

高粱秸秆负载HKUST-1对四环素的吸附行为与机制

谭浩 张文彬 卢文玉 祁志强 蔡红珍 杨科研

Adsorption behaviour and mechanism of tetracycline by sorghum straw-loaded HKUST-1

TAN Hao, ZHANG Wenbin, LU Wenyu, QI Zhiqiang, CAI Hongzhen, YANG Keyan

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240506.001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

磁性氮掺杂石墨烯改性柿单宁复合材料对四环素的吸附行为

Adsorption behaviors of magnetic nitrogen-doped graphene-modified persimmon tannins for tetracycline

复合材料学报. 2023, 40(7): 4048–4059 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20221021.001>

Cu₂O/CuO-四环素复合材料的协同抑菌性能

Synergistic antibacterial study of Cu₂O/CuO-tetracycline composites

复合材料学报. 2023, 40(12): 6789–6799 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230417.004>

溶剂热法制备Bi₂O₃/BiOI复合光催化材料及对四环素的降解应用

Preparation of Bi₂O₃/BiOI composite photocatalytic material by solvothermal method and its application to the degradation of tetracycline

复合材料学报. 2022, 39(2): 677–684 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210513.001>

带状 γ -Fe₂O₃/ZnO异质结光催化剂光催化降解四环素

Photocatalytic degradation of tetracycline by band-like γ -Fe₂O₃/ZnO heterojunction photocatalyst

复合材料学报. 2021, 38(5): 1535–1542 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200826.001>

Fe³⁺掺杂BiOCl光催化剂降解盐酸四环素的性能

Performance study of Fe(III)-doped BiOCl photocatalyst for degradation of tetracycline hydrochloride

复合材料学报. 2023, 40(11): 6182–6193 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230117.002>

超声辅助制备的LaFeO₃/PS催化可见光芬顿降解盐酸四环素

Study of the degradation of tetracycline by visible photo-Fenton catalyzed by ultrasound-assisted LaFeO₃/PS

复合材料学报. 2023, 40(1): 255–269 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220101.001>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20240506.001

高粱秸秆负载 HKUST-1 对四环素的吸附行为与机制



分享本文

谭浩^{1,2,3}, 张文彬^{1,2,3}, 卢文玉^{1,2,3}, 祁志强^{1,2,3}, 蔡红珍^{*1,2,3}, 杨科研^{*1,2,3}

(1. 山东理工大学 农业工程与食品科学学院, 淄博 255000; 2. 山东省清洁能源工程技术研究中心, 淄博 255000;

3. 山东理工大学生物基新材料研究院, 淄博 255000)

摘要: 四环素 (TC) 是一种难降解广谱抗生素, 广泛存在于畜牧业排放的污水中, 排放后会对水体生态环境造成严重的污染, 通过吸附法可有效去除。本研究以高粱秸秆 (SS) 为基材, 通过原位生长法在 SS 表面负载 MOFs (HKUST-1) 制备 SS@HKUST-1 复合材料, 用于对 TC 的吸附去除, 探究复合材料对 TC 的吸附行为及吸附机制。研究表明: 当 pH=7、温度 $T=25^{\circ}\text{C}$ 、HKUST-1 的负载量为 31wt% 时, 吸附容量达到 95 mg/g。吸附过程符合准二级动力学模型, 吸附等温线符合 Freundlich 模型, 表明复合材料对 TC 吸附属于多分子层化学吸附。因此, SS@HKUST-1 对水中 TC 的去除具有良好的应用前景。

关键词: 高粱秸秆; HKUST-1; 原位生长; 四环素; 吸附

中图分类号: TQ424; TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2025)01-0512-13

Adsorption behaviour and mechanism of tetracycline by sorghum straw-loaded HKUST-1

TAN Hao^{1,2,3}, ZHANG Wenbin^{1,2,3}, LU Wenyu^{1,2,3}, QI Zhiqiang^{1,2,3}, CAI Hongzhen^{*1,2,3}, YANG Keyan^{*1,2,3}

(1. School of Agricultural Engineering and Food Science, Shandong University of Technology, Zibo 255000, China;

2. Shandong Research Center of Engineering and Technology for Clean Energy, Zibo 255000, China; 3. Institute of Bio-based New Materials, Shandong University of Technology, Zibo 255000, China)

Abstract: Tetracycline (TC) is a refractory broad-spectrum antibiotic, that is widely present in the waste discharged from animal husbandry, which will cause serious pollution to the ecological environment of water bodies after discharge, and it can be effectively removed by adsorption. In this work, sorghum straw (SS) was used as the substrate to prepare SS@HKUST-1 composites by in-situ growth of MOFs (HKUST-1) on the surface of SS for the adsorption and removal of TC, investigating the adsorption behaviour and adsorption mechanism of composites on TC. The results show that the adsorption capacity reaches 95 mg/g when pH=7, temperature $T=25^{\circ}\text{C}$ and the load capacity of HKUST-1 is 31wt%. The adsorption process conforms to the pseudo-second-order kinetic model, and the adsorption isotherm conforms to the Freundlich model, which suggests the existence of multimolecular layer chemisorption between TC and adsorbent. Therefore, SS@HKUST-1 has a good application prospect for tetracycline removal in water.

Keywords: sorghum straw; HKUST-1; in-situ growth; tetracycline; adsorption

四环素 (TC) 因抗菌效率高、价格低廉在畜牧业中得到广泛应用, 然而大部分 TC 并未被牲畜完全吸收, 会随着粪便与尿液排泄进入水体环境

中, 对生态环境和人体健康造成严重的威胁^[1-4]。为了减少 TC 对生态环境和人体健康的危害, 目前已采用电催化氧化法^[5]、高级氧化法^[6]、膜分离

收稿日期: 2024-03-15; 修回日期: 2024-04-11; 录用日期: 2024-04-20; 网络首发时间: 2024-05-07 12:35:51

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240506.001>

基金项目: 山东省重点研发项目 (2021SFGC0201; 2021SFGC0203)

Key R&D Projects of Shandong Province (2021SFGC0201; 2021SFGC0203)

通信作者: 蔡红珍, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为生物基材料 E-mail: chzh@sdut.edu.cn;

杨科研, 博士, 讲师, 硕士生导师, 研究方向为生物基材料 E-mail: ykysdut@163.com

引用格式: 谭浩, 张文彬, 卢文玉, 等. 高粱秸秆负载 HKUST-1 对四环素的吸附行为与机制 [J]. 复合材料学报, 2025, 42(1): 512-524.

TAN Hao, ZHANG Wenbin, LU Wenyu, et al. Adsorption behaviour and mechanism of tetracycline by sorghum straw-loaded HKUST-1 [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2025, 42(1): 512-524 (in Chinese).

法^[7]、光催化降解法^[8]、微生物降解法^[9]和吸附法^[10]等处理方法。其中,吸附法因成本低、操作简单而被认为是最有前途的方法之一。目前,碳材料^[11]、聚合物^[12]和氧化物^[13]已经被广泛应用于吸附 TC。

金属有机框架 (MOFs) 是一类新兴的无机-有机杂化多孔材料,由无机金属离子/簇和配位有机连接剂组成^[14]。MOFs 材料因具有孔隙发达、孔径可调、比表面积大、结构多样、活性位点丰富等优点被广泛应用于吸附领域^[15]。Yang 等^[16]制备了一种 Co-MOF 吸附剂用于去除罗丹明 B,去除率达到 336.73 mg/g。Zhang 等^[17]通过原位生长法制备可稳定存在于水溶液中的 ZIF-67/C₃N₄ 复合材料,且对四环素具有较高的吸附效果。但上述方法存在难以回收、成本高的问题,因此开发环保以及可重复使用的吸附材料尤为重要。

本文以含有丰富极性基团(羟基、羧基)的高粱秸秆(SS)为基体,用 NaOH 溶液对 SS 进行处理,将处理的 SS 与 Cu(NO₃)₂ 溶液混合,在真空条件下诱导 SS 中的钠离子与铜离子交换^[18],加入有机配体 (H₃BTC) 溶液在其表面原位生长 HKUST-1,制备 SS@HKUST-1 复合材料,研究其对 TC 的吸附行为。采用 SEM、FTIR、XPS 等分析方法对复合材料的微观形貌和吸附机制进行探究。同时考察 pH 值、反应温度、TC 初始浓度以及接触时间等因素对复合材料吸附的影响规律。本文将为以废弃生物质制备高价值的新型四环素吸附复合材料提供新的思路。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

高粱秸秆 (SS) 购自山东省滨州市。硝酸铜 (Cu(NO₃)₂, AR) 和 1,3,5-苯三甲酸 (H₃BTC, 98%) 购自上海麦克林生化科技有限公司。四环素 (TC) 购自上海易恩化学技术有限公司。氢氧化钠 (NaOH, 96%)、无水乙醇 (AE, 99.8%) 由国药化学试剂有限公司提供。

1.2 HKUST-1 晶体的制备

取不同质量 (0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、1 g) 的 Cu(NO₃)₂ 分别和 50 mL 无水乙醇配制成溶液 A, H₃BTC (0.05、0.1、0.15、0.2、0.25、0.5 g) 分别和 50 mL 无水乙醇配制溶液 B。之后将溶液 A 与溶液 B 在室温下混合搅拌 12 h。反应结束后通过离心 (8 000 r/min, 20 min) 分离蓝色沉淀,用无水

乙醇和去离子水洗涤 3 次去除未反应的试剂,并置于 60℃ 烘箱中烘干,得到 HKUST-1 晶体。

1.3 SS@HKUST-1 复合材料的制备

SS@HKUST-1 复合材料的制备流程如图 1 所示。高粱秸秆粉碎成粉末 (0.18 mm), 用 4wt% NaOH 溶液浸泡 2 h, 然后将其抽滤水洗至中性,水洗后物料置于 60℃ 下真空烘箱干燥 12 h。将预处理后 SS 在上述 A 溶液中真空 (-0.08 MPa) 浸渍 1 h, 之后加入上述 B 溶液在室温下搅拌 12 h。最后,用无水乙醇和去离子水离心清洗样品 3 次以去除残留的试剂,并置于 60℃ 的烘箱干燥 12 h,得到 SS@HKUST-1 复合材料。

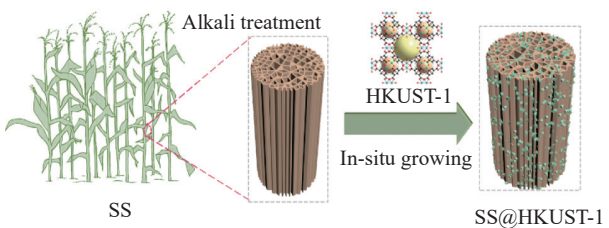


图 1 高粱秸秆 (SS)@HKUST-1 复合材料的制备流程示意图

Fig. 1 Schematic for the preparation process of sorghum straw (SS)@HKUST-1 composite

1.4 测试与表征

傅里叶红外 (FTIR) 分析: 采用 Nicolet 5700 型傅里叶变换红外光谱仪测定该样品的官能团, 扫描范围为 4 000~400 cm⁻¹。

扫描电子显微镜 (SEM) 分析: SS、HKUST-1 和 SS@HKUST-1 复合材料进行喷金处理后通过场发射环境电子显微镜 (Quanta 250 FEG, 美国 FEI 公司) 观察样品的微观形貌以及元素分布, 扫描电压为 5.0 kV。

X 射线衍射 (XRD) 分析: 复合材料在粉末状态下通过 X 射线粉末衍射仪 (D8 ADVANCE, Bruker) 进行 XRD 表征实验, 测试范围为 10°~50°, 扫描速度为 5°/min。

X 射线光电子能谱 (XPS) 分析: 利用电子能谱仪 (ESCALab 250Xi, VG Scientific, UK) 进行 XPS 实验, 分析样品的化学结构。

热重分析 (TGA): 采用同步热分析仪 (TG STA 449, NETSCH) 对样品进行热重分析, 在 10 mL/min 的氮气气氛下, 以 10℃/min 的升温速率从 30℃ 加热至 800℃, 测量其质量的变化。

BET 分析: 采用比表面积分析仪 (Micromeritics, ASAP 2460, USA) 测定复合材料比表面积和

孔径大小。

紫外光-可见光分光光度计 (UV-vis) 分析：通过紫外光-可见光分光光度计 (U-2910, HITACHI, JPN) 测定四环素溶液吸光度 (峰值在 356 nm 处)^[19], 波长设置为 200~500 nm, 扫描速度 10 nm/min。

Zeta 电位分析：将吸附剂超声分散于去离子水中, 用 NaOH 和 HCl 调至需要的 pH 值, 采用纳米粒度分析仪 (ZS-90, Malvern Panalytical, UK) 测量不同 pH 值下吸附剂的表面电荷。

1.5 吸附实验

分别配制 5、25、35、50、55、85、105 mg·L⁻¹ 的四环素溶液, 用于后续的吸附实验。探究 HKUST-1 负载量对吸附 TC 的影响：按照质量比 Cu(NO₃)₂ : H₃BTC=2 : 1, 通过调节 Cu(NO₃)₂ 和 H₃BTC 的添加量制备不同 HKUST-1 负载量的 SS@HKUST-1, 分别在投加 10 mL 浓度为 50 mg·L⁻¹ 的四环素溶液 (pH=7) 中进行吸附实验；探究不同吸附材料添加量对吸附 TC 的影响：取不同质量 SS@HKUST-1 (1、2.5、5、7.5、10 mg), 加入到 10 mL 浓度为 50 mg·L⁻¹ 的四环素溶液 (pH=7) 中进行吸附实验；探究不同 pH 值对吸附 TC 的影响：用 0.1 mol·L⁻¹ HCl 和 NaOH 调节至所需要的 pH 值 (pH=2~11), 加入 1 mg SS@HKUST-1 进行吸附实验。以上吸附实验均在振荡水浴槽 (频率为 140 r·min⁻¹) 中振荡 24 h, 吸附后离心取上清液通过 UV-vis 测定四环素溶液的吸光度, 计算其吸附后四环素的浓度。所有实验重复 3 次, 取平均值。吸附量计算如下所示：

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

其中： q_e 为吸附量 (mg·g⁻¹)； C_0 和 C_e 分别为溶液中四环素的初始浓度和平衡浓度 (mg·g⁻¹)； V 是 TC 溶液的体积 (mL)； m 是吸附剂的质量 (mg)。

1.6 吸附动力学

将 1 mg 的吸附剂加入到 10 mL 四环素溶液 (浓度为 50 mg·L⁻¹) 中, 在振荡水浴槽 (温度设置为 25℃, JULABO, SW22) 中振荡 24 h, 进行吸附动力学实验研究。在不同的时间 (1 min、5 min、10 min、20 min、30 min、1 h、2 h、3 h、6 h、9 h、12 h、18 h、21 h、24 h) 分别取上清液测定四环素剩余的浓度。每组实验重复 3 次, 取平均值。分别用准一级动力学模型^[20] 和准二级动力学模型^[21] 进行拟合。

准一级动力学：

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

准二级动力学：

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3)$$

其中： q_t 和 q_e 分别表示吸附剂在接触时间里的吸附量和达到平衡时吸附量 (mg·g⁻¹)； k_1 和 k_2 分别是准一级动力学和准二级动力学速率常数； t 是接触时间 (min)。

1.7 吸附等温线实验

分别取 10 mL 不同浓度 (5、25、35、55、85、105 mg·L⁻¹) 四环素溶液, 加入 1 mg 的 SS@HKUST-1。在振荡水浴槽中设置不同的温度 (25、35、45℃) 吸附 24 h。吸附结束通过离心取上清液测量其浓度, 每组实验重复 3 次取平均值。采用 Langmuir 模型^[22] 和 Freundlich 模型^[23] 进行拟合。

Langmuir 模型：

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m k_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (4)$$

Freundlich 模型：

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (5)$$

其中： q_m 是最大的吸附容量 (mg·g⁻¹)； k_L 是 Langmuir 常数 (L·mg⁻¹)； k_F 是 Freundlich 常数 (mg·g⁻¹·(L·mg⁻¹)^{1/n})； $1/n$ 是异质性因子。

1.8 吸附脱附循环实验

吸附完成后通过离心将吸附剂与 TC 溶液分离, 然后采用真空抽滤将吸附后的 SS@HKUST-1 采用无水乙醇 (100 mL) 和去离子水 (100 mL) 进行充分洗涤, 洗涤后的样品置于 60℃ 的真空烘箱中干燥。采用干燥后的 SS@HKUST-1 再次进行吸附实验, 每组样品循环吸附/脱附 5 次。

2 结果与讨论

2.1 SS@HKUST-1 的表面形貌与微观结构分析

图 2(a)~2(c) 为 SS、HKUST-1、SS@HKUST-1 的 SEM 图像, 由图可知, SS 表面光滑, 利于 HKUST-1 晶体进入并原位生长在 SS 通道内。所制备的 HKUST-1 晶体呈现八面体结构, 表面光滑, 晶体尺寸约 2 μm。在 SS@HKUST-1 复合材料中观察到 HKUST-1 晶体在 SS 表面负载。图 2(d)~2(f) 为图 2(c) 中 SS@HKUST-1 虚线圆区域的 EDS 能谱图像 (元素：C、O、Cu), 通过 EDS 能谱观察到 Cu 元素与 C、O 元素均匀分布, 进一步证明

HKUST-1 成功在 SS 表面原位生长。

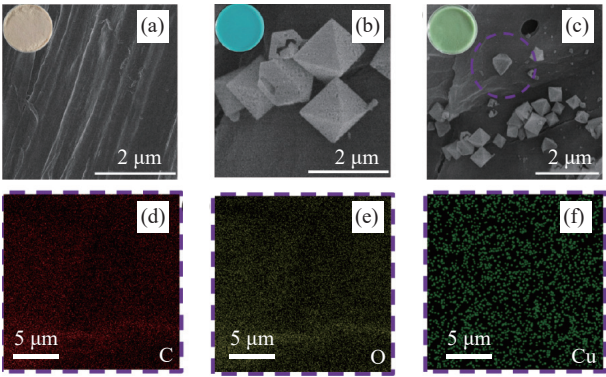


图 2 SEM 图像: (a) SS; (b) HKUST-1; (c) SS@HKUST-1; ((d)-(f)) SS@HKUST-1 的 EDS 图像

Fig. 2 SEM images: (a) SS; (b) HKUST-1; (c) SS@HKUST-1; ((d)-(f)) EDS images of SS@HKUST-1

2.2 SS@HKUST-1 的化学结构分析

图 3(a) 展示了 SS、HKUST-1、SS@HKUST-1 复合材料的 FTIR 图谱，在 SS 的 FTIR 图谱中，可以观察到 1 515 cm⁻¹ 处的峰属于苯环骨架的伸缩振动特征峰。1 247 cm⁻¹ 处的峰值属于木质素中烷烃醚类所对应的伸缩振动峰。在 HKUST-1 的 FTIR 图谱中，746 cm⁻¹ 处峰值表示 Cu—O 振动^[24]，表明金属配体配位成功。1 616 cm⁻¹ 和 1 383 cm⁻¹ 处的峰值表示 HKUST-1 的羧基 C=O 和 C—O 的拉伸振动^[25]；3 000~3 400 cm⁻¹ 范围内出现 O—H 的拉伸振动峰^[26]。同时，在 1 100 cm⁻¹ 和 1 600 cm⁻¹ 附近均有峰值存在，其分别是 H—O—H 的伸缩振动峰和弯曲振动峰^[27]，表明 HKUST-1 成功制备。在 SS@HKUST-1 的 FTIR 图谱中可以观察到 HKUST-1 晶体特征峰 (1 383 cm⁻¹、1 616 cm⁻¹)，在 1 247 cm⁻¹ 和 1 734 cm⁻¹ 的峰值消失，这是由于经

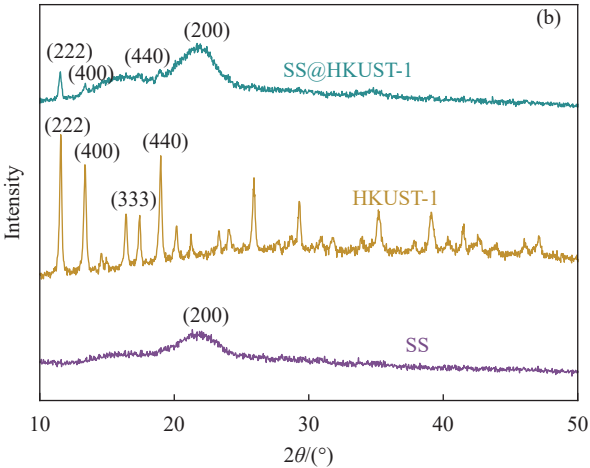
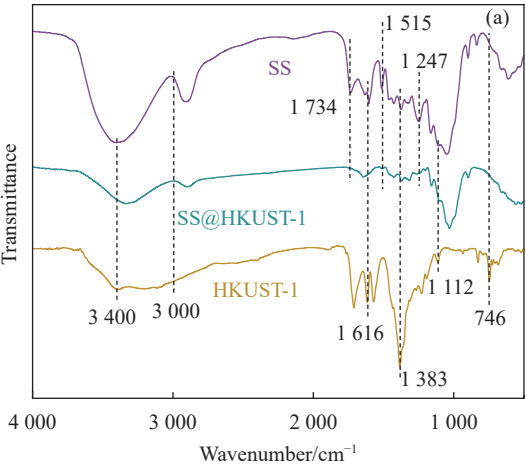
NaOH 处理后部分半纤维素和木质素被破坏，且由于 HKSUT-1 负载，导致 SS 原有的 O—H 峰强度减弱，可能是 SS 与 HKUST-1 之间产生了氢键相互作用造成的，由此证明 SS 表面成功负载了 HKUST-1 晶体。

图 3(b) 为 SS、HKUST-1 和 SS@HKUST-1 的 XRD 图谱，SS 中 2θ=22° 属于纤维素的 (200) 平面衍射峰。HKUST-1 中 2θ=11.6°、13.4°、17.5° 和 19.1° 与 HKUST-1 晶体标准衍射峰 (222)、(400)、(333)、(440) 相符合。在 SS@HKUST-1 的 XRD 图谱中，2θ=22°、11.6°、13.4° 和 19.1° 处分别出现纤维素和 HKUST-1 的典型峰，且以纤维素的衍射峰为主，说明 HKUST-1 在 SS 表面团聚。表明 SS@HKUST-1 复合材料中含有 HKUST-1 晶体。

SS@HKUST-1 复合材料 Cu、C、O 元素 XPS 图谱如图 3(c)~3(e) 所示，在 Cu2p 图谱中 934.8 eV、954.6 eV 处的结合能拟合得到的 2 个峰归属于 Cu2p_{3/2} 和 Cu2p_{1/2}^[28]；在 C1s 图谱中 284.62 eV、285.04 eV、286.48 eV 和 287.86 eV 处的结合能拟合得到的 4 个峰分别属于 C—C、Phenyl、C—O 和 C=O^[26]；在 O1s 图谱中 532.9 eV、535.1 eV 处的结合能拟合得到的 2 个峰分别归属于 C—O、COO⁻^[29]，表明 SS@HKUST-1 复合材料的成功制备。

2.3 SS@HKUST-1 的稳定性分析

图 4 为 SS、HKUST-1 和 SS@HKUST-1 复合材料的热重分析图谱，SS 中显示在 25~250℃ 之间的质量损失是由于 SS 表面水的去除；在 250~600℃ 之间的质量损失是由于纤维素、半纤维素和木质素分解；在 600℃ 之后质量趋于稳定。HKUST-1 显示在 300~370℃ 之间出现 30wt% 的质量损失，这是由于 HKUST-1 中有机配体的分解和碳化，导



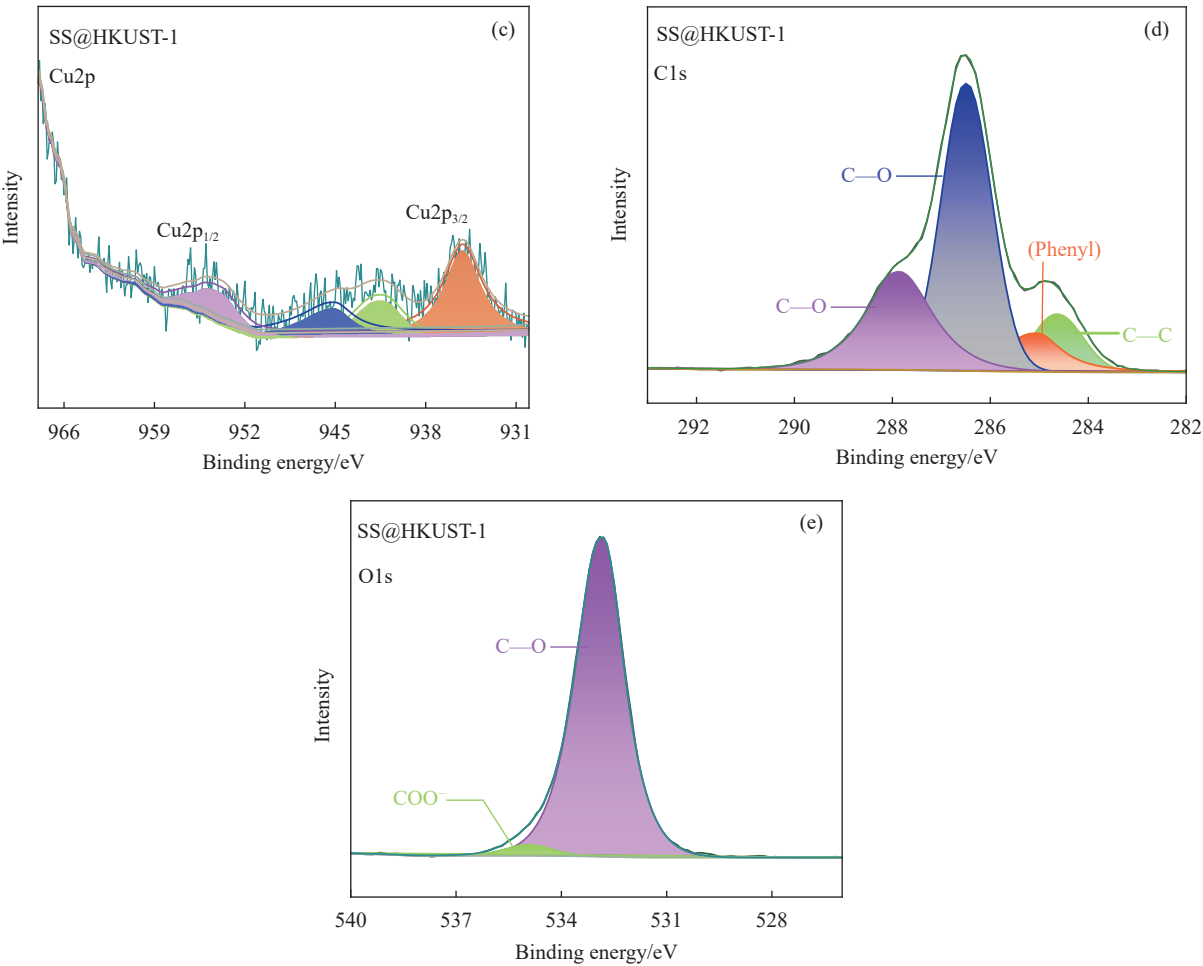


图3 SS、HKUST-1 和 SS@HKUST-1 的 FTIR 图谱 (a) 和 XRD 图谱 (b);
SS@HKUST-1 复合材料的 XPS 图谱: (c) Cu2p; (d) C1s; (e) O1s

Fig. 3 FTIR spectra (a) and XRD patterns (b) of SS, HKUST-1 and SS@HKUST-1;
XPS spectra of SS@HKUST-1 composite: (c) Cu2p; (d) C1s; (e) O1s

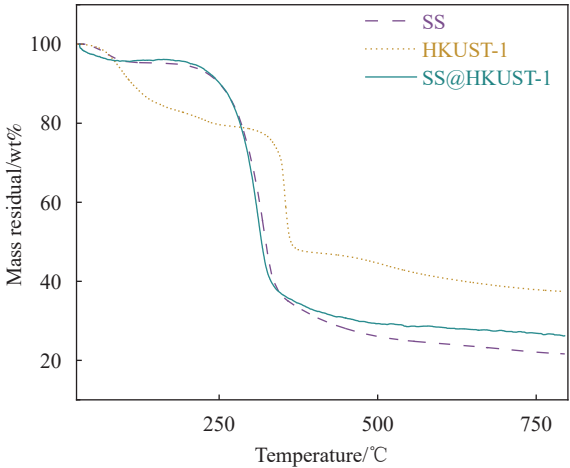


图4 SS、HKUST-1 和 SS@HKUST-1 的热重图

Fig. 4 Thermogravimetric spectra of SS, HKUST-1 and SS@HKUST-1

致 HKUST-1 的结构崩塌; 在 370℃ 以上质量达到稳定。SS@HKUST-1 复合材料的失重分为 2 个阶

段。在 100℃ 以下出现 5wt% 的质量损失, 这是由于吸附剂材料表面游离水及内部结合水的挥发引起的^[30]; 250~600℃ 之间 SS@HKUST-1 失重约 62wt%, 是 H₃BTC 和木质素的大量降解造成的, 且在 309℃ 时达到最大分解速率; 在 600℃ 后, H₃BTC 及木质素完全降解^[31], 质量趋于稳定。

2.4 SS@HKUST-1 的比表面积和孔径分布

图 5 为 SS、HKUST-1、SS@HKUST-1 的 N₂ 吸附-脱附等温线及孔径分布图, SS@HKUST-1 为 III 型等温线。在低温条件下 (77.3 K), 通过 N₂ 吸附-脱附测得 HKUST-1 晶体孔径大小主要分布在 2~3 nm 和 30~50 nm 间, 即为典型的中孔结构; SS@HKUST-1 比表面积为 2.14 m²/g, 孔径主要分布在 16~50 nm, 平均孔径大小为 11.93 nm(BET)、43.35 nm(BJH), 以中孔居多, SS@HKUST-1 孔径远大于四环素分子, 利于 TC 分子进入 SS@HKUST-1

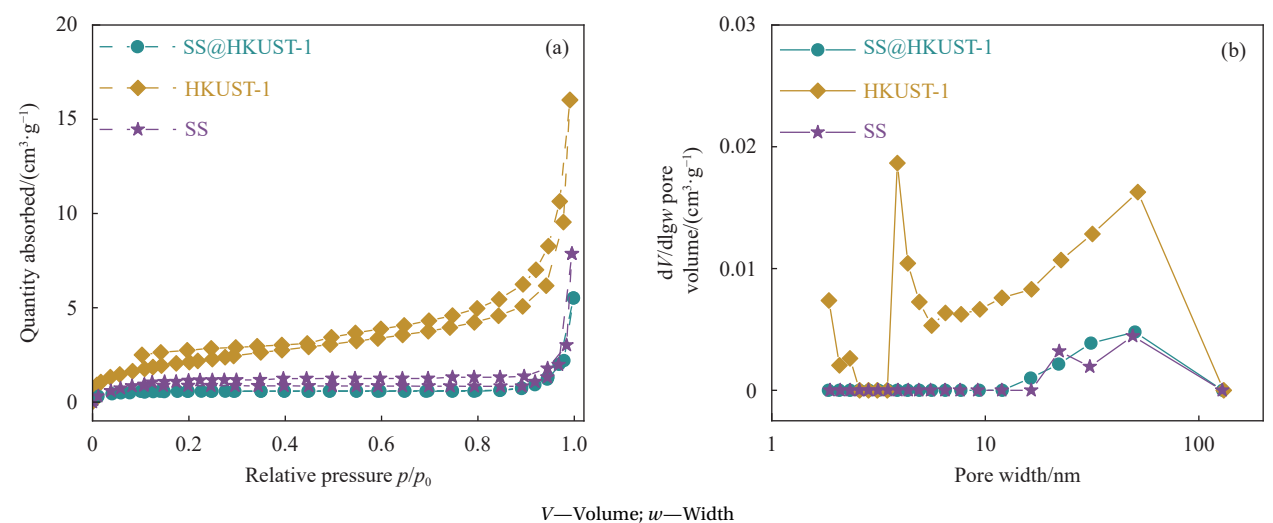


图5 SS、HKUST-1、SS@HKUST-1 的 N₂ 吸附脱附等温线 (a) 和孔径分布 (b)

Fig. 5 N₂ adsorption-desorption isotherm (a) and pore size distribution (b) of SS, HKUST-1 and SS@HKUST-1

孔道，促进 SS@HKUST-1 与 TC 分子的结合。

2.5 HKUST-1 负载量、SS@HKUST-1 添加量和 pH 对吸附 TC 的影响

实验探究了 HKUST-1 负载量、SS@HKUST-1 添加量和 pH 值对 TC 吸附效果的影响规律。

通过调节 Cu(NO₃)₂ 的质量来探究 HKUST-1 负载量对 TC 吸附效果的影响。图 6(a) 为不同 Cu(NO₃)₂ 质量对 TC 吸附的影响曲线，结果表明，随着 Cu(NO₃)₂ 质量的增加，SS@HKUST-1 对 TC 的吸附容量先增大后减小。当硝酸铜质量超过 0.3 g 后，由于 HKUST-1 过多造成晶体间的团聚，导致 SS 中的通道堵塞，四环素溶液只能被吸附剂表面的活性位点吸附，无法发挥内部吸附活性位点的作用。因此当 Cu(NO₃)₂ 和 H₃BTC 的质量为 0.3 g 和 0.15 g，即 HKUST-1 的负载量 31wt% 时，吸附效果最佳。图 6(b) 为 SS 和 HKUST-1 对 TC 的吸附效果图，结果表明 SS 和 HKUST-1 对 TC 的吸附容量分别为 40 mg·g⁻¹、183 mg·g⁻¹。

图 6(c) 为 SS@HKUST-1 的添加量对 TC 吸附的影响曲线。随着 SS@HKUST-1 添加量的增加，TC 的吸附量也增大，但单位质量吸附剂的吸附量减少，SS@HKUST-1 的利用率也降低，这是由于在过高添加量下，SS@HKUST-1 易发生团聚，吸附剂有大量的吸附活性位点未被占用，相比之下吸附容量反而减少^[32]。综合考虑 SS@HKUST-1 的利用率和成本，吸附剂的最佳添加量为 1 mg。

图 6(d) 为四环素溶液初始 pH 值对 SS@HKUST-1 吸附 TC 的影响，图 6(e) 为不同 pH 值

下 SS@HKUST-1 的 Zeta 电位。可以发现，溶液初始 pH 值对 TC 的吸附影响较大，随着 pH 值的增加，SS@HKUST-1 对 TC 的吸附量先增大后减小，当 pH=7 时吸附量达到最大。这是由于在 pH<3.3 时，吸附剂带正电荷，TC 以阳离子 TCH³⁺形式存在，TC 与吸附剂产生静电排斥；当 pH 在 3.3~7.7 范围时，吸附剂带负电荷，TC 以 TCH²⁺形式存在^[33]，此时既存在静电排斥，又存在静电吸引；当 pH>7.7 时，TC 以阴离子 TCH⁻或 TC²⁻形式存在，TC 与吸附剂产生静电排斥。当 pH=7 时，SS@HKUST-1 对 TC 的吸附量达到最大为 95 mg/g，故吸附实验的最佳 pH 值设为 7。

2.6 SS@HKUST-1 吸附 TC 的吸附动力学

图 7 为吸附时间对 SS@HKUST-1 去除 TC 的影响及动力学模型拟合曲线。由图 7(a) 可知，吸附过程中表现出快速吸附、慢速吸附和稳定吸附 3 个阶段，在快速吸附过程吸附剂和四环素溶液之间的高浓度可以产生巨大的传质驱动力，使四环素迅速占据吸附剂表面的活性位点，之后进入慢速吸附阶段，20 h 之后吸附速率趋于平衡状态，达到稳定。

为进一步阐述吸附过程，采用准一级动力学模型和准二级动力学模型拟合 SS@HKUST-1 对 TC 的吸附性能^[34]，拟合曲线如图 7(b)、图 7(c) 所示，拟合的数据见表 1。相较而言，准二级动力学方程拟合线性相关性更好（线性相关系数 $R^2=0.994$ ），拟合结果表明 SS@HKUST-1 复合材料对 TC 的吸附过程以化学吸附为主。

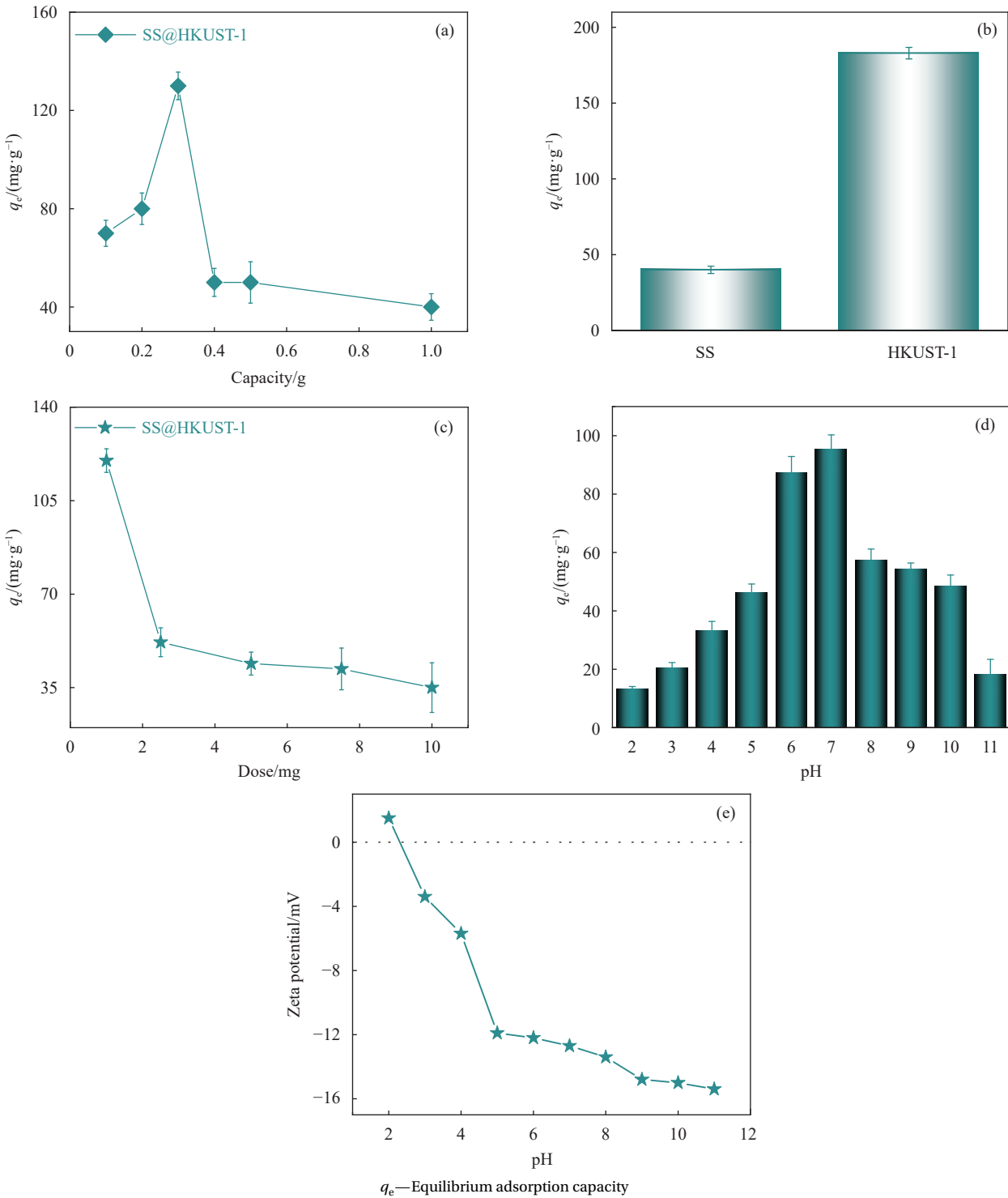


图 6 不同条件下 TC 吸附效果: (a) 不同 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 质量; (b) SS 和 HKUST-1; (c) 吸附剂用量; (d) 不同溶液 pH 值; (e) 不同 pH 值下 SS@HKUST-1 的 Zeta 电位

Fig. 6 Effects of different condition on TC adsorption: (a) Different masses of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$; (b) SS and HKUST-1; (c) Adsorbent dosages; (d) Different pH values; (e) Zeta potential of SS@HKUST-1 under different pH values

2.7 SS@HKUST-1 吸附 TC 的吸附等温线

图 8(a) 为不同温度下的 SS@HKUST-1 对 TC 的吸附等温线。随着 TC 浓度和温度的增加, 吸

附剂对 TC 的吸附量也增大, 之后达到平衡状态。对吸附数据用 Langmuir、Freundlich 模型进行拟合, 如图 8(b) 和图 8(c) 所示, 拟合相关参数

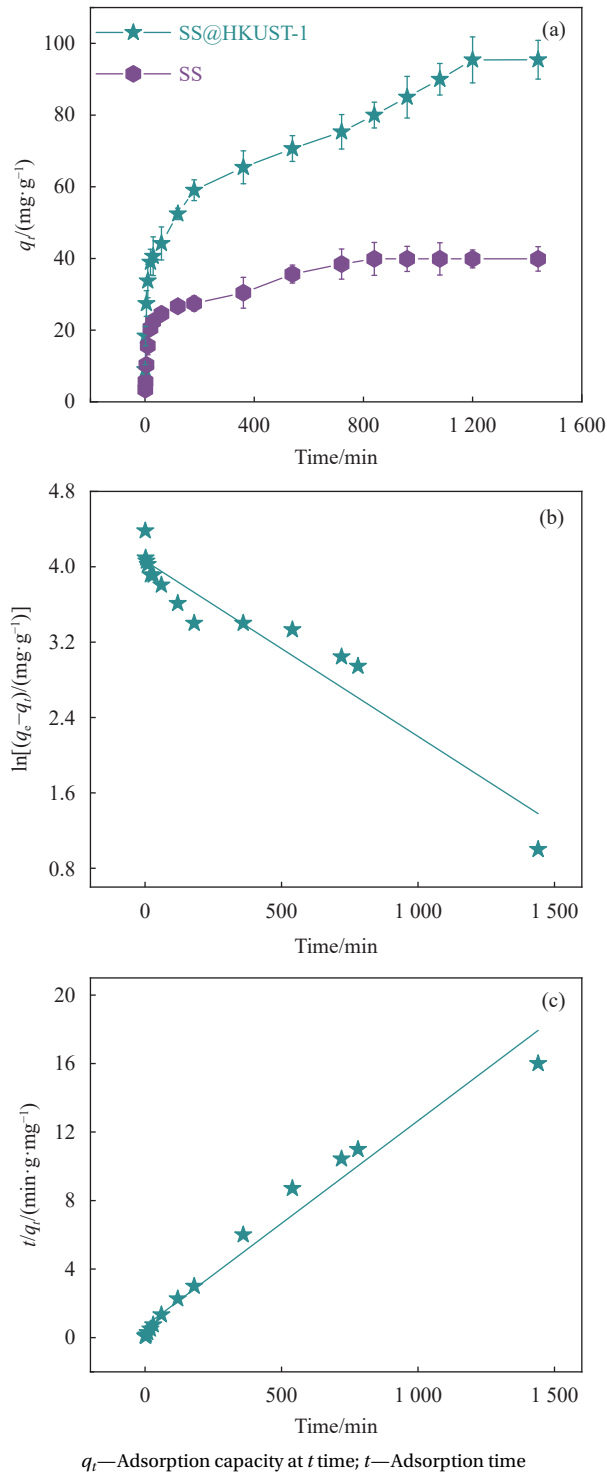


图 7 (a) 吸附时间对 SS@HKUST-1 去除 TC 效率的影响; (b) 准一级动力学模拟; (c) 准二级动力学模拟

Fig. 7 (a) Influence of adsorption time on the removal efficiency of TC by SS@HKUST-1; (b) Pseudo first-order; (c) Pseudo second-order

见表 2。Freundlich 模型的线性相关系数 R^2 (0.989、0.991、0.997) 大于 Langmuir 模型的线性相关系数 R^2 (0.901、0.987、0.926)^[35]。说明 SS@HKUST-1 复合材料对 TC 的吸附过程更符合 Freundlich 吸附等

表 1 SS@HKUST-1 吸附 TC 的动力学模型拟合参数
Table 1 Kinetic model fitting parameters for SS@HKUST-1 adsorbed TC

$q_{e,exp}/$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Pseudo-first-order kinetic			Pseudo-second-order kinetic		
	$k_1/$ min^{-1}	$q_{e,cal}/$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	R^2	$k_2/$ ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)	$q_{e,cal}/$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	R^2
95.44	0.002	65.06	0.947	0.010	1.87	0.994

Notes: $q_{e,exp}$ —Actual adsorption capacity at adsorption equilibrium; $q_{e,cal}$ —Calculated adsorption capacity at adsorption equilibrium; k_1 —Pseudo-first-order adsorption rate constant; k_2 —Pseudo-second-order adsorption rate constant; R^2 —Correlation coefficient of Langmuir and Freundlich models.

温线模型，属于多分子层吸附，这可能与 SS@HKUST-1 多层结构组成有关系。图 8(d) 为在不同温度 (20、40、60、80℃) 下处理 12 h 后 SS@HKUST-1 对吸附 TC 的影响，结果显示，随着温度的上升，SS@HKUST-1 对 TC 的吸附容量逐渐减小，这可能是由于部分 HKUST-1 脱落导致吸附位点减少。在 80℃ 时，吸附容量达到 70 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ，由此可见 SS@HKUST-1 复合材料具有较好的稳定性。制备的复合材料与文献中其他材料的对比如表 3 所示，发现，SS@HKUST-1 的吸附容量比已经报道过的如锌基 MOF/羧甲基纤维素 (ZIF-8/CMC)^[36]、玉米秸秆和小麦秸秆生物炭^[20]、铁基 MOF/聚氧化乙烯 (MIL-100(Fe)/PEO)^[37]、 Fe_3O_4 @石墨烯 (RGO)@ C_{18} ^[38]、Fe 基 MOF/海藻酸钠 (AG(Mn)-88B-C)^[39] 等高。因此，SS@HKUST-1 复合材料是一种优良的吸附剂。

2.8 SS@HKUST-1 吸附 TC 的吸脱附循环

图 9 展示了 SS@HKUST-1 的循环次数对 TC 吸附的影响。循环 5 次对应的 TC 吸附量分别为 95、92、73、72、67 mg/g 。经过 5 次吸脱附循环后，吸附剂的吸附能力下降，可能是解吸不彻底导致部分 TC 占据吸附活性位点或部分吸附位点失活，使吸附剂对 TC 的吸附量减小。经过 5 次循环后，SS@HKUST-1 对 TC 的吸附仍然可以达到 67 mg/g ，说明 SS@HKUST-1 具有良好的吸附稳定性，可多次重复利用，在实际使用中降低原料成本。

2.9 共存离子对 SS@HKUST-1 吸附 TC 的影响

含四环素的污水中往往伴随许多共存离子，因此研究共存离子对吸附四环素的影响尤为重要。图 10 展示了浓度为 50 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 的共存离子 (Ca^{2+} 、 Na^{+} 、 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Pb^{2+}) 对 SS@HKUST-1 吸附四环素的影响。结果表明，在 Ca^{2+} 、 Na^{+} 、 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Pb^{2+} 存在的情况下，SS@HKUST-1 对四环素的吸附容量略微降低。上述结果表明，SS@HKUST-1

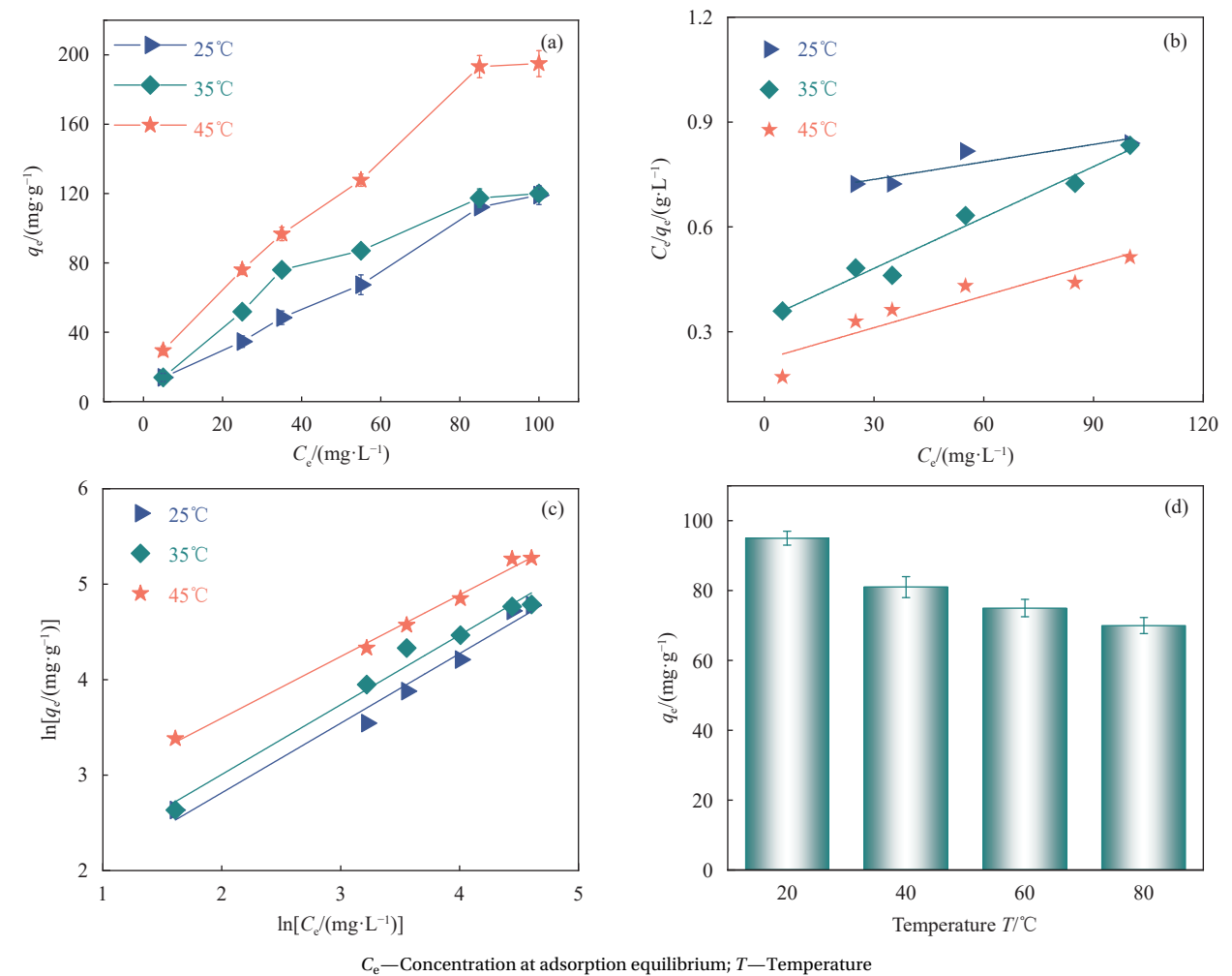


图 8 (a) TC 在 SS@HKUST-1 表面的吸附等温线; (b) Langmuir 吸附等温线; (c) Freundlich 吸附等温线; (d) 不同温度处理 SS@HKUST-1 对吸附 TC 的影响

Fig. 8 (a) Adsorption isotherms of TC onto the surfaces of SS@HKUST-1; (b) Langmuir adsorption isotherm; (c) Freundlich adsorption isotherm; (d) Effect of different temperatures treatment SS@HKUST-1 on adsorbed TC

表 2 SS@HKUST-1 的吸附等温线的拟合参数

Table 2 Fitting parameters of adsorption isotherms to SS@HKUST-1

Temperature/ $^\circ C$	Langmuir model			Freundlich model		
	$q_m/(mg \cdot g^{-1})$	$b/(L \cdot mg^{-1})$	R^2	$k_F/(mg \cdot g^{-1})$	$1/n$	R^2
25	119.10	0.686	0.901	3.88	0.7291	0.989
35	120.00	0.335	0.987	4.69	0.7302	0.991
45	194.97	0.220	0.926	10.03	0.6453	0.997

Notes: q_m —Maximum adsorption capacity; b — $1/q_m k_L$, k_L —Adsorption coefficient of Langmuir; k_F —Adsorption coefficient of Freundlich; $1/n$ —Empirical parameter varied with the degree of heterogeneity of adsorbing sites.

复合材料对四环素具有良好的选择性。

2.10 SS@HKUST-1 吸附 TC 的吸附机制

SS@HKUST-1 在 TC 上的吸附更符合准二级动

表 3 不同吸附剂对 TC 的吸附去除效果对比

Table 3 Comparison of adsorption and removal effects of different adsorbents for TC

Sample	$q_e/(mg \cdot g^{-1})$	Ref.
SS@HKUST-1	95	This work
ZIF-8/CMC	78.75	[36]
CS biochar	53.191	[20]
WS biochar	66.67	[20]
MIL-100(Fe)/PEO	85.02	[37]
$Fe_3O_4@RGO@C_{18}$	77.56	[38]
AG(Mn)-88B-C	53.07	[39]

Notes: ZIF-8/CMC—Metal-organic skeleton hybrid foam ZIF-8 (zeolitic imidazolate framework-8)/CMC (carboxymethyl cellulose) with cellulose; CS biochar—Corn straw biochar; WS biochar—Wheat straw biochar; MIL-100(Fe)/PEO—Polyethylene oxide modified MIL-100(Fe); $Fe_3O_4@RGO@C_{18}$ — Fe_3O_4 magnetic particles were coated with a layer of RGO (reduced graphene oxide), and C_{18} was further modified on the surface of $Fe_3O_4@RGO$ material; AG(Mn)-88B-C—MIL-88B(Fe)/sodium alginate composite aerogel.

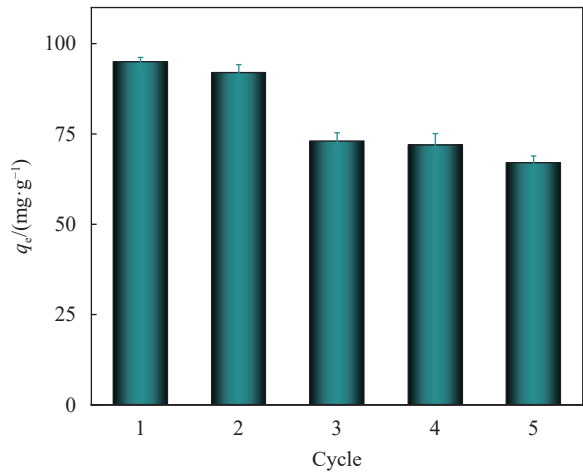


图 9 SS@HKUST-1 循环次数对吸附 TC 的影响

力学模型和 Freundlich 模型，复合材料对 TC 吸附属于多层化学吸附。根据吸附剂对不同 pH 的吸附实验可知，当 pH=7 时，吸附主要通过静电作用与吸附剂结合完成 TC 的去除。研究吸附前后的 FTIR 差谱分析吸附机制如图 11(a) 所示，可以看出 3 355 cm⁻¹ 与 O—H 基团的伸缩振动有关的峰偏移至 3 340 cm⁻¹，这是由于吸附剂表面氢键被 TC 分子占据，表明氢键作用在吸附过程中起重要作用。在 2 996 cm⁻¹(O—H) 和 2 902 cm⁻¹ (N—H) 处出现与 TC 有关的峰，此外在 1 375 cm⁻¹ 出现苯环上 (C—C) 相关的峰^[40]，表明 SS@HKUST-1 与 TC 之间存在 π - π 相互作用。并且在吸附后 746 cm⁻¹ (Cu—O) 处的波峰偏移至 761 cm⁻¹ 处，表明 Cu—O 键与 TC 分子之间形成氢键作用^[41]。TC 分子结构中含有—OH、—NH₂ 等活性基团，吸附剂中含有不饱和和金属位点，可使 TC 通过离子交换与吸附剂相互作用^[42]。此外，通过 SS@HKUST-1

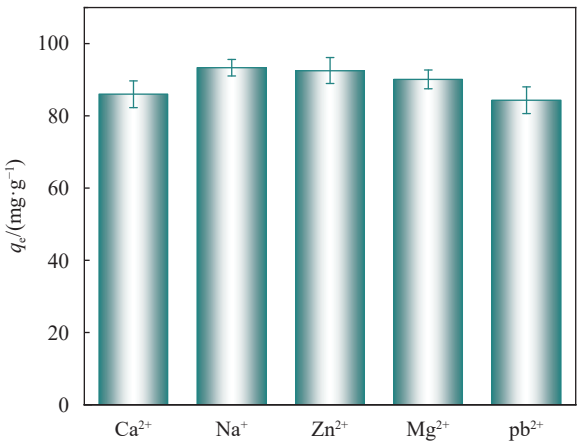
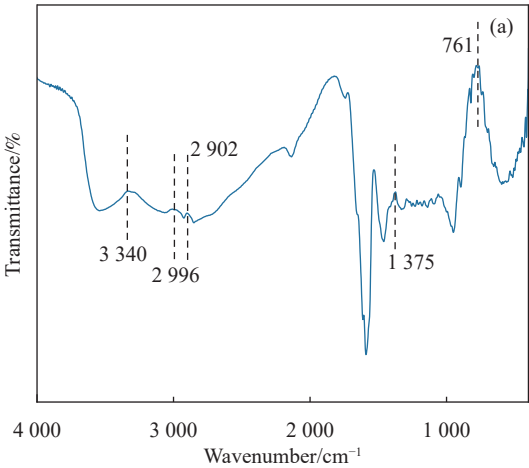


图 10 共存离子对 SS@HKUST-1 吸附四环素的影响

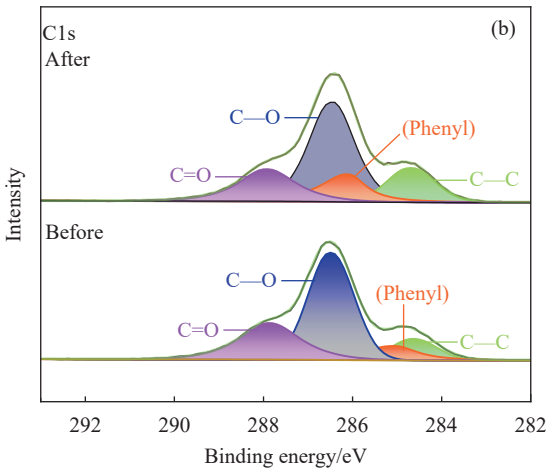
Fig. 10 Effect of coexisting ions on the adsorption of TC by SS@HKUST-1

吸附 TC 前后 XPS (图 11(b)) 中 C1s 图谱分析发现，代表苯环的峰值从 285.05 eV 偏移到 286.09 eV，表明 TC 分子中的共轭苯环可与 SS@HKUST-1 中的苯环发生 π - π 相互作用实现 TC 的去除^[43]。SS@HKUST-1 对 TC 的吸附机制如图 11(c) 所示，综上所述，静电作用、氢键作用和 π - π 相互作用是吸附剂去除水溶液中 TC 过程中的主要作用机制。

3 总结与展望

(1) 以高粱秸秆 (SS) 为基体，利用简单的原位生长方式在其表面负载 MOFs (HKUST-1)，制备得到具有高吸附率且利于回收的 SS@HKUST-1 复合材料。结果表明 HKUST-1 均匀分布在高粱秸秆上，增加了吸附剂活性位点，二者的协同作用有利于四环素 (TC) 的吸附。

(2) SS@HKUST-1 复合材料对 TC 最佳吸附条件为：pH=7、负载量为 31wt% 和吸附剂的添加量为 1 mg；且通过吸附动力学和吸附等温线模拟吸



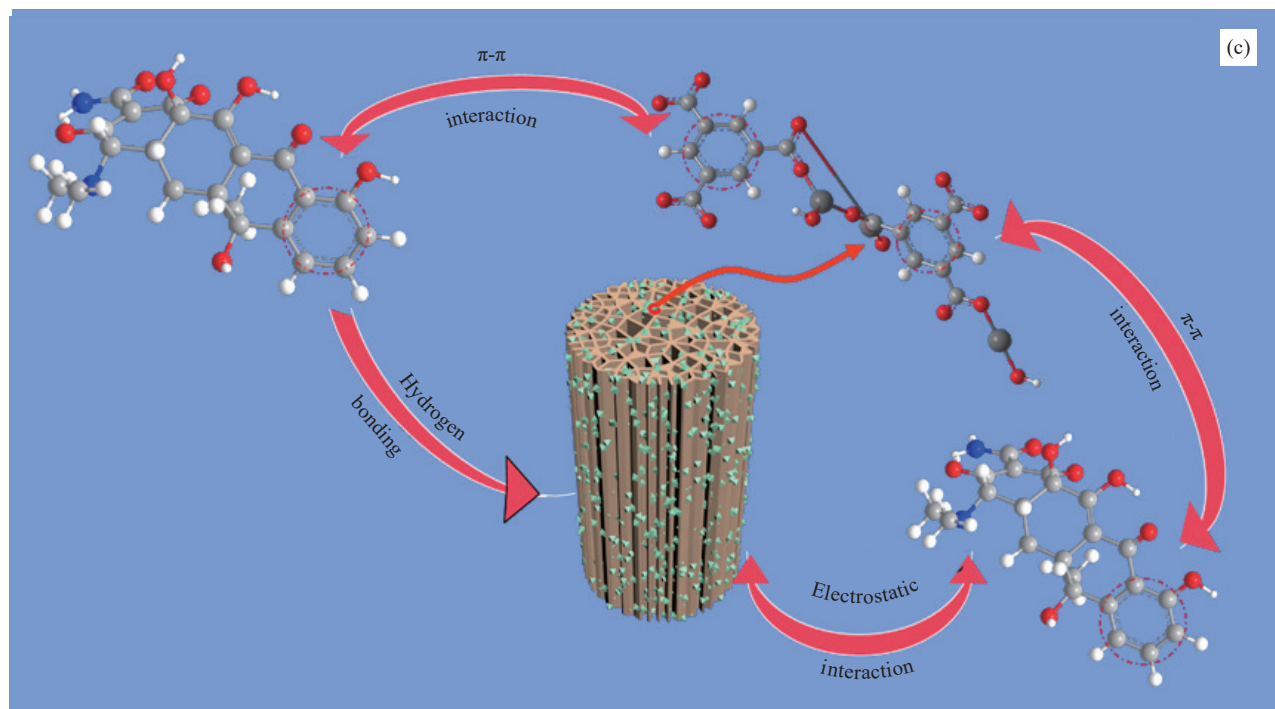


图 11 SS@HKUST-1 吸附 TC 前后的 FTIR 差谱图 (a) 和 XPS 图谱 (b); (c) TC 的吸附机制示意图

Fig. 11 Infrared difference spectra (a) and XPS spectra (b) of SS@HKUST-1 before and after adsorption of TC; (c) Schematic diagram of adsorption mechanism of TC

附过程, 研究发现 SS@HKUST-1 吸附过程符合准二级动力学模型和 Freundlich 等温线模型, 属于多层化学吸附。

(3) SS@HKUST-1 复合材料具有较好的重复利用率, 在氢键作用、静电作用和 π - π 相互作用下, 经过 5 次循环实验, SS@HKUST-1 仍能保持 67 mg/g 的吸附效果。本研究提供了一个可持续的生物基吸附剂的制备方案, 在废水中四环素处理领域具有巨大的应用潜力。

(4) 目前生物基复合材料对污水处理仍处于实验室研究阶段, 实验成分及因素单一, 与工业污水和日常用水成分相差甚远。加快生物基复合材料的工业化进程具有重要意义。

参考文献:

- [1] 高艳林, 景红霞, 李龙祥, 等. 溶剂热法制备 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{BiOI}$ 复合光催化材料及对四环素的降解应用 [J]. 复合材料学报, 2022, 39(2): 677-684.
GAO Yanlin, JING Hongxia, LI Longxiang, et al. Preparation of $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{BiOI}$ composite photocatalytic materials by solvothermal method and application to tetracycline degradation [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(2): 677-684(in Chinese).
- [2] WANG D, JIA F, WANG H, et al. Simultaneously efficient adsorption and photocatalytic degradation of tetracycline by Fe-based MOFs [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2018, 519: 273-284.
- [3] ZHANG X, LIN X, HE Y, et al. Study on adsorption of tetracycline by Cu-immobilized alginate adsorbent from water environment [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 124: 418-428.
- [4] 于晓雯, 索全义. 畜禽粪便中四环素类抗生素的残留及危害 [J]. 北方农业学报, 2018, 46(3): 83-88.
YU Xiaowen, SUO Quanyi. Residues and hazards of tetracycline antibiotics in livestock manure [J]. Northern Agricultural Journal, 2018, 46(3): 83-88(in Chinese).
- [5] ZHU Y, LI B, WANG Y, et al. Preparation of porous $\text{Ti}/\text{RuO}_2\text{-IrO}_2/\text{Pt}$, $\text{Ti}/\text{RuO}_2\text{-TiO}_2/\text{Pt}$ and $\text{Ti}/\text{Y}_2\text{O}_3\text{-RuO}_2\text{-TiO}_2/\text{Pt}$ anodes for efficient electrocatalytic decomposition of tetracycline [J]. Molecules, 2023, 28(5): 2189.
- [6] GOPAL G, ALEX S A, CHANDRASEKARAN N, et al. A review on tetracycline removal from aqueous systems by advanced treatment techniques [J]. RSC Advances, 2020, 10(45): 27081-27095.
- [7] YIN F, LIN S, ZHOU X, et al. Fate of antibiotics during membrane separation followed by physical-chemical treatment processes [J]. Science of the Total Environment, 2021, 759: 143520.
- [8] HU Z, WANG Y, WANG L, et al. Synthesis of S-type heterostructure π -COF for photocatalytic tetracycline degrada-

- tion[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 479: 147534.
- [9] BHATT P, JEON C H, KIM W. Tetracycline bioremediation using the novel *Serratia marcescens* strain WW1 isolated from a wastewater treatment plant[J]. *Chemosphere*, 2022, 298: 134344.
- [10] 张甜, 姜博, 邢奕, 等. 吸附法去除水中抗生素研究进展 [J]. *环境工程*, 2021, 39(3): 29-39.
- ZHANG Tian, JIANG Bo, XING Yi, et al. Research progress of antibiotic removal from water by adsorption[J]. *Environmental Engineering*, 2021, 39(3): 29-39(in Chinese).
- [11] CHEN W, ZHAO B, GUO Y, et al. Effect of hydrothermal pretreatment on pyrolyzed sludge biochars for tetracycline adsorption[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(6): 106557.
- [12] LUO Q, REN T, LEI Z, et al. Non-toxic chitosan-based hydrogel with strong adsorption and sensitive detection abilities for tetracycline[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 427: 131738.
- [13] QIAO D, QU X, CHEN X, et al. Rational structural design of graphene oxide/W18O49 nanocomposites realizes highly efficient removal of tetracycline in water[J]. *Applied Surface Science*, 2023, 619: 156630.
- [14] 陈刚. 功能化金属有机框架对抗生素的吸附研究 [D]. 南昌: 华东交通大学, 2021.
- CHEN Gang. Adsorption study of antibiotics by functionalized metal-organic frameworks[D]. Nanchang: East China Jiaotong University, 2021(in Chinese).
- [15] 王艳萍, 房得珍, 路森, 等. MOFs 基材料对金属离子吸附分离的研究进展 [J]. *化工新型材料*, 2023, 51(7): 68-73.
- WANG Yanping, FANG Dezhen, LU Miao, et al. Advances in the adsorption and separation of metal ions by MOFs-based materials[J]. *New Materials for Chemical Industry*, 2023, 51(7): 68-73(in Chinese).
- [16] YANG Y, XUE Y, LI J, et al. Efficient removal of organic dyestuff in water contamination over a MOF-derived Co-based adsorbent[J]. *Reaction Chemistry & Engineering*, 2023, 8(9): 2195-2210.
- [17] ZHANG M, LI Y, ZHOU X, et al. Preparation of ZIF-67/C₃N₄ composite material and adsorption of tetracycline hydrochloride[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2023, 30(41): 94112-94125.
- [18] MA X, XIONG Y, LIU Y, et al. When MOFs meet wood: From opportunities toward applications[J]. *Chem*, 2022, 8(9): 2342-2361.
- [19] 李钰, 王国栋, 陈日耀, 等. 椰壳炭吸附去除四环素性能及机理研究 [J]. *福建师范大学学报 (自然科学版)*, 2023, 39(5): 117-123.
- LI Zheng, WANG Guodong, CHEN Riyao, et al. Study on the performance and mechanism of tetracycline removal by adsorption on coconut shell carbon[J]. *Journal of Fujian Normal University (Natural Science Edition)*, 2023, 39(5): 117-123(in Chinese).
- [20] 王诗尧, 王少华, 孙强, 等. 玉米和小麦秸秆生物炭对四环素吸附效果研究 [J]. *环境科学与管理*, 2023, 48(8): 84-87.
- WANG Shiyao, WANG Shaohua, SUN Qiang, et al. Study on the adsorption effect of tetracycline on corn and wheat straw biochar[J]. *Environmental Science and Management*, 2023, 48(8): 84-87(in Chinese).
- [21] SHI Q, WANG W, ZHANG H, et al. Porous biochar derived from walnut shell as an efficient adsorbent for tetracycline removal[J]. *Bioresource Technology*, 2023, 383: 129213.
- [22] ZHUO S N, DAI T C, REN H Y, et al. Simultaneous adsorption of phosphate and tetracycline by calcium modified corn stover biochar: Performance and mechanism[J]. *Bioresource Technology*, 2022, 359: 127477.
- [23] WANG K, HAN T, CHEN X, et al. Insights into behavior and mechanism of tetracycline adsorption on virgin and soil-exposed microplastics[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 440: 129770.
- [24] KANGRA B, JATRANA A, MAAN S, et al. Effective adsorption of chlorpyrifos pesticides by HKUST-1 metal-organic framework[J]. *Journal of Chemical Sciences*, 2022, 134(4): 104.
- [25] OLIVEIRA H, SCACCHETTI F, BEZERRA F, et al. Comprehensive evaluation of HKUST-1 as an efficient adsorbent for textile dyes[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2023, 30(37): 87242-87259.
- [26] ZHAO L, AZHAR M R, LI X, et al. Adsorption of cerium (III) by HKUST-1 metal-organic framework from aqueous solution[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 542: 421-428.
- [27] BHORIA N, BASINA G, POKHREL J, et al. Functionalization effects on HKUST-1 and HKUST-1/graphene oxide hybrid adsorbents for hydrogen sulfide removal[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 394: 122565.
- [28] PAN J, BAI X, LI Y, et al. HKUST-1 derived carbon adsorbents for tetracycline removal with excellent adsorption performance[J]. *Environmental Research*, 2022, 205: 112425.
- [29] LUO J, FAN C, XIAO Z, et al. Novel graphene oxide/carboxymethyl chitosan aerogels via vacuum-assisted self-assembly for heavy metal adsorption capacity[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019, 578: 123584.
- [30] JAGÓDKA P, MATUS K, ŁAMACZ A. On the HKUST-1/GO and HKUST-1/rGO composites: The impact of synthesis method on physicochemical properties[J]. *Molecules*, 2022, 27(20): 7082.

- [31] ZHANG S, HAN X, CAI H, et al. Aramid nanofibers/WS₂ nanosheets co-assembled aerogels for efficient and stable Pb (II) adsorption in harsh environments [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 450: 138268.
- [32] 崔芳溪, 张蓬, 曹胜凯, 等. 不同 pH 溶液中四环素类抗生素与金属离子配合前后的光化学性质及毒性差异 [J]. *环境科学学报*, 2024, 44(2): 136-144.
- CUI Fangxi, ZHANG Peng, CAO Shengkai, et al. Differences in photochemical properties and toxicity of tetracycline antibiotics before and after coordination with metal ions in different pH solutions [J]. *Journal of Environmental Science*, 2024, 44(2): 136-144(in Chinese).
- [33] AL-JABARI M. Kinetic models for adsorption on mineral particles comparison between Langmuir kinetics and mass transfer [J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2016, 6: 27-37.
- [34] CHEN X, HOSSAIN M F, DUAN C, et al. Isotherm models for adsorption of heavy metals from water—A review [J]. *Chemosphere*, 2022, 307: 135545.
- [35] 李微, 郭孟雅, 刘宁. ZIF-8/CMC 杂化泡沫吸附 TC 和 Cu²⁺ 研究 [J/OL]. *环境工程*, 1-16 [2024-12-26]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2097.X.20230925.0933.004.html>.
- LI Wei, GUO Mengya, LIU Ning. Adsorption of TC and Cu²⁺ by ZIF-8/CMC hybrid foam [J/OL]. *Environmental Engineering*, 1-16 [2024-12-26]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2097.X.20230925.0933.004.html>(in Chinese).
- [36] DHYANI V, KUMAR J, BHASKAR T. Thermal decomposition kinetics of sorghum straw via thermogravimetric analysis [J]. *Bioresource Technology*, 2017, 245: 1122-1129.
- [37] 李微, 宁雨阳, 刘宁, 等. PEO 基 MOFs 杂化泡沫材料对四环素和 Cu²⁺ 吸附性能 [J]. *环境工程*, 2023, 41(7): 76-85.
- LI Wei, NING Yuyang, LIU Ning, et al. Adsorption properties of PEO-based MOFs hybrid foams for tetracycline and Cu²⁺ [J]. *Environmental Engineering*, 2023, 41(7): 76-85(in Chinese).
- [38] 李胜, 唐祝兴, 王英嘉, 等. 纳米复合材料 Fe₃O₄@RGO@C₁₈ 对四环素的吸附研究 [J]. *辽宁化工*, 2023, 52(4): 469-473.
- LI Sheng, TANG Zhuxing, WANG Yingjia, et al. Adsorption study of tetracycline on nanocomposite Fe₃O₄@RGO@C₁₈ [J]. *Liaoning Chemical Industry*, 2023, 52(4): 469-473(in Chinese).
- [39] 张晓东, 赵胜昊, 姜舜桐, 等. MIL-88B(Fe)/海藻酸钠气凝胶的制备及其吸附四环素性能研究 [J]. *广州化学*, 2023, 48(1): 10-18.
- ZHANG Xiaodong, ZHAO Shenghao, JIANG Shuntong, et al. Preparation of MIL-88B(Fe)/sodium alginate aerogel and its adsorption performance of tetracycline [J]. *Guangzhou Chemistry*, 2023, 48(1): 10-18(in Chinese).
- [40] 缪家鑫. Al 掺杂 UiO-66-NH₂ 的制备及其对水体中四环素和 Cu(II) 的吸附去除研究 [D]. 雅安: 四川农业大学, 2023.
- MIAO Jiaxin. Preparation of Al-doped UiO-66-NH₂ and its adsorption and removal of tetracycline and Cu(II) from water [D]. Ya'an: Sichuan Agricultural University, 2023(in Chinese).
- [41] 符佳佳. MOFs 改性石墨烯气凝胶的制备及其对污水中四环素的去除研究 [D]. 雅安: 四川农业大学, 2022.
- FU Jiajia. Preparation of MOFs modified graphene aerogel and its removal of tetracycline from wastewater [D]. Ya'an: Sichuan Agricultural University, 2022(in Chinese).
- [42] ABBASNIA A, ZAREI A, YEGANEH M, et al. Removal of tetracycline antibiotics by adsorption and photocatalytic-degradation processes in aqueous solutions using metal organic frameworks (MOFs): A systematic review [J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2022, 145: 109959.
- [43] LI W, CAO J, XIONG W, et al. In-situ growing of metal-organic frameworks on three-dimensional iron network as an efficient adsorbent for antibiotics removal [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 392: 124844.