有超疏水性，WCA > 150°，另外1个表面具有超亲水性，WCA=0°[图3(b)]。

采用傅里叶变换红外光谱仪(Fourier transform infrared spectromrter，FTIR)对纯PVA海绵、PAA-PVA海绵、SA-PAA-PVA海绵，超亲水-超疏水SA-PAA-PVA海绵的超疏水表面进行表征(图4)。纯PVA海绵的醇基出现在1 048 cm^{-1}处，经过AA修饰后，羟基转变成了羧基，PVA海绵出现新的特征峰(1 703 cm^{-1})，归属于聚丙烯酸的C=O拉伸振动。在SA-PAA-PVA海绵光谱中，1 618 cm^{-1}处的吸收峰代表了SA中羧基的C=O伸缩振动，

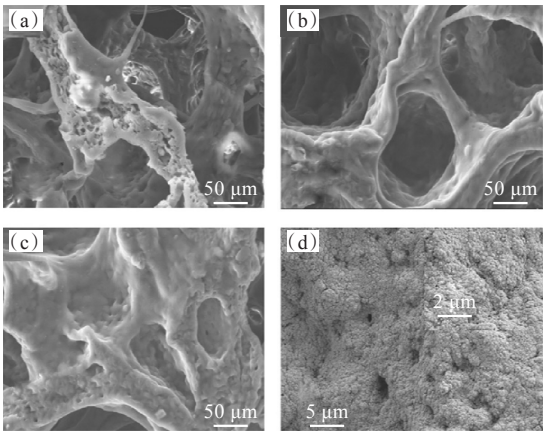


图2 原始PVA海绵(a)，AA改性后的PAA-PVA海绵(b)，SA-PAA-PVA海绵(c)，超亲水-超疏水SA-PAA-PVA海绵(d)的超疏水表面SEM图

Fig. 2 SEM images of original PVA sponge(a), PAA - PVA sponge after AA modification(b), SA-PAA-PVA sponge(c), superhydrophobic surface of superhydrophilic-superhydrophobic SA-PAA-PVA sponge(d)

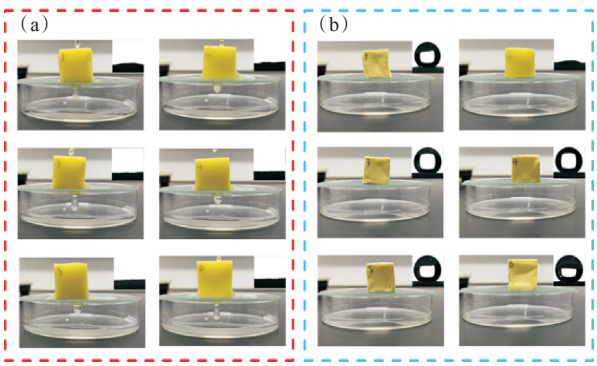


图3 原始PVA海绵(a)和超亲水-超疏水SA-PAA-PVA海绵(b)的润湿性表征

Fig. 3 Wettability characterization of the original PVA sponge (a) and the superhydrophilic-superhydrophobic SA-PAA-PVA sponge

1 104 cm^{-1}处的低强度峰代表了SA的糖基单元。与原始PVA海绵和气相SiO_2的谱图相比，超亲水-超疏水SA-PAA-PVA海绵的FTIR图在1 097 cm^{-1}处有强吸收带，归属于Si—O—Si的反伸缩振动，在469和805 cm^{-1}处对应了SiO_2的弯曲振动。

此外，利用X射线光电子能谱法(X-ray photoelectron spectroscopy，XPS)进一步研究了超亲水SA-PAA-PVA海绵样品的元素状态，如图5所示。在海绵样品的XPS光谱中显示出明显的信号峰，在284.8和532.0 eV处观察到2个典型峰，分别对应于C 1s和O 1s，表明海绵样品中存在C和O元素。在图4中还可以看到1 071.7 eV处的弱钠峰，放大该峰后证明海绵样品中存在钠元素，钠元素由SA引入。结合上述表征，证明本研究成功制备出1种超亲水-超疏水海绵。

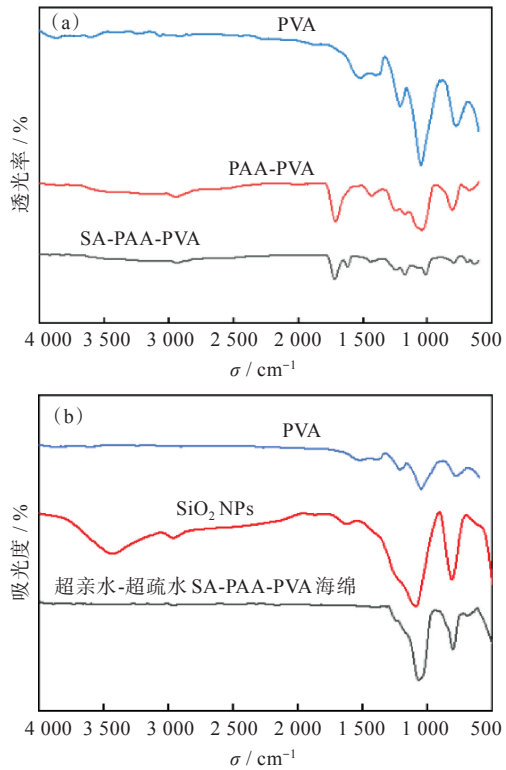


图4　(a) PVA海绵、PAA-PVA海绵、SA-PAA-PVA海绵的红外光谱图,(b)超亲水-超疏水SA-PAA-PVA海绵的红外光谱图

Fig. 4　FTIR of PVA sponge, PAA-PVA sponge, SA-PAA-PVA sponge(a); FTIR of superhydrophilic-superhydrophobic SA-PAA-PVA sponge(b)

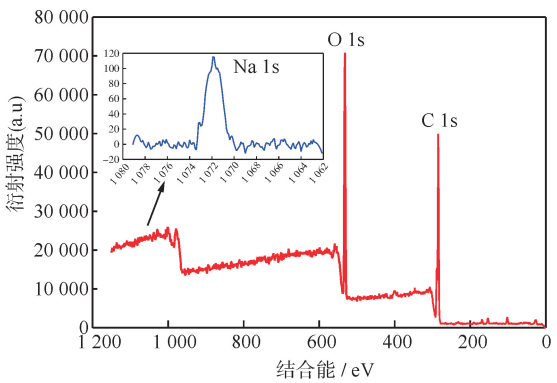


图5　超亲水SA-PAA-PVA海绵的XPS谱图

Fig. 5　XPS spectrum of superhydrophilic SA-PAA-PVA sponge

2.3　重金属离子吸附性能分析

2.3.1　*初始质量浓度 C_0 对 q_e 的影响*　图6显示海绵对于不同初始质量浓度的Cu^{2+}、Pb^{2+}、Zn^{2+}和Cr^{3+} 4种重金属离子的吸附能力。随着Cu^{2+}、Pb^{2+}、Zn^{2+}和Cr^{3+}初始质量浓度的增加,吸附能力呈线性增加。表明在50~600 mg/L质量浓度范围内,4种重金属离子被快速吸附至海绵表面的吸附位点上,吸附位点被完全占据从而达到吸附平衡状态。

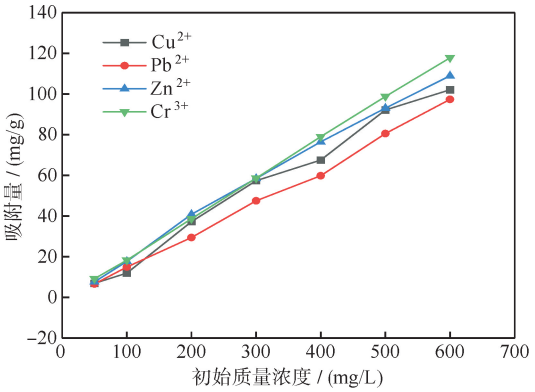


图6　不同初始浓度的Cu^{2+}、Pb^{2+}、Zn^{2+}和Cr^{3+}对海绵吸附容量的影响

Fig. 6　Influence of Cu^{2+}, Pb^{2+}, Zn^{2+} and Cr^{3+} of different initial mass concentrations on the adsorption capacity of sponges

2.3.2　*溶液pH对 q_e 的影响*　溶液的pH值对吸附剂的表面电荷影响较大,从而影响吸附过程。取C_0=600 mg/L的Cu^{2+}、Pb^{2+}、Zn^{2+}和Cr^{3+}溶液各30 mL,室温吸附24 h考察溶液pH值对改性海绵吸附重金属离子的影响。图7显示了溶液pH对海绵吸附Cu^{2+}、Pb^{2+}、Zn^{2+}和Cr^{3+}的影响,较高的pH条件促进了Cu^{2+}、Pb^{2+}、Zn^{2+}和Cr^{3+}在海绵上的吸附。pH值在1~6范围内,随着pH值的增加海绵对Cu^{2+}、Pb^{2+}、Zn^{2+}和Cr^{3+}的吸附随之增加,但是pH=7时,4种重金属离子在溶液中会形成不溶性氢氧化物沉淀,导致测试结果不准确。综上,选择pH=6研究4种离子的吸附。

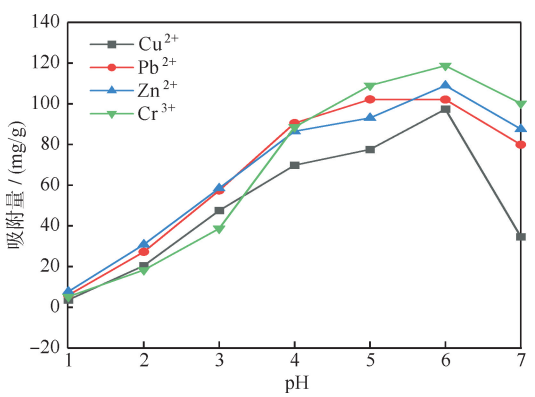


图7　不同pH的Cu^{2+}、Pb^{2+}、Zn^{2+}和Cr^{3+}对海绵吸附容量的影响

Fig. 7　Influence of Cu^{2+}, Pb^{2+}, Zn^{2+} and Cr^{3+} of different pH on the adsorption capacity of sponges

2.3.3　*吸附时间对 q_e 的影响*　吸附时间是研究吸附剂特性的重要指标之一。不同初始质量浓度下接触时间对Cu^{2+}、Pb^{2+}、Zn^{2+}和Cr^{3+}去除的影响如图8所示。吸附容量先迅速增加,然后逐渐减慢,

最后达到吸附平衡。对于初始质量浓度50~600 mg/L的Cu^{2+}、Pb^{2+}、Zn^{2+}和Cr^{3+}溶液，均可在2 h内达到吸附平衡。吸附行为在初始阶段是由于吸附剂表面的吸附位点较多，溶液中Cu^{2+}、Pb^{2+}、Zn^{2+}和Cr^{3+}较多，吸附速率较快，在中后期，溶液中的Cu^{2+}、Pb^{2+}、Zn^{2+}和Cr^{3+}浓度缓慢降低，海绵表面的吸附位点减少，吸附速率也缓慢降低，因此吸附达到平衡状态。

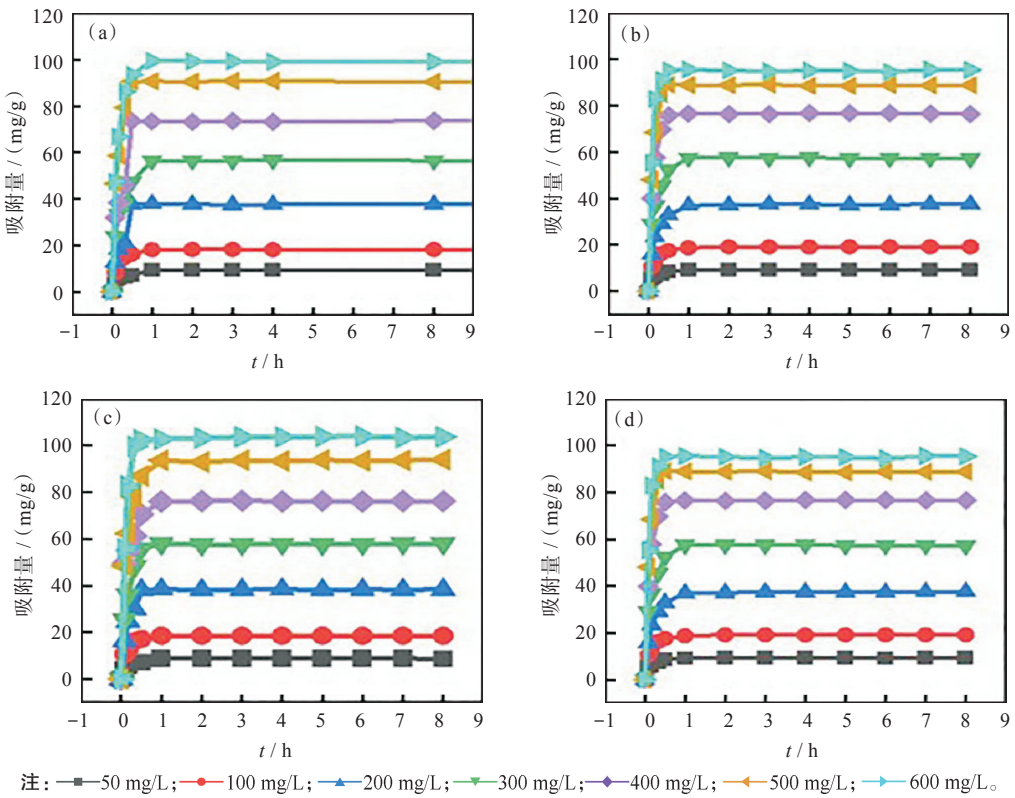


图8 不同质量浓度的Cu^{2+}、Pb^{2+}、Zn^{2+}和Cr^{3+}的吸附时间对海绵吸附容量的影响：(a)Cu^{2+}，(b)Pb^{2+}，(c)Zn^{2+}，(d)Cr^{3+}

Fig. 8 Influence of adsorption time of different initial mass concentrations of Cu^{2+}, Pb^{2+}, Zn^{2+} and Cr^{3+} on the adsorption capacity of sponges: (a)Cu^{2+}, (b)Pb^{2+}, (c)Zn^{2+}, (d)Cr^{3+}

2.4 甲基蓝吸附分析

将不同浓度的甲基蓝溶液加入制备的超疏水海绵中，观察溶液颜色变化(图9)，通过紫外分光光度计测量甲基蓝的浓度。在5 min的吸附时间里，从海绵中抽取的甲基蓝溶液几乎变为无色。由于SA的存在，对不同浓度的甲基蓝溶液表现出良好的吸附脱色效果，处理后的浓度均小于0.5 mg/L(图10)。

2.5 海绵吸油性能分析

为了研究超亲水-超疏水SA-PAA-PVA海绵的实际除油效果，研究了海绵的饱和吸附能力。通过一个简单的装置探索了海绵对各种轻质油的吸附实验。图11显示了油水混合物的吸附过程，正己烷用苏丹Ⅲ染成红色，方便观察油和水的分离。当海绵接触到漂浮在水面上的正己烷时，正己烷被迅速吸收到海绵中。图11(a)显示了被苏丹Ⅲ染红的正己烷，图11(b)显示了用海绵去吸附正己烷，图11(c)显示了海绵的一面都吸附了被染色的

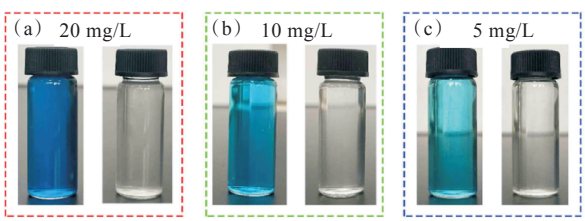


图9 海绵吸附不同质量浓度甲基蓝前后颜色对比图

Fig. 9 Comparison of diferente concentration methyl blue before and after adsorption by sponge

正己烷，图11(d)显示了水面上的正己烷已经完全被吸附。图12(a)显示了超亲水-超疏水SA-PAA-PVA海绵对于不同轻质油的吸附能力，可吸收高于自身质量6~9倍的油。改性海绵的吸附速率主要与油的密度和黏度有关。此外，研究了改性海绵的可重复使用性。图12(b)中的结果表明，改性海绵至少在8个循环内能保持稳定的油吸收能力。吸收的油可以通过简单的挤压进行回收，改性的海绵可以重复使用，无需做额外的处理。

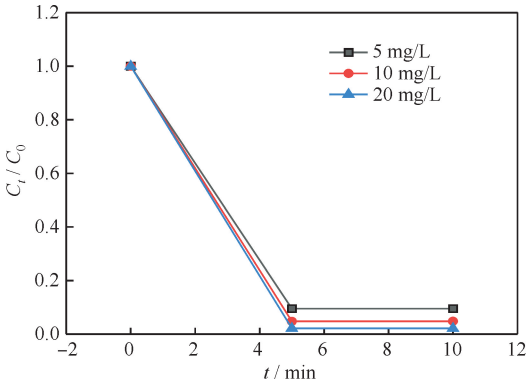


图10　海绵吸附不同浓度甲基蓝的比较

Fig. 10　Concentration change of methyl blue adsorbed by sponge

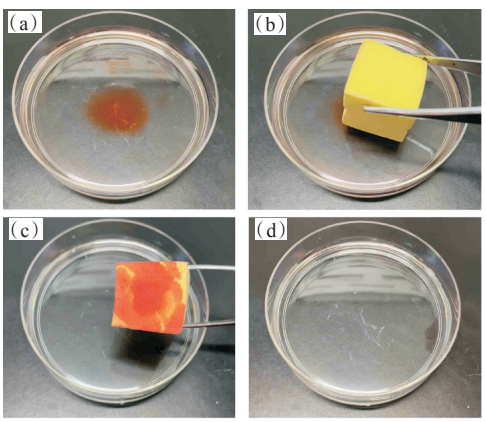


图11　海绵吸附漂浮在水面上的正己烷（染红）的照片：（a）苏丹Ⅲ染色的轻质油，（b）海绵吸附染色轻质油的过程，（c）吸附后的海绵表面，（d）吸附后的正己烷溶液

Fig. 11　Sponge absorbs n-hexane floating on the water surface (red): (a) sudan III-stained light oil, (b) process of sponge adsorbing the stained light oil, (c) surface of the sponge after adsorption, (d) n-hexane solution after adsorption

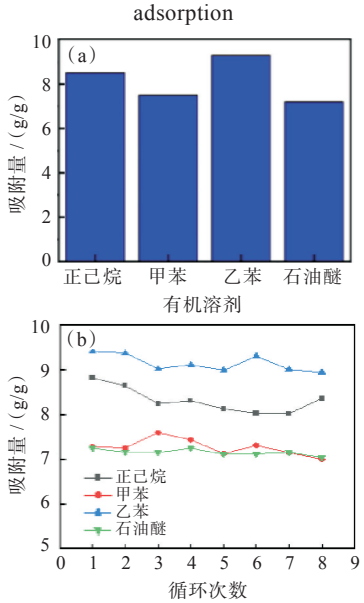


图12　海绵对于不同轻质油的吸附能力（a）；海绵循环8次的吸附能力（b）

Fig.12　Adsorption capacity of sponges for different light oils (a); Oil absorption capacity of the sponge during 8 cycles (b)

3　结　论

本研究成功制备了多功能超润湿海绵。以普通的PVA海绵为超疏水基材，先在海绵上引入AA，再将SA负载在其表面，然后将制备的混合胶体溶液喷涂在海绵的5个表面上。随着丙酮的挥发，在超亲水海绵上成功构建了超疏水表面，获得了可用于重金属离子吸附、有机染料（甲基蓝）吸附、油水分离的超亲水-超疏水海绵。超亲水-超疏水海绵对离子Cu^{2+}、Pb^{2+}、Zn^{2+}和Cr^{3+}的最大吸附量分别为102.06、97.37、108.54、117.76 mg/g。超亲水-超疏水海绵对不同浓度的甲基蓝溶液表现出良好的吸附脱色效果，处理后的质量浓度均小于0.5 mg/L，该海绵还可用于轻质油水分离。此研究可实现复杂成分的污水处理，为解决全球水污染问题提供了参考思路。

参考文献

[1] DING Q, LI C, WANG H J, et al. Electrochemical detection of heavy metal ions in water [J]. Chemical Communication, 2021, 57(59): 7215-7231.

[2] FU Z J, JIANG S K, CHAO X Y, et al. Removing miscellaneous heavy metals by all-in-one ion exchange-nanofiltration membrane [J]. Water Research, 2022, 222: 11888.

[3] HAO L T, HE Y Y, SHI C, et al. Biologically removing vanadium(V) from groundwater by agricultural biomass [J]. Journal Environment Management, 2021, 296: 113244.

[4] PEYDAYESH M, MEZZENGA R. Protein nanofibrils for next generation sustainable water purification [J]. Nature Communications, 2021, 12(1): 3248

[5] BERA S P, GODHANIYA M, KOTHARI C. Emerging and advanced membrane technology for wastewater treatment: a review [J]. Journal Basic Microbiology, 2022, 62(314): 245-259.

[6] SHAH M P, COUTO S R. All about wastewater treatment technologies and application options [J]. Clean-Soil Air Water, 2023, 51(3): 2300030.

[7] ADANE T, ADUGNA A T, ALEMAYEHU E. Textile industry effluent treatment techniques [J]. Journal of Chemistry, 2021: 5314404.

[8] SHETH Y, DHARASKAR S, KHALID M, et al. An environment friendly approach for heavy metal removal from industrial wastewater using chitosan based biosorbent: a review [J]. Sustainable Energy Technologies, 2021, 43: 100951.

[9] PENG W J, LI H Q, LIU Y Y, et al. A review on

heavy metal ions adsorption from water by graphene oxide and its composites [J]. Journal of Molecular Liquids, 2017, 230: 496−504.

[10] GAO X P, ZHANG Y, ZHAO Y M. Biosorption and reduction of Au (III) to gold nanoparticles by thiourea modified alginate [J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 159: 108−115.

[11] GAO X, GUO C, HAO J, et al. Adsorption of heavy metal ions by sodium alginate based adsorbent: a review and new perspectives [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 164: 4423−4434.

[12] MOHANTY N, PATRA B N. Polypyrrole-sodium alginate nanocomposites for enhanced removal of toxic organic and metal pollutants from wastewater [J]. Materials Today Communications, 2023, 34: 105325.

[13] HU Z X, YANG J Y, LIU M X, et al. Amine-functionalized cellulose nanofiber-sodium alginate-Fe(III) porous hollow beads for the efficient removal of Cr(VI) [J]. Cellulose, 2023, 30(6): 3807−3822.

[14] MOMIN Z H, LINGAMDINNE L P, KULKARNI R, et al. Exploring recyclable alginate-enhanced GCN-LDO sponge for U(VI) and Cd (II) removal: insights from batch and column studies [J]. Journal of Hazardous Materials, 2024, 469: 134015.

[15] ZHANG L, SHEN B, ZHENG C, et al. Chitosan/oxidized sodium alginate/Ca^{2+} hydrogels: synthesis, characterization and adsorption properties [J]. Food Hydrocolloids, 2024, 156: 110368.

[16] ZHANG W, XIN Y, FA Y, et al. SA-DNA hydrogel microspheres for ultra-selective uranyl (VI) extraction from seawater [J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 495: 153690.

[17] 陶先露.基于仿沙漠甲壳虫水收集材料的制备与性能研究[D].武汉:中南民族大学,2022.

[18] 王颖,吴江渝,曾小平,等.水污染处理用表面改性海绵的研究进展[J].塑料科技,2024,52(6):144−148.

[19] YANG Y, ZHAO X W, YE L. Facile construction of durable superhydrophobic cellulose paper for oil-water separation [J]. Cellulose, 2023, 30(5): 3255−3265.

[20] SHI Y L, YANG W, FENG X J, et al. Fabrication of superhydrophobic-superoleophilic copper mesh via thermal oxidation and its application in oil-water separation [J]. Applied Surface Science, 2016, 367: 493−499.

[21] ZHU Y R, LI H Q, HUANG W, et al. Facile fabrication of superhydrophobic wood aerogel by vapor deposition method for oil-water separation [J]. Surfaces Interfaces, 2023, 37: 102746.

[22] ZANG Y, SUN H, JING B Y, et al. Efficient superhydrophobic and flame retardant oil/water separation conjugated microporous polymer-coated sponges [J]. Journal of Materials Science, 2023, 58(6): 2935−2949.

[23] ZHANG Q, LI K R, LI J, et al. Fabrication of hierarchically porous superhydrophobic polystyrene foam for self-cleaning, oil absorbent, highly efficient oil-water separation [J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 483: 149338.

[24] HU K, LYU H H, DUAN H N, et al. Facilitate the preparation of naturally modified and self-healing superhydrophobic/superoleophilic biochar-based foams for efficient oil-water separation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2024, 465: 133489.

[25] ZHU Y, LIU Y S, MOHAMED H F, et al. Rigid, eco-friendly and superhydrophobic SiO_2-polyvinyl alcohol composite sponge for durable oil remediation [J]. Chemosphere, 2022, 307: 135990.

本文编辑:张 瑞