

电镀污泥中铬的无害化处理及动力学分析

余训民*, 黄雯琦, 庄 田

(武汉工程大学环境与城市建设学院, 湖北 武汉 430074)

摘 要:以某表面处理工业园电镀废水处理污泥为研究对象,以铬浸出率为指标,通过对重金属的浸出,分步回收达到无害化、资源化的目的.将污泥干燥、研磨,在不同浓度硫酸溶液中浸出,控制浸出时间、浸出温度和搅拌速率;浸出完成后抽滤使浸出液与残渣分离.采用正交试验法,确定对铬浸出效果影响因素的顺序为:硫酸浓度>搅拌速度>浸出时间>固液比.通过单因素优化试验,结果显示:当浸出温度为 25℃、固液比为 1:15、浸出时间为 20 min、搅拌速率为 800 r/min、硫酸体积分数为 30%时,铬的浸出率最高.最后用黄钠铁矾法除铁,用焦亚硫酸钠还原六价铬,用氢氧化钠分步沉淀铬、镍重金属,锌则继续留在溶液中.电镀污泥的浸铬实验的浸出动力学研究结果表明硫酸作为浸出剂的反应级数为 1,反应的速率常数为: $k=0.053\ 2e^{-4.52/KT}$.

关键词:含铬污泥;铬浸出;最佳浸出条件;反应级数;速率常数

中图分类号:X703

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2014.02.007

0 引 言

铬是人体必须的元素之一,在糖代谢及脂代谢过程中起到了重要的作用.铬广泛分布于地壳中,其存在的氧化态一般从二价到六价.土壤岩石中存在的微量铬,一般为三价形式,由于工业因素,六价铬也作为一种氧化态广泛存在^[1].人体利用的铬通常为三价,大量摄入六价铬会带来致癌、致突变等不良影响,美国疾病控制中心毒害物质及疾病登记署在 2007~2011 年均将六价铬列为前 20 位优先监测的物质之一.

由于电镀工业是我国的重要加工业,电镀铬广泛分布在各个行业中,含铬电镀污泥作为电镀废水处理的最终产物,若处置不当,可能引起地表水、土壤、地下水污染的二次污染,甚至危及生物链,造成严重的生态污染.随着电镀工业的发展,电镀污泥的公害问题日趋严重,电镀污泥无害化、资源化一直是环保科研的热点^[2-4].铬本身是一种不可再生资源,而且我国的铬资源短缺,因此,从电镀污泥中回收铬具有重要意义^[5-6].

根据实际情况,某表面处理工业园废水处理选用化学沉淀法降低废水中的重金属浓度,直至达标排放,将化学沉淀法产生大量的污泥进行浓缩.笔者以鄂州表面处理工业园电镀废水处理后含铬污泥为主要研究对象,探究其浸出和沉淀的最佳条件及其反应动力学.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

1.1.1 试剂 硫酸(开封东大化工有限公司试剂厂);氢氧化钠(天津市博迪化工有限公司);无水碳酸钠(天津市密欧化学试剂有限公司);重铬酸钾(天津市博迪化工有限公司);焦亚硫酸钠(天津市密欧化学试剂有限公司);高锰酸钾(天津市博迪化工有限公司);亚硝酸钠(天津市福晨化学试剂厂);二苯碳酰二肼(国药集团化学试剂有限公司);丙酮(江苏强盛化工有限公司);磷酸(开封东大化工有限公司试剂厂);尿素(天津市博迪化工有限公司).试剂均为市售分析纯.

1.1.2 仪器 722E 可见分光光度计;SHB-Ⅲ循环水式多用真空泵;A-13 箱式电阻炉;TAS-986 ICP-AES 等离子体电耦发射光谱仪;DZF-6020 真空干燥箱;电子天平;DF-101B 集热式磁力搅拌器;TGL-16G 离心机;PHS-25 型 pH 酸度计.

1.2 实验步骤

含铬污泥中回收铬元素实验步骤如下:①将污泥放入干燥箱进行干燥;②将干燥后的污泥研磨至 0.150 mm;③采用 X-射线能谱仪(SEM-EDS)对污泥粉末进行物相分析;④采用 H₂SO₄ 溶液浸出污泥粉末中的重金属,探讨 5 种因素:固液比;搅拌速度, r/min;浸出时间, min;反应温

收稿日期:2013-12-05

作者简介:余训民(1957-),男,湖北监利人,教授,硕士研究生导师.研究方向:环境化学.*通信联系人.

度,℃;硫酸体积分数,%,经实验选取适宜的浸出条件;⑤将浸出液抽滤,使浸出液与浸出残渣分离;⑥采用黄钠铁矾法除铁,过滤后用焦亚硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$)还原六价铬离子;⑦然后用 NaOH 溶液调节浸出液 pH 值,使铬、镍、锌重金属离子分步分离。

2 结果及分析

2.1 物相分析

采用 X-射线能谱仪 (SEM-DES) 分析物相,结果见表 1。

表 1 含铬电镀污泥的元素含量

Table 1 Element content of chromium electroplating sludge

元素	C	O	Mg	Al	Si	P	S	Ca	Cr	Fe	Co	Ni	Zn	Total
质量百分含量/%	2.06	44.89	2.93	0.98	3.03	2.25	1.89	5.43	16.25	3.09	0.57	0.66	15.97	100.00
原子数百分含量/%	4.13	67.74	2.91	0.88	2.60	1.75	1.42	3.27	7.55	1.34	0.23	0.27	5.90	100.00

从表 1 可知,该污泥中 Cr 元素含量远高于其它元素,因此,从该污泥提取 Cr 元素并将其进行资源化利用具有重要意义。

2.2 浸出影响因素分析

采用 4 因素(固液比;搅拌速度,r/min;浸出时间,min;硫酸体积分数,%) 3^3 水平正交实验探讨含重金属污泥中铬的浸出效果,正交实验结果见表 2。确定对铬浸出效果影响因素顺序为:硫酸体积分数>搅拌速度>浸出时间>固液比。

影响铬元素浸出效果的因素有:固液比、搅拌速率、浸出时间、浸出温度、浸出剂体积分数。故采用单因素实验对硫酸的浸出工艺条件进行优化探索结果,见图 1~图 4。

分别称取 2 g 污泥至 20 mL、24 mL、28 mL、32 mL、36 mL、40 mL 硫酸溶液,选用酸体积分数为 10%的硫酸、温度为 25 ℃、浸出时间为 30 min、转速为 600 r/min 的条件下进行浸出。固液比对污泥中铬的浸出率的影响见图 1。

表 2 硫酸浸出正交实验及浸出的极差分析

Table 2 The leaching orthogonal of sulfuric acid and the range analysis

实验号	实验因素				浸出率/%
	浸出时间/min	硫酸体积分数/%	搅拌速率/(r/min)	固液比	
1	10	20	600	1:10	82.02
2	10	30	800	1:15	88.08
3	10	40	1 000	1:20	83.95
4	20	20	800	1:20	87.80
5	20	30	1 000	1:10	96.61
6	20	40	600	1:15	79.81
7	30	20	1 000	1:15	86.42
8	30	30	600	1:20	82.02
9	30	40	800	1:10	77.89
K_1	254.05	256.24	243.85	256.52	
K_2	263.50	266.71	253.05	254.31	
K_3	246.33	241.65	266.98	253.77	
k_1	84.68	85.41	81.28	85.51	
k_2	87.83	88.90	84.35	84.77	
k_3	82.11	80.55	88.99	84.59	
极差 R	5.72	8.35	7.71	0.92	
影响主次顺序		硫酸体积分数>搅拌速率>浸出时间>固液比			

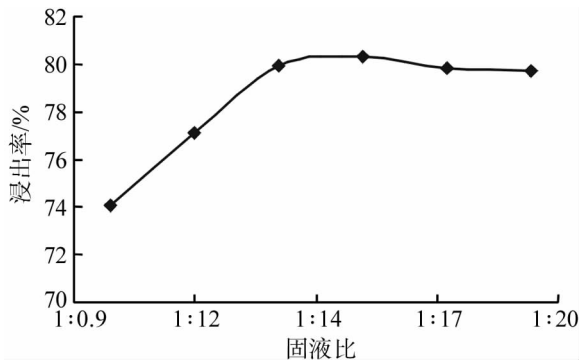


图1 固液比对铬元素浸出率的影响

Fig. 1 Effect of solid-liquid on chromium leaching rate

由图1可知,当铬的固液比为1:15时,铬的浸出率达到最大值,其中浸出率为80.33%。浸出过程中的固液比对重金属的浸出有一定的影响。固液比过小会增大泥浆黏度,不利于浸出剂的扩散,阻碍反应的进行,增大固液比可以降低反应过程中泥浆黏度,改善扩散条件。但是固液比过大浸出率反而有所下降。此外,从实际应用考虑,固液比过大不仅会增大试剂的耗量,还会降低设备的处理能力。因此,本实验选取固液比为1:15。

分别称取2 g污泥至30 mL硫酸溶液中,选用酸体积分数为10%的硫酸、温度为25℃、浸出时间为5 min、10 min、15 min、20 min、25 min、30 min,转速为600 r/min的条件下进行浸出。浸出时间对污泥中铬的浸出率的影响见图2。

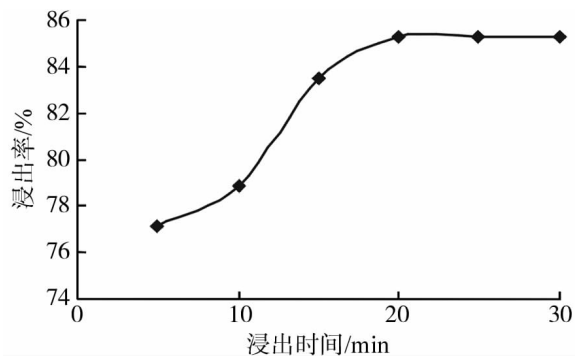


图2 浸出时间对铬元素浸出率的影响

Fig. 2 Effect of time on leaching rate of chromium

由图2可知,当浸出时间在20 min之前,浸出率随浸出时间的延长而增大,浸出时间为20 min时,铬的浸出率达到最大值,其浸出率为85.26%,此后随着浸出时间的延长,浸出率基本不变。这是由于20 min以前,污泥中的重金属盐一直与硫酸反应,到达20 min时,重金属盐已完全与硫酸反应,浸出率不随时间的延长而增大。因此,本实验选取浸出时间为20 min。

分别称取2 g污泥至30 mL硫酸溶液中,选用酸体积分数为10%的硫酸、浸出时间为20 min、

温度为20℃、25℃、30℃、35℃、40℃、45℃,转速为600 r/min的条件下进行浸出。浸出温度对污泥中铬的浸出率的影响见图3。

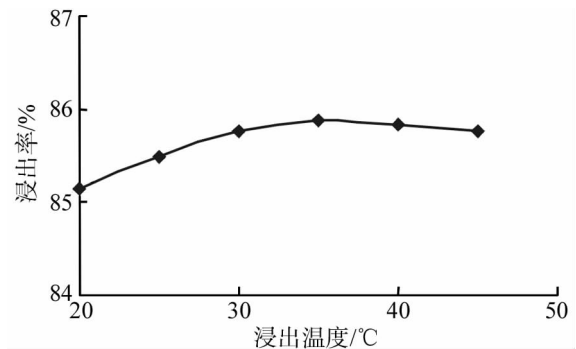


图3 浸出温度对铬元素浸出率的影响

Fig. 3 Effect of temperature on leaching rate of chromium

由图3可知,当铬的浸出温度为35℃时,铬的浸出率达到最大值,其浸出率为85.87%。这是由于随着温度的升高,分子活性增强,导致反应加剧,且该反应本身为放热反应,反应时放出的热量也会导致反应加剧。但是由曲线变化趋势可知,温度对浸出效果影响不大,可能因为反应本身放出的热量大大超过实验设置温度,反应放出的热量已经足以使浸出反应中浸出率达到最大。因此在实际应用中,本实验选择浸出温度为25℃。

分别称取2 g污泥至30 mL硫酸溶液中,选用酸体积分数为10%、20%、25%、30%、35%、40%的硫酸、浸出时间为20 min、温度为25℃,转速为600 r/min的条件下进行浸出。硫酸体积分数对污泥中铬的浸出率的影响见图4。

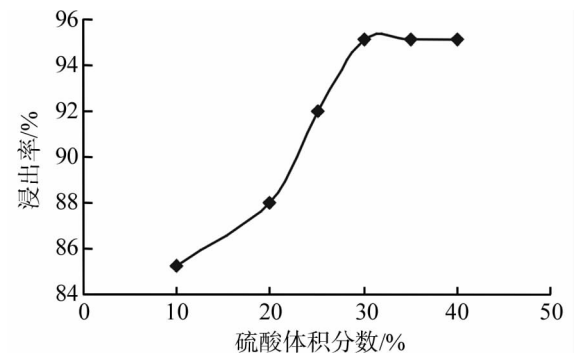


图4 硫酸体积分数对铬元素浸出率的影响

Fig. 4 Effect of acid concentration on leaching rate of chromium

由图4可知,当硫酸体积分数为30%时,铬的浸出率达到最大值,其浸出率为95.17%。这是由于酸体积分数小于30%时,浸出剂提供的氢离子不足以将污泥中的重金属离子完全浸出,当酸体积分数为30%时,浸出剂提供的氢离子刚好可以将重金属离子完全浸出,当酸体积分数超过30%

时,浸出剂中氢离子过量.因此,本实验选取硫酸体积分数为 30%.

分别称取 2 g 污泥至 30 mL 硫酸溶液中,选用酸体积分数为 30%的硫酸、浸出时间为 20 min、温度为 25 ℃,转速为 500 r/min、600 r/min、700 r/min、800 r/min、900 r/min、1 000 r/min 的条件下进行浸出.搅拌速率对污泥中铬的浸出率的影响见图 5.

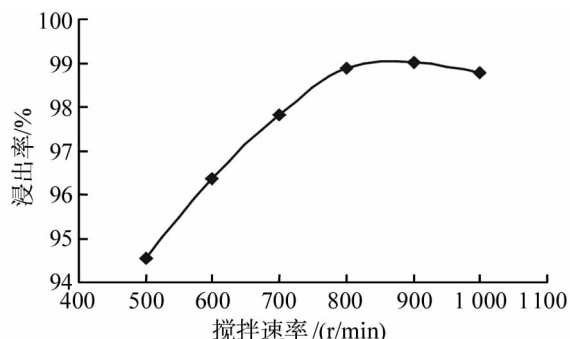


图 5 搅拌速率对铬元素浸出率的影响

Fig. 5 Effect of mixing speed on leaching rate of chromium

由图 5 可知,当搅拌速率为 800 r/min 时,铬的浸出率达到最大值,其浸出率为 99.02%.这是由于随着搅拌速率的增大,污泥中重金属离子与浸出剂硫酸接触越充分,使浸出反应进行的更加彻底,从而改善扩散条件.但是从图 5 曲线变化趋势可知,反应速率过大浸出率会有所降低.因此,本实验选取最佳搅拌速率为 800 r/min.

通过上述浸铬实验影响因素的探讨,得出铬的最佳浸出条件为:固液比为 1:15,浸出时间为 20 min,浸出温度为 25 ℃,硫酸体积分数为 30%,搅拌速率为 800 r/min.

分别称取 2 g、6 g、10 g、14 g、18 g、20 g 污泥加入 30 mL、90 mL、150 mL、210 mL、270 mL、300 mL 硫酸溶液中,在浸出时间为 20 min、浸出温度为 25 ℃、硫酸体积分数为 30%、搅拌速率为

800 r/min 条件下进行放大实验.在相同条件下,选择不同质量的污泥且保证固液比相同,具体浸出情况见图 6.

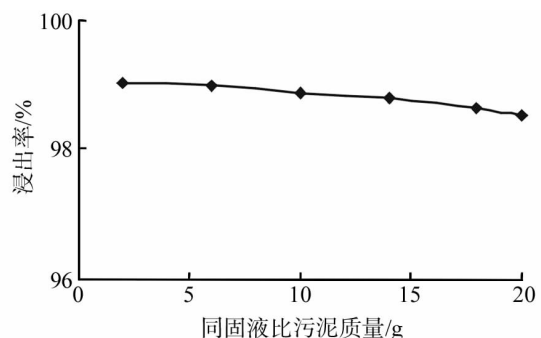


图 6 最佳浸出条件下放大试验

Fig. 6 The optimum leaching conditions amplification test

由图 6 可知,在浸出实验放大 10 倍的情况下,浸出率依然保持在 98% 以上,该浸出的适宜条件对实际应用具有一定的参考价值.

2.3 分步沉淀实验分析

在酸性条件下,六价铬以 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 CrO_4^{2-} 的形态存在,三价铬以 Cr^{3+} 、 CrO_2^{2-} 的形态存在.采用二苯碳酰二肼分光光度法测定六价铬,得到六价铬浓度占总铬浓度的 17.33%.

不同的金属元素的氢氧化物的浓度积 K_{sp} 不同,所以可以调节 pH 来将元素沉淀下来.表 3 列出了部分难溶金属氢氧化物在不同浓度下沉淀的 pH 值.

若直接采用化学沉淀法分步沉淀金属离子,当 Fe 离子沉淀完全后,生成的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 属于胶体,会吸附 Cr、Ni、Zn 离子,达不到分步分离重金属的目的.因此,需先用高锰酸钾将 Fe^{2+} 全部氧化为 Fe^{3+} 后再采取黄钠铁矾法除去 Fe 元素.同时 pH 值为 3~4 时投加焦亚硫酸钠,使六价铬还原为三价铬.然后用 NaOH 溶液调节浸出液的 pH 值,当 pH 值约为 5.6 时,将溶液过滤,得到 $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

表 3 部分难溶金属氢氧化物在不同浓度下沉淀的 pH 值

Table 3 Some insoluble metal hydroxides precipitation at different concentrations of pH

离子浓度	Fe^{3+}	Cr^{3+}	Zn^{2+}	Ni^{2+}	Co^{2+}	Fe^{2+}	Mn^{2+}	Mg^{2+}
1	1.5	3.9	5.5	6.7	6.6	6.5	7.7	8.6
10^{-1}	1.9	4.3	6.0	7.2	7.1	7.0	8.2	9.1
10^{-2}	2.0	4.6	6.5	7.6	7.6	7.5	8.7	9.6
10^{-3}	2.5	4.9	7.0	8.1	8.1	8.0	9.2	10.1
10^{-4}	2.8	5.3	7.5	8.6	8.6	8.5	9.7	10.6
10^{-5}	3.2	5.6	7.8	9.1	9.1	9.0	10.2	11.1
K_{sp}	4×10^{-38}	6×10^{-31}	1×10^{-17}	2×10^{-15}	2×10^{-15}	8×10^{-16}	2×10^{-19}	2×10^{-11}

沉淀,将滤液留下待用.将滤液与 NaOH 溶液反应,开始产生沉淀,沉淀为 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 混合沉淀物,继续加入过量 NaOH 溶液, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 则与 NaOH 反应生成两性氧化物 Na_2ZnO 溶于水,则可以分离出 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 沉淀和 Na_2ZnO 溶液,此时, Cr、Ni、Zn 离子分步分离完毕.重金属沉淀处理效果见表 4.

表4 重金属沉淀处理效果

Table 4 Heavy metal precipitation effect

重金属元素	质量/g	沉淀率/%
Cr	0.161 8	99.55
Ni	0.006 1	92.08
Zn	0.149 1	93.35

2.4 反应动力学研究

取污泥 2 g,加入体积分数分别为 2%、4%、6%、8% 的 H_2SO_4 溶液,反应温度 25 °C. 铬的浸出率与反应时间的关系见图 7.

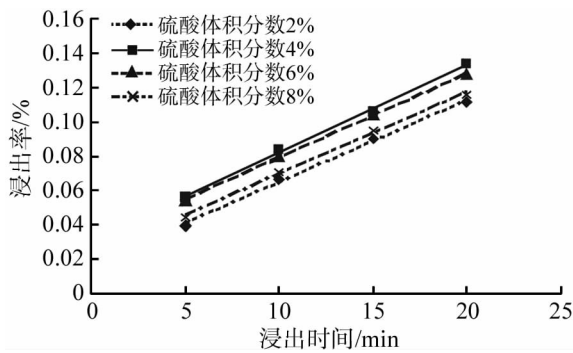


图7 不同硫酸体积分数下铬浸出率与反应时间的关系

Fig. 7 Relationship between chromium leaching rate and reaction time under different concentration of sulfuric acid

由图 7 可知,上述线性方程斜率,即铬的溶解速率(v)分别为: $4.8 \times 10^{-3} \text{ g}/(\text{mL} \cdot \text{min})$ 、 $5.1 \times 10^{-3} \text{ g}/(\text{mL} \cdot \text{min})$ 、 $4.9 \times 10^{-4} \text{ g}/(\text{mL} \cdot \text{min})$ 、 $4.8 \times 10^{-3} \text{ g}/(\text{mL} \cdot \text{min})$,且当硫酸体积分数为 4% 时铬的溶解速率最大.

以硫酸浓度负对数作为横坐标,以铬溶解速率的负对数 $\ln v$ 作为纵坐标作图,实验结果见图 8.

由图 8 可知,该直线的斜率为 0.941. 因此,硫酸对铬溶解速率的反应级数近似为 1,其动力学方程为:

$$v = -\frac{\partial [\text{H}_2\text{SO}_4]}{\partial t} = k[\text{H}_2\text{SO}_4]^\alpha = k[\text{H}_2\text{SO}_4] \quad (1)$$

取污泥 2 g,加入 4% 的 H_2SO_4 溶液,反应温度分别为 20 °C、25 °C、30 °C、35 °C. 铬的浸出率与反应时间的关系见图 9.

由图 9 可知,上述线性方程斜率,即铬的溶解

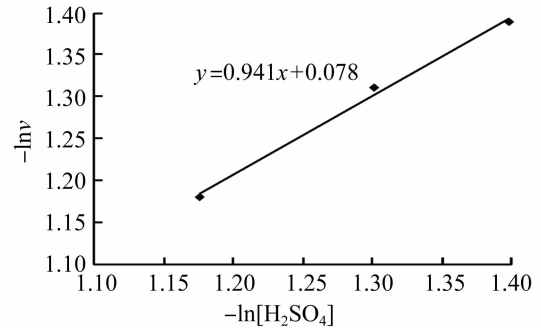


图8 硫酸浓度负对数与铬溶解速率负对数的关系

Fig. 8 Relationship between the negative logarithm of sulfuric acid concentration and the negative logarithm of chromium dissolution rate

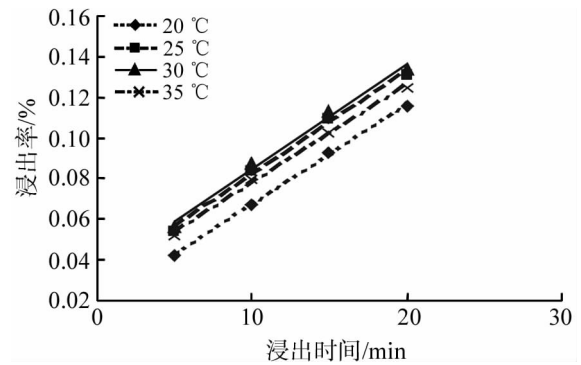


图9 不同温度下铬浸出率与反应时间的关系

Fig. 9 Relationship between chromium leaching rate and reaction time at different temperatures

速率(v)分别为: $4.9 \times 10^{-3} \text{ g}/(\text{mL} \cdot \text{min})$ 、 $5.1 \times 10^{-3} \text{ g}/(\text{mL} \cdot \text{min})$ 、 $5.2 \times 10^{-4} \text{ g}/(\text{mL} \cdot \text{min})$ 、 $4.8 \times 10^{-3} \text{ g}/(\text{mL} \cdot \text{min})$,且温度为 30 °C 时铬的溶解速率最大.

以热力学温度的倒数作为横坐标,以铬溶解速率的负对数 $\ln v$ 作为纵坐标作图,实验结果见图 10.

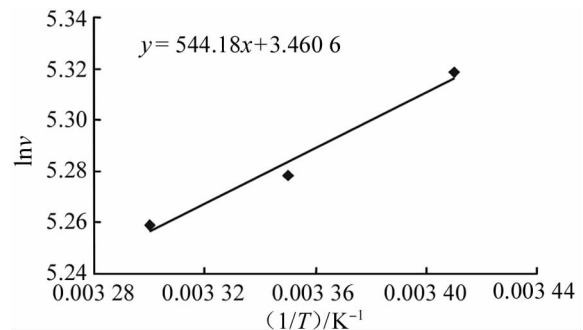


图10 铬溶解速率负对数与热力学温度倒数的关系

Fig. 10 Relationship between the negative logarithm of chromium dissolution rate and reciprocal of thermodynamic temperature

由图 10 可知,该直线的斜率为 544.18,截距为 3.460 6.

根据化学反应速率方程表达式及阿伦尼乌斯公式

$$v = -\frac{\partial[\text{H}_2\text{SO}_4]}{\partial t} = k[\text{H}_2\text{SO}_4]^a \quad (2)$$

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (3)$$

通过联立上述两个方程,并对方程两边取负对数得到:

$$-\ln v = -\ln A + \frac{E_a}{RT} - a \ln[\text{H}_2\text{SO}_4] \quad (4)$$

图 11 中直线的截距为 $-\ln A - a \ln[\text{H}_2\text{SO}_4]$, 斜率为 E_a/R , $R=8.315 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$. 由此可以计算出反应活化能 $E_a=4.52 \text{ kJ}/\text{mol}$, 积分常数 A 等于 0.053 2. 根据上述实验数据, 最终得到该电镀污泥用硫酸浸铬的反应速率常数为 $k=0.053 2 e^{-4.52/RT}$.

3 结 语

本文针对电镀污泥的特点, 采用酸浸方法和分步沉淀法提取浸出液中的多种重金属, 尤其是铬元素, 得出最佳浸出工艺条件及动力学方程.

a. 实验选择用硫酸作为浸出剂, 得出最佳浸出条件为: 浸出温度 25°C 、固液比 $1:15$ 、浸出时间 20 min 搅拌速率 $800 \text{ r}/\text{min}$ 、硫酸体积分数为 30% 时, 铬的浸出率达到最高. 采用正交试验法, 确定对铬浸出效果影响因素顺序为: 硫酸体积分数 $>$ 搅拌速度 $>$ 浸出时间 $>$ 固液比.

b. 电镀污泥的浸铬实验的浸出动力学研究结果表明: 硫酸作为浸出剂的反应级数为 1, 反应的速率常数为: $k=0.053 2 e^{-4.52/RT}$.

致 谢

武汉工程大学测试中心及鄂州电镀工业园的工作人员给予了配合和支持, 在此向他们表示衷心的感谢!

参考文献:

[1] 陈志蓉, 张庆生. 六价铬的危害性评价及其检测回顾[J]. 中国药事, 2012, 26(7): 683-688.

CHEN Zhi-rong, ZHANG Qing-sheng. Review the safty evaluation and detection of six valence chromium[J]. Chinese Pharmaceutical Affairs, 2012, 26(7): 683-688. (in Chinese)

[2] 杨加定. 电镀污泥中铜、镍、铬、锌的回收利用研究[J]. 化学工程与装备, 2008(6): 138-142, 132.

YANG Jia-ding. Study on recovery of copper, nickel, chromium, zinc in electroplating sludge[J]. Chemical Engineering & Equipment, 2008(6): 138-142, 132. (in Chinese)

[3] 唱鹤鸣, 丁建东, 高鹏. pH 值对电镀废水及污泥中重金属回收的影响[J]. 南通大学学报: 自然科学版, 2012, 11(4): 46-49.

CHANG He-ming, DING Jian-dong, GAO Peng. Effect of pH on the recovery of the heavy metals in electroplating wastewater and sludge[J]. Journal of Nantong University: Natural Science Edition, 2012, 11(4): 46-49. (in Chinese)

[4] 郭茂新, 孙培德, 楼菊青. 钠氧化法回收电镀污泥中铬的试验研究[J]. 环境科学与技术, 2009, 32(7): 50-53.

GUO Mao-xin, SUN Pei-de, LOU Ju-qing. Experimental study on the recovery of chromium from electroplating sludge by sodium oxidation method[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 32(7): 50-53. (in Chinese)

[5] 李雪飞. 电镀污泥中铬的分离工艺研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2006.

LI Xue-fei. Study on separation of chromium from electroplating sludge[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2006. (in Chinese)

[6] 陈可, 石太宏, 王卓超, 等. 电镀污泥中铬的回收及其资源化研究进展[J]. 电镀与涂饰, 2007, 26(5): 43-46.

CHEN Ke, SHI Tai-hong, WANG Zhuo-chao, et al. Research progress of recovery and utilization of chromium from electroplating sludge[J]. Electro-plating & Finishing, 2007, 26(5): 43-46. (in Chinese)

Harmless treatment experiment and dynamic analysis of chromium eletroplating sludge

YU Xun-min, HUANG Wen-qi, ZHUANG Tian

(School of Environment and Civil Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: We studied the leaching rate of chromium from sludge of electroplating wastewater in a surface treatment industrial park through leaching and recycling heavy metals to achieve the harmless and recycling purpose. The sludge was dried, grinded and leached in sulfuric acid solution with different concentrations, and the leaching time and temperature and stirring speed were under strict control. Suction filtration was applied to separate the lixivium from residue after leaching. Orthogonal experiment demonstrates that the order of factors that impact the chromium leaching effect is sulfuric acid concentration > stirring speed > leaching time > solid-to-liquid ratio. The results of single factor experiment show that the highest leaching rate of chromium is achieved when leaching temperature is 25 °C, solid-to-liquid ratio is 1 : 15, leaching time is 20 min, stirring speed is 800 r/min and volume fraction of sulfuric acid is 30%. Finally, sodium jarosite was applied to remove iron; sodium pyrosulfite was applied to reduce chromium VI and sodium hydroxide was applied to precipitate such heavy metal as chromium and nickel step by step, whereas zinc stayed in the solution. The study of leaching kinetics of chromium leaching from electroplating sludge reveals that the reaction order of sulfuric acid as a leaching agent is 1 and its reaction speed constant is $k=0.053\ 2e^{-4.52/RT}$.

Key words: chromium sludge; chromium leaching; the optimum leaching conditions; reaction rate constant

本文编辑:苗 变