

DTC 类重金属捕集剂对猪场废水中 Cu、Zn 的去除试验研究

张 秀¹, 高 萌², 张信伟³, 杨志敏⁴, 陈玉成^{4*}

(1.重庆市环境监测中心, 重庆 401147; 2.湖北省黄石市环境保护局, 湖北 黄石 435000; 3.重庆市忠县环境监测站, 重庆 404300; 4.西南大学资源环境学院, 重庆 400716)

摘 要:通过黄原酸化反应将二硫代氨基甲酸(DTC)基团引入至壳聚糖,制备 DTC 类重金属捕集剂,用以去除猪场废水 Cu、Zn。结果表明,DTC 类重金属捕集剂对 Cu、Zn 的捕集性能受废水初始 pH 值和捕集剂投加量的影响,pH 值有一个适宜范围,即 pH 3.0~5.0;随着捕集剂投加量的增加,去除效果逐渐增加,但增加速率逐渐减缓。捕集剂性能受进水 Cu、Zn 浓度以及废水温度的干扰不很明显。在废水 pH 值 5.0,捕集剂投加量 $2.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (废水),初始 Cu、Zn 浓度 $25\sim 200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,捕集剂对 Cu、Zn 的去除率可达到 99% 以上,且处理后 Cu、Zn 浓度低于污水综合排放标准(GB 8978—1996)一级标准限值规定。DTC 类重金属捕集剂对 Cu、Zn 的等温吸附特征可用 Langmuir 方程进行拟合,其吸附平衡时间约为 20 min 左右。

关键词:猪场废水;DTC 类捕集剂;铜;锌

中图分类号:X172

文献标志码:A

文章编号:2095-6819(2015)03-0257-06

doi: 10.13254/j.jare.2015.0068

Removal of Cooper and Zinc from Swine Wastewater by DTC Chelator

ZHANG Xiu¹, GAO Meng², ZHANG Xin-wei³, YANG Zhi-min⁴, CHEN Yu-cheng^{4*}

(1.Chongqing Environmental Monitoring Center, Chongqing 401147, China; 2.Huangshi Environmental Protection Bureau, Huangshi 435000, China; 3.Environmental Monitoring Station of Zhong County, Chongqing 404300, China; 4.College of Resources & Environment, Southwest University, Chongqing 400716, China)

Abstract: The dithiocarbamate chelator (DTC) was prepared to remove Cu, Zn from swine wastewater by xanthic acid reaction of linking DTC-groups into chitosan. The results showed that the removal efficiency with DTC chelator was affected by initial pH value and the chelator amount added but had little affection from the initial concentration of Cu, Zn and temperature. The pH value had a suitable range from 3.0 to 5.0, and the removal efficiency gradually increased with DTC amount, but the increasing rate slowed down gradually. When the pH value was about 5, the added chelator amount was $2.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (wasterwater), the initial concentrations of both Cu and Zn were $25\sim 200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, the removal efficiency of Cu and Zn reached to 99%, and the concentrations of Cu and Zn in effluent were lower than those stipulated in the national standard (GB 8978—1996). Langmuir equation could well describe the isothermal adsorption process, and the equilibrium time was determined as 20 minutes by the kinetic process.

Keywords: swine wastewater; dithiocarbamate chelator (DTC); cooper; zinc

Cu、Zn 等重金属是集约化养殖场普遍使用的饲料添加剂,它们在低浓度时,可以刺激动物生长,增加畜产品产量,从而降低养殖成本,具有较好的经济效益。

正是由于这种经济利益的驱动,加之监管措施的不力和科学知识的不足,滥用、超量使用重金属的现象普遍存在^[1-2]。Cu、Zn 在动物体内吸收较少,大多数随动物排泄物进入废水或粪便,最终进入环境^[3-4],因此在此在畜禽养殖废水排放前必须予以去除。

目前,国内外对畜禽养殖废水中重金属的去除关注较少,大多借用工业废水中重金属的去除方法^[5-6],包括中和沉淀、硫化物沉淀、铁氧体共沉淀、化学还原、电化学还原、高分子捕集剂、吸附、溶剂萃取、蒸发

收稿日期:2015-03-12

基金项目:国家“十一·五”科技支撑计划项目(2010BAD03B03);重庆市科技攻关重点项目(CSTC2009AB7027)

作者简介:张 秀(1975—),女,四川绵阳人,高级工程师,主要从事环境监测与管理工作。E-mail: 704671443@qq.com

* 通信作者:陈玉成 E-mail: chenycheng@swu.edu.cn

和凝固法、离子交换和膜分离、生物絮凝、生物化学法和植物生态修复等。这些方法或成本高,或效果不稳定,以至于近年来学者转向研究廉价高效吸附剂^[7-9]、新型重金属捕集剂等^[10-11]。二硫代氨基甲酸盐(DTC)类衍生物凭借其重金属极强的络合能力,成为重金属废水治理的热点^[12-14]。

本文利用壳聚糖^[15-23]和 DTC 基团的结构和特点,通过黄原酸化反应,在壳聚糖分子链上引入 DTC 基团,使得改性后的壳聚糖兼有高分子化合物和二硫代氨基甲酸盐的双重结构和功能,大大改善其螯合性和稳定性。得到 DTC 捕集剂后,研究其对含 Cu、Zn 的畜禽养殖废水去除的效率及其影响因素,为畜禽养殖废水的深度处理提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

壳聚糖为工业级,由成都市科龙化工试剂厂提供。猪场废水采自合川某规模化养殖场,其 pH 值为 7.0~8.0, Cu、Zn 浓度分别为 63.40~75.40、48.50~56.23 mg·L⁻¹。

1.2 试验方法

1.2.1 DTC 类捕集剂的制备

将 2.0 g 壳聚糖溶于 150 mL 甲醇介质中,滴加浓度为 40%~50% 的 NaOH 溶液并溶胀 1.5 h,然后在通风橱内将 CS₂ 和乙醇混合液缓慢滴加到盛有上述反应物的器皿中。先静置反应 30 min,再置于 45 °C 水浴锅中继续反应 14 h。反应结束后,用乙醇、甲醇反复洗涤产物,最后用丙酮脱水,将产物真空干燥保存。壳聚糖大分子链上活泼的氨基在 NaOH 的催化作用下,与 CS₂ 进行了非均相反应,氨基上的氢原子被取代,生成了 DTC 壳聚糖(图 1)。

DTC 作为高分子有机螯合剂,活性基团中的硫原子电负性小、半径较大。当其与某一金属离子反应时,均通过其中的 2 个硫原子形成四元环,生成难溶于

水的二硫代氨基甲酸盐螯合沉淀物,以去除重金属离子^[5]。

1.2.2 DTC 类捕集剂对重金属的去除

1.2.2.1 DTC 类捕集剂对重金属去除的物理化学试验

对 Cu、Zn 的吸附热力学试验:25 °C 下,投加 2.0 g·L⁻¹(废水)DTC 类捕集剂,分别加入到 50 mL 不同初始浓度的 Cu、Zn 废水中,恒温振荡 2 h,用原子吸收分光光度法测定上清液中 Cu、Zn 浓度。

对 Cu、Zn 的吸附动力学试验:常温下,称取 0.10 g 制备的 DTC 类捕集剂,加入到 50 mL Cu、Zn 浓度均为 100 mg·L⁻¹ 的猪场废水中,分别恒温振荡 5、10、20、30、60、90、120、150、180 min,用原子吸收分光光度法测定上清液中 Cu、Zn 浓度。试验重复 3 次。

1.2.2.2 DTC 类捕集剂对重金属去除的影响因子试验

初始 pH 值的影响试验:在 50 mL 的猪场废水中,调整 Cu、Zn 浓度均为 100 mg·L⁻¹。投加 2.0 g·L⁻¹(废水)DTC 类捕集剂,用 NaOH 与 HNO₃ 调节 pH 值为 2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0,在 150 r·min⁻¹ 的频率下振荡 2 h,静置 30 min,用原子吸收分光光度法测定上清液中 Cu、Zn 浓度。试验重复 3 次。

捕集剂投加量的影响试验:在 50 mL 的猪场废水中,调整 Cu、Zn 浓度均为 100 mg·L⁻¹,调节初始 pH 值为 5.0。投加 0.6~4.0 g·L⁻¹(废水)DTC 类捕集剂,在 150 r·min⁻¹ 的频率下振荡 2 h,静置 30 min,用原子吸收分光光度法测定上清液中 Cu、Zn 浓度。试验重复 3 次。

初始 Cu、Zn 浓度的影响试验:在 50 mL 的猪场废水中,投加 2.0 g·L⁻¹(废水)DTC 类捕集剂,调节初始 pH 值为 5.0,调整 Cu、Zn 浓度为 25、50、100、150、200 mg·L⁻¹,在 150 r·min⁻¹ 的频率下振荡 2 h,静置 30 min,用原子吸收分光光度法测定上清液中 Cu、Zn 浓度。试验重复 3 次。

废水温度的影响试验:在 50 mL 的猪场废水中,投加 2.0 g·L⁻¹(废水)DTC 类捕集剂,调节初始 pH 值为 5.0,置于 15、25、35、45 °C 的恒温振荡 2 h,在 150

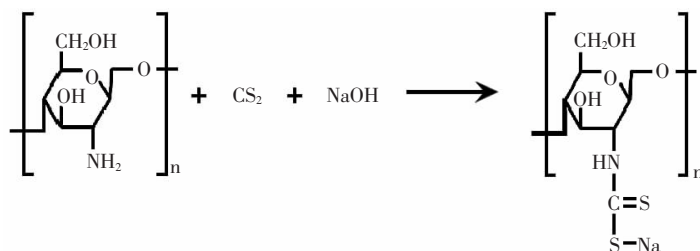


图 1 壳聚糖的黄原酸化反应

Figure 1 Xanthation of chitosan

r·min⁻¹ 的频率下振荡 2 h,静置 30 min,用原子吸收分光光度法测定上清液中 Cu、Zn 浓度。试验重复 3 次。

1.3 数据分析

数据统计分析主要为方差分析,采用 SPSS13.0 软件完成。

2 结果与讨论

2.1 DTC 类捕集剂对重金属去除的吸附特征

2.1.1 DTC 类捕集剂去除猪场废水 Cu、Zn 的吸附热力学特征

在一定温度下,重金属离子的吸附量与废水中重金属离子的平衡浓度之间的关系可用吸附等温式(线)表征(表 1)。

由表 1 可以看出,DTC 类捕集剂对 Cu、Zn 的吸附等温线趋势很相似,在 Cu、Zn 初始浓度低于 100 mg·L⁻¹ 时,DTC 类捕集剂对 Cu、Zn 的平衡吸附量随着初始浓度的增加而快速增大,但当初始浓度高于 100 mg·L⁻¹ 时,平衡吸附量虽有所增加但增加缓慢。

金属离子在吸附剂表面的吸附等温特征常用 Langmuir 方程和 Freundlich 方程来描述,其中 Langmuir 方程属于理论模型,而 Freundlich 方程属于经验模型^[24-25]。Langmuir 模型认为固体吸附剂表面由大量的活性中心点构成,吸附只能在这些活性中心点发生,其中每个活性中心点只能吸附一个分子,当吸附剂的表面活性中心全被占满时就不能再进行吸附作用,即这种吸附为单分子层吸附、被吸附的分子之间不相互影响。

根据以上假设,Langmuir、Freundlich 方程可分别表示为:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{Q_{\max}} + \frac{1}{bQ_{\max}}$$

(1)

$$\ln Q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln k_f$$

(2)

式中,C_e 为吸附达到平衡时的浓度 (mg·L⁻¹);Q_e 为吸附达到平衡时的吸附量(mg·g⁻¹);b 为吸附平衡常数;

Q_{max} 为最大吸附量(mg·g⁻¹);n 和 k_f 为吸附平衡常数。

上述 2 种等温吸附方程的拟合结果见表 2,发现 DTC 类捕集剂对 Cu、Zn 的吸附等温线用 Langmuir 方程表征要优于 Freundlich 方程,Langmuir 方程的决定系数 R²>0.993,说明 DTC 类捕集剂对 Cu、Zn 的吸附属于单层吸附,即吸附只是发生在捕集剂表面。

2.1.2 DTC 类捕集剂去除猪场废水 Cu、Zn 的吸附动力学特征

DTC 类捕集剂对 Cu、Zn 的平衡吸附量随着时间的增加而增大(图 2),在 20 min 时的捕集速率明显大于 20 min 后的捕集速率,20 min 后捕集剂对 Cu、Zn 的吸附量基本保持稳定,说明 DTC 类捕集剂对 Cu、Zn 的捕集速率较快,基本在 20 min 内就达到吸附平

表 2 Cu、Zn 的 Langmuir 与 Freundlich 等温吸附参数

Table 2 The isothermal adsorption parameter of Cu and Zn simulated by Langmuir and Freundlich equation

金属离子	Langmuir 方程			Freundlich 方程		
	Q _{max}	b	R ²	n	k _f	R ²
Cu	56.50	0.31	0.997	10.33	34.18	0.514
Zn	59.88	0.23	0.993	10.34	35.66	0.594

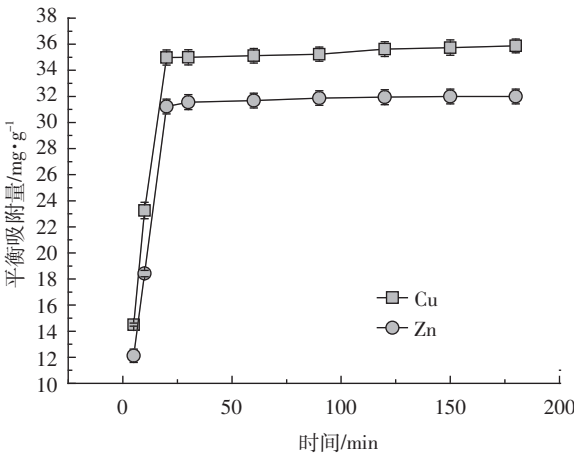


图 2 DTC 类捕集剂对 Cu、Zn 的吸附动力学曲线

Figure 2 The adsorption kinetic curve of Cu and Zn by DTC

表 1 DTC 类捕集剂对 Cu、Zn 的等温吸附结果

Table 1 The isothermal adsorption result of Cu and Zn by DTC

项目		初始浓度 C ₀ /mg·L ⁻¹				
		50	100	150	200	300
Cu	平衡浓度 C _e /mg·L ⁻¹	0.91	1.26	50.13	96.13	186.65
	平衡吸附量 Q _e /mg·g ⁻¹	24.54	49.37	49.93	51.94	56.67
Zn	平衡浓度 C _e /mg·L ⁻¹	0.44	0.91	49.56	94.43	178.88
	平衡吸附量 Q _e /mg·g ⁻¹	24.78	49.54	50.22	52.79	60.56

衡,这可能是因为壳聚糖是一种长链状大分子物质,当在其分子链上交联上 DTC 活性基团时,每条分子链上可能有几百甚至上千个 DTC 螯合基团,这些基团可以与重金属离子迅速结合形成配位键而沉淀下来,所以 DTC 类捕集剂对 Cu、Zn 的吸附平衡时间选择 20 min 为宜。

2.2 对 DTC 类捕集剂去除效果的影响

2.2.1 初始 pH 值的影响

Cu、Zn 的去除率在 pH 值为 2.0~7.0 的范围内去除率较高,呈现一个先迅速增加后趋于稳定的态势(图 3),其中 Cu 在 pH 值为 3.0~5.0 时去除率最高($P<0.05$),而 Zn 在 pH 值为 3.0~7.0 内均呈现一个很好的去除效果($P>0.05$)。相同条件下,捕集剂对 Zn 和 Cu 的去除能力分别为 99.4%和 99.02%,对 Zn 的去除能力优于 Cu。考虑到猪场废水本身 pH 值为 7.0~8.0,因此建议废水适宜 pH 值为 5.0 左右,表明 DTC 类捕集剂弥补了中和沉淀法不宜在酸性条件下使用的不足^[7,13-14]。

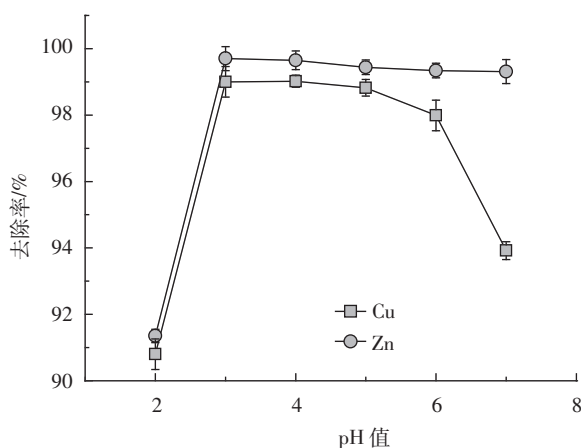


图 3 初始 pH 值对 Cu、Zn 去除的影响

Figure 3 Effect of pH on removal of Cu and Zn

2.2.2 捕集剂投加量的影响

随着捕集剂投加量的增加,废水中 Cu、Zn 的去除率呈现一个上升的趋势(图 4)。当捕集剂投加量达到 $2.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ (废水)时,Cu、Zn 的去除率分别达到 99.27%、99.35%,若继续增加捕集剂投加量,Cu、Zn 的去除率变化较小($P>0.05$),因此,考虑到投加量的边际效益,建议捕集剂的适宜投加量为 $2.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ (废水)。

2.2.3 初始 Cu、Zn 浓度的影响

当废水中 Cu、Zn 的初始浓度在 $25 \sim 200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围变化时,Cu、Zn 的去除率变化很小且去除率高($P>0.05$),呈现一个稳定的趋势(图 5),说明 DTC 类

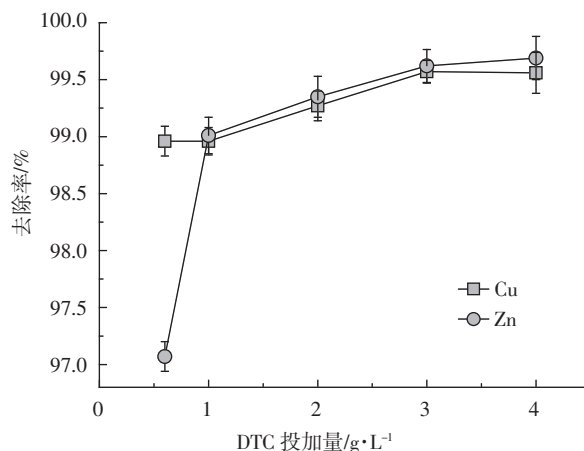


图 4 DTC 投加量对 Cu、Zn 去除的影响

Figure 4 Effect of DTC addition amount on removal of Cu, Zn

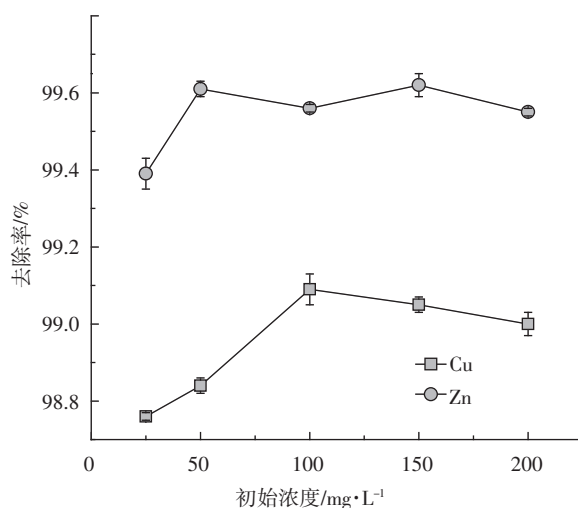


图 5 初始浓度对 Cu、Zn 去除的影响

Figure 5 Effect of initial concentration on removal of Cu and Zn

重金属捕集剂对高浓度和低浓度的畜禽养殖废水都有很好的治理效果,可以在处理中节约浓缩或稀释的成本,生产实际中可考虑 Cu、Zn 进水浓度限定在 $25 \sim 200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2.2.4 废水温度的影响

随着反应温度的升高,废水中 Cu、Zn 的去除率逐渐增加,且增加趋势较缓慢($P>0.05$),但各温度条件下 Cu、Zn 的去除率都较高(图 6),因此,在成本节约的原则下,试验中可选择在常温条件下进行^[8-9],即在生产实际中,可不考虑废水温度的影响。

3 结论

(1)DTC 类重金属捕集剂对 Cu、Zn 的捕集性能受废水初始 pH 值和捕集剂投加量的影响, pH 值有

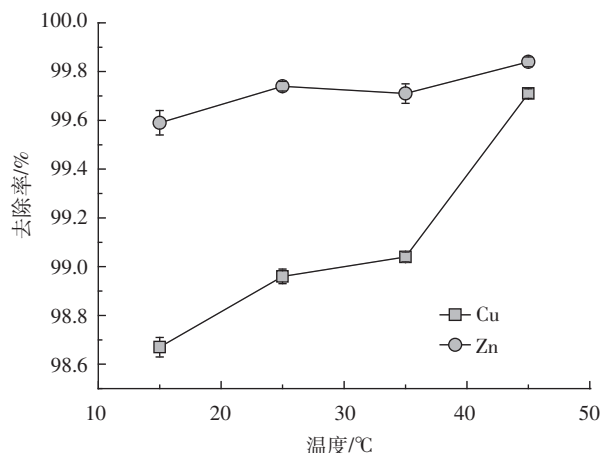


图6 温度对Cu、Zn去除的影响

Figure 6 Effect of temperature on removal of Cu and Zn

一个适宜范围,即 pH 3.0~5.0;随着捕集剂投加量的增加,去除效果逐渐增加,但增加速率逐渐减缓。捕集剂性能受进水 Cu、Zn 浓度、废水温度的干扰不很明显。

(2)DTC 类重金属捕集剂去除猪场废水 Cu、Zn 的适宜条件为:废水 pH 值为 5.0 左右,捕集剂投加量为 $2.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ (废水),初始 Cu、Zn 浓度控制在 $25 \sim 200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,此时 Cu、Zn 的去除率可高达 99% 以上,且处理后废水中的重金属残留浓度低于污水综合排放标准(GB 8978—1996)一级标准。

(3)DTC 类重金属捕集剂对 Cu、Zn 的等温吸附特征可用 Langmuir 方程进行拟合,其吸附平衡时间约为 20 min 左右。

参考文献:

- [1] 李杰霞. 改性玉米秸秆吸附去除废水中的抗生素和铜[D]. 重庆: 西南大学硕士论文, 2009.
LI Jie-xia. Removal of antibiotic and copper from wastewater by adsorption with modified corn straw[D]. Chongqing: Master Dissertation of Southwest University, 2009. (in Chinese)
- [2] 邢 贇. Cu 对猪场废水厌氧-好氧生物处理的影响[D]. 重庆: 西南大学硕士论文, 2009.
XING Ze. Effects of copper on anaerobic-aerobic biotreatment of swine wastewater[D]. Chongqing: Master Dissertation of Southwest University, 2009. (in Chinese)
- [3] Jenn Hung Hsu, Dhang Lien Lo. Effect of composting on characterization and leaching of copper, manganese, and zinc from swine manure[J]. *Environment Pollution*, 2001, 114: 119-127.
- [4] 李文君. 畜禽养殖废水深度处理研究[D]. 邯郸: 河北工程大学硕士论文, 2009.
LI Wen-jun. Research of advanced treatment of livestock wastewater [D]. Handan: Master Dissertation of Hebei University of Engineering, 2009. (in Chinese)
- [5] 高 萌. 改性壳聚糖对畜禽废水 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的捕集[D]. 重庆: 西南大学硕士论文, 2011.
GAO Meng. Chelating of Cu^{2+} , Zn^{2+} from livestock wastewater by modified chitosan[D]. Chongqing: Master Dissertation of Southwest University, 2011. (in Chinese)
- [6] 马 前, 张小龙. 国内外重金属废水处理新技术的研究进展[J]. 环境工程学报, 2007, 1(7): 10-14.
MA Qian, ZHANG Xiao-long. Advances in new technology for heavy metal wastewater treatment at home and abroad[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2007, 1(7): 10-14. (in Chinese)
- [7] 王君杰. 新型重金属捕集剂 NBMPA 处理含铜汞废水[J]. 环境工程学报, 2012(11): 3933-3936.
WANG Jun-jie. Treatment of wastewater containing Cu^{2+} and Hg^{2+} with new heavy metal capturing agent NBMPA[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2012(11): 3933-3936. (in Chinese)
- [8] 郝昊天. 新型重金属捕集剂的制备及其应用性能研究[D]. 南京: 南京理工大学硕士论文, 2014.
HAO Hao-tian. Study on preparation and application performance of the new heavy metal chelating agent[D]. Nanjing: Master Dissertation of Nanjing University of Science & Technology, 2014. (in Chinese)
- [9] 郝昊天. 重金属捕集剂 TBA 的合成及其对含铜废水的捕集性能[J]. 工业水处理, 2013, 33(12): 45-48.
HAO Hao-tian. Synthesis of heavy metal trapping agent, tetrathio bicarboxylic acid and its trapping capacity for Cu-containing wastewater[J]. *Industrial Water Treatment*, 2013, 33(12): 45-48. (in Chinese)
- [10] 戴玉芬, 吴少林, 钟玉凤, 等. 螯合剂处理复合型重金属废水研究[J]. 有色冶金设计与研究, 2007, 28(3): 230-232.
DAI Yu-fen, WU Shao-lin, ZHONG Yu-feng, et al. Research of wastewater treatment with chelating agent[J]. *Nonferrous Metals Engineering & Research*, 2007, 28(3): 230-232. (in Chinese)
- [11] 季 靛, 相 波, 李倩倩, 等. 改性玉米淀粉对重金属捕集剂性能的研究[J]. 工业水处理, 2006, 26(12): 41-43.
JI Liang, XIANG Bo, LI Qian-qian, et al. Research on chelating properties of modified corn starch for heavy metals[J]. *Industrial Water Treatment*, 2006, 26(12): 41-43. (in Chinese)
- [12] 季 靛. 改性淀粉重金属捕集剂的合成及性能研究[D]. 上海: 同济大学硕士论文, 2007.
JI Liang. Synthetical method and chelating properties of modified corn starch[D]. Shanghai: Master Dissertation of Tongji University, 2007. (in Chinese)
- [13] 赖水秀, 李清峰, 杨岳平, 等. 不同结构 DTC 用于重金属废水处理试验研究[J]. 浙江大学学报(理学版), 2014, 41(1): 67-71.
LAI Shui-xiu, LI Qing-feng, YANG Yue-ping, et al. Research on heavy metal removal from wastewater by DTC with different structure [J]. *Journal of Zhejiang University (Science Edition)*, 2014, 41(1): 67-71. (in Chinese)
- [14] 赖水秀. 广谱型重金属捕集剂的合成及处理重金属废水的试验研究[D]. 杭州: 浙江大学硕士论文, 2012.
LAI Shui-xiu. Synthesis of broad-used heavy metal scavenger and investigation on heavy metal removal from wastewater[D]. Hangzhou: Master Dissertation of Zhejiang University, 2012. (in Chinese)

- [15] 李清峰. 重金属捕集剂处理电镀重金属废水的试验研究及其工程应用[D]. 杭州: 浙江大学硕士论文, 2012.
- LI Qing-feng. Research of treatment technology of plating wastewater by heavy metal chelator and its engineering practice[D]. Hangzhou: Master Dissertation of Zhejiang University, 2012. (in Chinese)
- [16] 王风贺, 石文艳, 王志良. 重金属捕集剂二甲基二硫代氨基甲酸对 6 种重金属螯合固化性能的量子化学研究[J]. 计算机与应用化学, 2012, 29(6): 647-650.
- WANG Feng-he, SHI Wen-yan, WANG Zhi-liang. Quantum chemistry study on six heavy metal ions complexes with dimethyldithiocarbamate[J]. *Computers and Applied Chemistry*, 2012, 29(6): 647-650. (in Chinese)
- [17] 相 波, 李倩倩, 李义久, 等. 二硫代氨基甲酸改性淀粉对重金属吸附选择性的研究[J]. 水处理技术, 2006, 32(8): 38-41.
- XIANG Bo, LI Qian-qian, LI Yi-jiu, et al. Selective and competitive removal of heavy metal ions utilizing a dithiocarbamate modified starch [J]. *Technology of Water Treatment*, 2006, 32(8): 38-41. (in Chinese)
- [18] 相 波, 刘亚菲, 李义久, 等. DTC 类重金属捕集剂研究的进展[J]. 电镀与环保, 2003, 23(6): 1-4.
- XIANG Bo, LIU Ya-fei, LI Yi-jiu, et al. Development in the research on DTC derivatives for heavy metal treatment[J]. *Electroplating & Pollution Control*, 2003, 23(6): 1-4. (in Chinese)
- [19] 相 波, 李义久, 封 盛. DTC 改性壳聚糖的合成及其对重金属捕集性能的研究[J]. 水处理技术, 2006, 32(1): 10-13.
- XIANG Bo, LI Yi-jiu, FENG Sheng. Synthesis of dithiocarbamate-modified chitosan and its properties for heavy metals adsorption [J]. *Technology of Water Treatment*, 2006, 32(1): 10-13. (in Chinese)
- [20] 黄满满. 重金属捕集剂 DTC-U 的制备及应用研究[D]. 郑州: 郑州大学硕士论文, 2013.
- HUANG Man-man. Preparation of heavy metal capturing agent DTC-U and its application[D]. Zhengzhou: Master Dissertation of Zhengzhou University, 2013. (in Chinese)
- [21] 甄豪波. 重金属捕集剂 DTC(TBA)的制备及处理含铜废水的研究 [D]. 广州: 华南理工大学硕士论文, 2011.
- ZHEN Hao-bo. Synthesis of DTC (TBA) and study of copper-containing wastewater treatment[D]. Guangzhou: Master Dissertation of South China University of Science & Technology, 2011. (in Chinese)
- [22] 刘新梅, 毛文洁, 陈 夏. 重金属捕集剂 DTC(BETA)处理含铜废水效果研究[J]. 广西工学院学报, 2008, 19(4): 90-92.
- LIU Xin-mei, MAO Wen-jie, CHEN Xia. Studies on the treatment effect of wastewater containing Cu^{2+} with heavy metal chelating agent DTC (BETA)[J]. *Journal of Guangxi University of Technology*, 2008, 19(4): 90-92. (in Chinese)
- [23] 何微娜. 改性壳聚糖重金属捕集剂的合成及性能研究[D]. 上海: 同济大学硕士论文, 2008.
- HE Wei-na. Synthesis of modified chitosan and their chelating properties for heavy metals[D]. Shanghai: Master Dissertation of Tongji University, 2008. (in Chinese)
- [24] 付献彩. 物理化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1990.
- FU Xian-cai. Physical chemistry[M]. Beijing: The Advanced Education Press, 1990. (in Chinese)
- [25] 赵振国. 吸附作用应用原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- ZHAO Zhen-guo. The application fundamentals of adsorption[M]. Beijing: The Chemical Industry Press, 2005. (in Chinese)