

doi:10.19677/j.issn.1004-7964.2024.03.006

含铬废水和污泥中铬的处理研究进展

白波涛^{1,2}, 韩庆鑫^{1,2*}, 杨广育¹, 张涛¹, 王学川^{1,2}

(1. 陕西科技大学轻工科学与工程学院, 轻化工程国家级实验教学示范中心, 陕西 西安 710021; 2. 陕西科技大学, 轻化工助剂化学与技术教育部重点实验室 & 陕西省轻化工助剂化学与技术协同创新中心, 陕西 西安 710021)

摘要: 随着“绿色发展”观念的持续推进, 传统制革行业因其生产工艺中产生的污染而逐渐受到冲击。制革鞣制过程所产生铬鞣废水及其处理后所产生的污泥, 若得不到有效处理和利用, 不仅会对环境和人的身体健康产生危害, 还会造成铬资源的大量浪费, 经济、高效的铬处理与利用技术的开发已迫在眉睫。基于此, 分别对制革过程产生的含铬废水及其沉淀过程产生的污泥中铬的处理方法进行了介绍, 如循环利用法、电絮凝法、生物沥滤法和超临界水氧化法等, 并对含铬废水和污泥中铬的处理回收方法的发展进行了总结和展望, 旨在为我国皮革行业的绿色化发展提供一种新的思路。

关键词: 制革行业; 含铬废水; 含铬污泥; 循环利用法; 酸浸法

中图分类号: TS 5; TQ 09 **文献标志码:** A

Research Progress on Treatment and Recovery of Chromium from Chrome Tanning Wastewater and Sludge

BAI Botao^{1,2}, HAN Qingxin^{1,2*}, YANG Guangyu¹, ZHANG Tao¹, WANG Xuechuan^{1,2}

(1 College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, National Demonstration Center for Experimental Light Chemistry Engineering Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2 Key Laboratory of Light Chemical Auxiliary Chemistry and Technology of the Ministry of Education & Shaanxi Collaborative Innovation Centre for Light Chemical Auxiliary Chemistry and Technology, Xi'an, Shaanxi 710021, China)

Abstract: As the concept of "green development" continues to be promoted, traditional tanning industry is increasingly affected by the pollution generated during its production process. The chromium tanning wastewater and sludge produced by the tanning process pose significant environmental and health hazards if not effectively treated and utilized. Additionally, improper handling leads to substantial waste of chromium resources. The development of economical and efficient chromium treatment and utilization technologies is urgent. This paper introduces various treatment methods for chromium-containing wastewater and sludge produced during the tanning process. These methods include recycling, electrocoagulation, bioleaching, and supercritical water oxidation. Furthermore, it provides a summary and outlook on the development of recycling methods for treating chromium in wastewater and sludge. The aim is to foster a new way of thinking about the development of China's leather industry towards greener practices.

Key words: leather industry; chromium tanning wastewater; chromium containing sludge; recycling method; acid leaching

收稿日期: 2023-10-30 修回日期: 2024-01-06 接受日期: 2024-01-08

基金项目: 国家自然科学基金(21908140); 轻化工助剂化学与技术教育部重点实验室 & 陕西省轻化工助剂化学与技术协同创新中心开放基金(KFKT2021-15); 陕西科技大学大学生创新创业训练项目(202210708020)

第一作者简介: 白波涛(2002-), 男, 本科生, 研究方向为生物质功能材料。E-mail: 905632571@qq.com。

* 通信作者: 韩庆鑫(1989-), 男, 副教授, 研究方向为生物质功能材料, 荧光探针及荧光材料的研究。E-mail: hanqingxin@sust.edu.cn。

引言

制革工业作为我国轻工业中竞争力强的支柱产业、科技含量高的循环经济产业,在国民经济中占有举足轻重的地位^[1]。我国现已成为全球制革大国,国内皮革市场也成为全球最活跃皮革贸易市场之一^[2]。近年来人们致力于发展绿色环保的无铬鞣剂^[3-4],但铬鞣革以其收缩温度高、粒纹清晰、延展性好、丰满度高、化学稳定性好等特点在制革行业中仍占据着主要地位。铬鞣过程中铬的吸收一般只有60%~70%,约30%~40%的铬都随鞣制废液排放^[5],铬鞣废液经过化学沉淀处理会转化为含铬污泥,平均每处理1 t含铬废水就会产生3.5 kg含铬污泥^[6]。制革过程中产生的含铬废液及其处理过程中产生的污泥,已成为制约我国制革业持续发展的重大问题^[7-8]。因此,开发高效、经济的铬处理与利用技术,能够实现“变废为宝”,促进我国制革行业的绿色化发展。综述了一些含铬废液和污泥中铬的处理回收方法,旨在为我国制革行业的绿色转型提供一定的参考。

1 含铬废液中铬的处理方法

1.1 循环利用法

循环利用法是目前我国大部分制革企业采用的方法,其是把铬鞣过程中产生的废铬液分离除杂回收,同时加酸调节pH值,按照鞣制要求加入助鞣剂和其他化料重新调节,以便在鞣制、复鞣等过程中重复使用^[9]。Faki等^[10]对鞣制后的废铬液分离除杂后,补加了一部分NaCl、酸和碱式硫酸铬,循环利用了废铬液5次,鞣制效果与使用新铬液相当,大大减少了水、盐和铬鞣剂的使用量。传统铬鞣工艺产生的废铬液中铬的浓度较大,直接回收到鞣制工艺中会导致铬在裸皮表面结合沉积,造成表面过鞣,影响铬鞣效果^[11]。同时常规浸酸铬鞣在前期需要添加中性盐和蒙圈剂^[12],随着废液循环次数的增加,这些成分会逐渐累积,影响鞣制效果。

叶步青等^[13]建立了一种新型的“浸酸-蒙圈-铬鞣”体系,用甲磺酸代替甲酸和硫酸,在不使用蒙圈剂的

情况下促进了铬在裸革中的高效渗透和结合,铬鞣剂的吸收率提高到95%,废液中残留铬的质量浓度从3 000~5 000 mg/L降至167 mg/L左右,提高了铬鞣废液直接循环利用技术的工艺稳定性。Cao等^[14]建立了一种新型的高碱度Cr-废水循环系统(CL系统)。如图1所示,对鞣制后的废水离心过滤后将上清液回用于鞣前处理工序,用硫酸对沉淀的污泥进行溶解,采用高碱度铬鞣剂(58%碱度)调整溶液的pH,得到碱度适宜的再生铬鞣剂,静置24 h后,将再生剂应用于鞣制过程。经过CL系统回用20次后,废水中Cr(III)的浓度从760 mg/L降至5 mg/L,Cr(III)的去除率接近99%,同时经过CL系统生产的蓝湿皮收缩温度达到102℃,抗拉强度超过13 MPa,柔软度、平滑度等感官性能也可与33%碱度铬鞣剂鞣制的蓝湿皮相媲美。

1.2 电絮凝法

电絮凝反应是在电流的作用下,牺牲阳极金属产生金属离子,在阴极极板附近电解H₂O产生H₂和OH⁻,金属离子与OH⁻形成金属氢氧化物,使废水中的悬浮颗粒失稳聚集沉淀形成絮凝体^[15]的过程,所得到的絮凝体可根据其密度通过浮选从液体中分离出来。目前常用的阳极金属材料是Al和Fe^[16],当Al用作阳极时,电解产生的H⁺会将Cr(VI)还原成Cr(III),而当Fe用作阳极时,电解产生的Fe²⁺可以将Cr(VI)还原成Cr(III),进而形成Cr(OH)₃沉淀^[17],这样废水中的Cr(VI)也能被有效去除。由于不需要添加额外化学物质,设备占地面积小、操作简便灵活、产生的污泥量少,电絮凝法在废水处理和水质净化中已得到广泛应用^[18]。Golder等^[19]以Fe

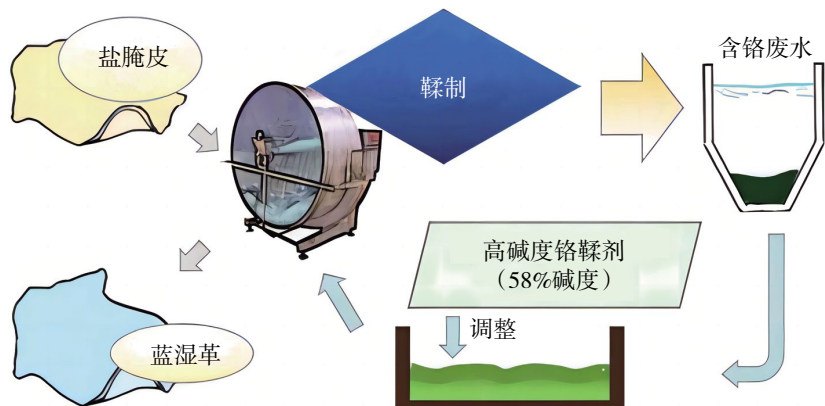


图1 基于高碱度铬鞣剂的新型铬鞣废水循环系统示意图^[14]

Fig.1 Schematic diagram of a new chrome tanning wastewater recycling system based on a high alkalinity chrome tanning agent^[14]

为阳极,NaCl 为电解质对含铬废水进行了电絮凝处理,在电流密度为 48.78 mA/cm^2 、初始 pH 值为 3.4、NaCl 浓度为 1 g/L 的条件下电凝 40 min, 废水中的 Cr(III)浓度从 1000 mg/L 降至 2 mg/L 。

Mella 等^[20]分别测试了用 Al、Fe 和 Cu 三种金属作为阳极电极对废水中铬的去除效果。在 3.0 V 的电压下电解 100 min, Al 电极对废水中铬的去除效果最好, 达到了 97.76%, Fe 电极次之, 去除率为 90.27%, Cu 电极的效果相比于 Al、Fe 电极较差, 去除率为 69.91%。Deghles 等^[21]将电絮凝和电渗析工艺结合, 首先将制革废水经过电絮凝处理, 在电流的作用下, 阳极上的金属溶解与废水中的铬和有机物反应形成絮凝体, 之后将经过电絮凝处理的废水采用双极膜电渗析工艺进一步处理。在最佳条件下, 废水中有机物的去除率达到了 92%, 氨氮、铬和色度的去除率达到了 100%。

1.3 离子交换法

离子交换树脂是一大类活性基团呈网状结构的高分子化合物^[22], 其结构可分为两部分: 一部分是由惰性聚合物组成的骨架, 另一部分是与惰性聚合物骨架通过化学键结合的活性离子基团^[23]。离子交换树脂可分为阴离子交换树脂和阳离子交换树脂两类^[24]。离子交换法的实质是将树脂上的交换离子与废水中带有相同电荷的离子进行交换, 从而去除废水中的离子。废水中呈现阴离子的铬酸盐或重铬酸盐中的 Cr(VI) 可被阴离子交换树脂去除, 呈现阳离子的 Cr(III) 可被阳离子交换树脂去除^[25]。Cetin 等^[26]以苯乙烯-二乙烯基苯为基质的大孔磺酸树脂 Amberjet 1200Na 作为阳离子交换树脂交换 Cr(OH)SO₄ 中 Cr(III) 来模拟该树脂对制革废水中铬的去除效果。该实验分别以 751 mL 和 1016 mL 的树脂床

层体积进行了柱实验, 每个安装系统使用 200 和 190 床体积的进料溶液, 对初始浓度为 117 mg/L 的 Cr(OH)SO₄ 溶液进行了 10 次循环测试, Cr(III) 的平均去除效率达到了 92.50%。

离子交换树脂的表面和内部充满了间隙, 除了离子交换过程外, 离子交换树脂还具有吸附作用, 且易受溶液 pH 值的影响, 在酸性环境下对废水中铬离子的去除效果较好^[27]。Ye^[28]采用离子交换法和碱沉淀法相结合的工艺来处理含铬废水, 并研究了 pH 对树脂吸附效果的影响。如图 2 所示, 首先采用强碱二氧化硅支撑的吡啶树脂 SiPyR-N4 作为阴离子交换树脂吸附废水中的 Cr(VI), 在达到吸附平衡后, 用 HCl 和 NaHSO₃ 混合液对树脂进行解吸处理将 Cr(VI) 还原成 Cr(III), 再通过碱沉淀法对 Cr(III) 进行沉淀回收。在 pH 值为 2~6 时, 100 mg/L Cr(VI) 溶液中 Cr(VI) 的去除率高于 97%, 在 pH 值为 4 时达到 99.3%, 为最高值; 随着 pH 值的升高, Cr(VI) 的去除率有所下降。

表 1 列出了上述各种处理废水中铬的方法的优缺点。循环利用法凭借操作简单和节省成本等特点, 已在制革企业中得到广泛应用, 以电絮凝法和离子交换法等为代表的新型铬废水处理技术近年来不断进入大众视野, 但受制于技术较不成熟和成本等多方面因素, 仍处于研究阶段。需对目前已有的技术做进一步改进, 使其能够满足制革企业的

表 1 含铬废水中铬的不同处理方法优缺点

Tab.1 Advantages and disadvantages of different treatment methods for chromium wastewater

处理方法	优点	缺点
循环利用法	操作简单, 减少原料消耗, 节约成本	循环次数增加, 废水中可溶性杂质积累, 影响成革质量
电絮凝法	处理速度快, 实用性强, 铬回收率, 高效环保	耗电量大, 成本高, 电极板易腐蚀、钝化及损耗
离子交换法	铬去除效率高, 适用范围宽	设备复杂, 操作过程周期长, 铬离子洗脱过程比较复杂, 成本较高

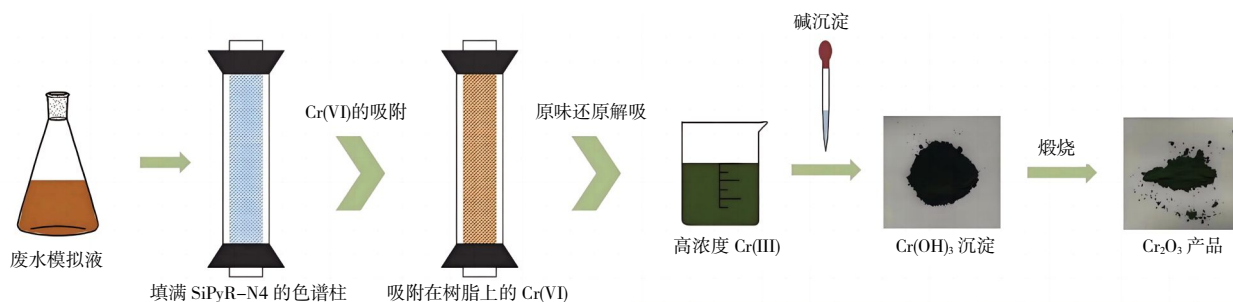


图 2 基于硅基吡啶树脂的离子交换法和还原沉淀法相结合的工艺示意图^[28]

Fig.2 Schematic diagram of a combined ion exchange and reductive precipitation process based on silica-based pyridine resin^[28]

实际处理需求。

2 含铬污泥中铬的处理方法

2.1 酸浸法

酸浸法是指采用 HCl、H₂SO₄、HNO₃ 等无机酸或草酸、柠檬酸、醋酸、丙酸等有机酸作为化学浸出剂处理污泥,使污泥中的铬由固相转为液相进入酸溶液,再通过富集、分离、提纯等步骤对污泥中的铬进行回收^[29],其特点是速度快、效率高^[30]。Pantazopoulou 等^[31]用 H₂SO₄ 作为浸出剂从制革污泥中浸出铬,在溶液 pH 为 1,温度为 60 °C 的条件下浸出 100 min,铬的浸出率达到了 97%。马宏瑞等^[32]采用硫酸与柠檬酸复配作为浸出剂,对含铬污泥中的铬进行浸出,之后在酸浸液中加入重铬酸钾和双氧水去除浸出液中的有机物。在 50 °C 下浸出 4 h,铬的浸出率达到 88.82%,浸出液中的总有机碳(TOC)去除率达到 78.08%,可直接回用于制革过程。

酸的种类不同,铬的浸出效果也有所差异。Kokkinos 等^[33]分别使用 H₂SO₄、HCl、HNO₃ 对污泥中的铬进行了浸取,结果表明与使用相同浓度的 HNO₃ 或 HCl 相比,使用 H₂SO₄ 可提高浸出铬的浸出率,最高可达 93%。马宏瑞等^[34]分别以一元、二元、三元低分子有机酸(乙酸、丙酸、丁酸、草酸、柠檬酸)作为提取剂浸提含铬污泥中的铬,比较了不同有机酸对污泥中铬浸提率的影响。结果表明,草酸是对铬最有效的浸出剂,浸出率为 82.21%,柠檬酸次之,浸出率为 58.67%,乙酸、丙酸和丁酸的浸出率较差,均在 20% 以下。

2.2 生物沥滤法

生物沥滤法回收污泥中的铬,是指利用自然界中微生物的直接作用或其代谢过程产生的间接作用,使污泥中处于吸附和化合状态的铬离子释放出来转移到液相中,然后对污泥进行脱水处理,回收污泥中铬的过程^[35]。铁硫杆菌和硫氧化菌是微生物浸出法中去除污泥中铬的主要微生物,铁硫杆菌的沥滤需要加入硫酸亚铁底物,并将 pH 值调节到 4.0 左右,硫氧化菌的沥滤不需要调节 pH 值至酸性,需

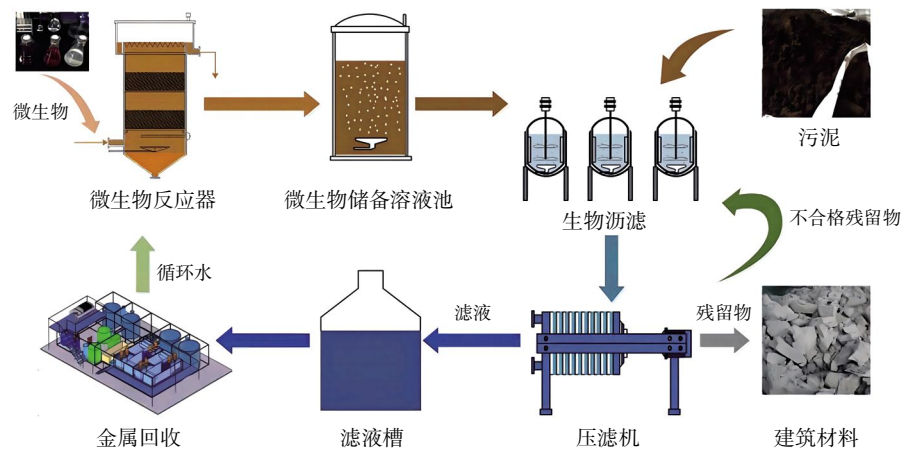


图3 生物沥滤法回收污泥中铬的工艺流程示意图^[38]

Fig.3 Schematic diagram of the process flow for chromium recovery from sludge by bioleaching method^[38]

加入还原态硫^[36]。Ma 等^[37]对以铁硫杆菌和硫氧化菌沥滤出的生物沥滤液与铁盐复配制成了铬-铁结合鞣剂,对猪皮进行了鞣制。鞣后猪皮的物理性能和透气性能与常规铬鞣效果相当,收缩温度仅比铬鞣皮低 4 °C 左右。

Zhou 等^[38]开发了一种用生物沥滤法处理污泥的新型工艺。如图 3 所示,首先将菌群加到微生物培养反应器中得到微生物储层原液,再将污泥加入到培养得到的微生物原液中进行生物沥滤过程,待污泥中的铬离子转移到微生物原液中后,对污泥进行分离,过滤后的污泥可进一步加工成建筑材料,分离铬后的滤液可重新回用于微生物培养反应器中。该实验对 pH 值、温度、活性培养物数量和液固比对生物浸出行为的影响进行了研究,生物浸出的最佳条件为 pH 值 1.5、温度 45 °C、菌液比 40%、液固比 4 : 1 L/kg、浸出时间 5 h。在此条件下,污泥中铬的浸出率达到了 95%。

用生物沥滤法回收制革污泥中的铬时,由于污泥长时间处于厌氧条件下,直接用微生物接种污泥可能会导致微生物死亡,延长沥滤时间,需要对污泥进行预处理。Liu 等^[39]利用硫氧化菌从污泥中分离铬,研究了预充氧对生物浸出的影响。污泥在进行预充氧 1 天后,生物沥滤周期会缩短 4~8 天,污泥中铬的去除率达到了 96.36%。无机矿物在调节硫氧化菌物种的生长上也发挥着重要作用。Zheng^[40]研究了 NH₄⁺、K⁺、Mg²⁺ 和可溶性无机磷酸盐(Pi)四种无机矿物营养成分在硫氧化菌沥滤污泥中铬的过程中的作用。结果表明,Pi 是制革污泥生物浸出最可能

的限制营养元素, Pi 的缺乏会严重影响硫氧化菌的生长, 硫氧化菌生长的最低 Pi 浓度为 6 mg/L。在制革污泥生物浸出系统中添加 1.6 g/L 以上的 KH_2PO_4 , 可有效刺激硫氧化菌的生长, 生物沥滤周期由 10 d 缩短为了 7 d。

2.3 超临界水氧化法

超临界态是一种特殊的流体状态, 流体在气液相平衡温度和压力下, 加热会引起热膨胀使流体密度减小, 压力会使气相密度增大, 当温度和压力升高到一定程度时, 气液相界面消失, 气液两相混合为一相, 呈现超临界态^[41]。超临界水 (SCW) 是指温度和压力均高于临界点的特殊状态的水, 在此状态下水的粘度、溶解度和介电常数等会发生变化, 这种变化让原本微溶或不溶于水的有机物能够在超临界水中迅速而完全地转化为小分子化合物^[42]。超临界水氧化 (SCWO) 技术回收污泥中的铬, 是指在高于临界温度和临界压力的条件下, 利用超临界水作为反应介质, 将有机物、氧化剂和水混合成均相, 消除相间传质阻力, 使污泥中的有机物和铬迅速氧化, 对铬进行分离和回收的过程^[43]。Chen 等^[44]以乙醇作为辅助燃料来改善超临界水氧化过程, 乙醇的加入可加快污泥中有机物的氧化降解, 在超临界温度为 390 °C、压力为 25 MPa 的条件下反应 30 min 后, 污泥中有机物的去除率达到了 98%, 污泥中的铬可转化为 Cr_2O_3 的形式进行回收。

Ma 等^[45]利用超声波 (UL) 辅助超临界水氧化法对含铬污泥中的铬进行了创新性处理尝试。如图 4 所示, 通过超声波的空化作用引起对流, 改善传质过程, 将大分子有机物破坏成微小分子有机物, 加速污泥中有机物的降解和铬与有机物的脱络合, 再通过超临界水对污泥中的铬离子进行氧化回收。在超声功率为 750 W、超声时间为 30 min、超临界温度为 470 °C、压力为 30 MPa 的条件下, 污泥中有机物的去除率达到 99%, 几乎所有的铬都从污泥中释放出来并转移到上清液中, 彻底清除了有毒物质, 净化后上清液中的铬可作为生产铬鞣剂的原料回用。

表 2 列出了上述各种处理污泥中铬的方法的

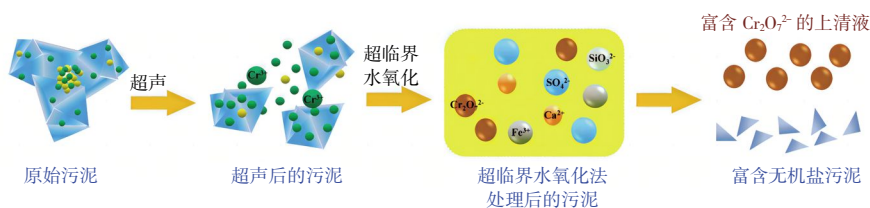


图 4 超声辅助超临界水氧化处理的可能机理^[45]

Fig.4 Possible mechanisms of ultrasound-assisted supercritical water oxidation treatment^[45]

表 2 含铬污泥中铬的不同处理方法优缺点

Tab.2 Advantages and disadvantages of different treatment methods for chromium sludge

处理方法	优点	缺点
酸浸法	操作简单, 铬去除效率高, 成本低	产生的酸性废水需进一步处理, 对环境有一定污染风险
生物沥滤法	污染小, 铬回收率高, 成本低	处理周期长, 易受到环境因素的影响, 操作要求高
超临界水氧化法	处理快, 几乎完全分解有机物,	成本高, 技术复杂, 能耗高

优缺点。酸浸法凭借着操作简单、提取效率高和经济快捷等特点, 已成为目前含铬污泥中铬去除的主流方法; 微生物沥滤技术凭借着环境污染小和资源回收率高的特点, 在未来有较好的发展趋势; 超临界水氧化法作为一种新型技术, 能够将污泥中存在的有机物高效降解, 对污泥中的有毒物质进行高效清除。这些方法的提出可为我国制革行业含铬污泥的合理处置提供科学的新途径, 促进我国制革行业的绿色化转型。

3 结论与展望

近年来, 充分处理制革废水、污泥中的污染物, 开发和研究清洁制革工艺已经成为当前制革企业关注的目标。对目前制革加工过程产生的含铬废液及其沉淀处理产生的含铬污泥中的一些铬的处理方法进行了介绍, 旨为我国制革企业的绿色化转型提供新的思路。尽管已经有许多新型技术被用于处理制革废水和污泥中的铬, 但因其操作复杂和高成本问题使得在实际生产中很难得到应用。因此, 对制革废水和污泥中铬的回收与循环利用开展研究仍存在广阔前景, 可从以下几个方面进行深入研究:

(1) 加强高吸收铬鞣技术的研发。高分子铬鞣助剂在近年来得到了广泛研究, 其可通过特定的分子设计和选择性合成, 将众多的基团引入到同一个分子中, 在大幅降低废液含铬量的同时提高革坯的丰满性和回弹性。因此, 进行新型高吸收铬鞣技术

的研究,设计合成出一种能与胶原和铬鞣剂以更多位点结合的且可生物降解的高分子铬鞣助剂,会是未来制革行业绿色化转型的一个重要方向。

(2)优化电化学处理技术。电化学在近年来得到了广泛研究,电化学方法可实现废水中铬的高效去除,处理速度快且不容易产生二次污染,但长时间工作易出现电极腐蚀和损耗的问题。未来可进一步借着电化学的研究浪潮,对电极材料表面进行优化改性,改善电极的稳定性,提高利用电化学法处理铬的经济效益。

参考文献:

- [1] 韦茜.皮革行业形势分析及新时代发展战略建议[J].中国皮革,2022,51(4):32-35,44.
WEI Q.Situation analysis of leather industry and development strategies in new era [J].China Leather,2022,51(4):32-35,44.(in Chinese)
- [2] IRJAYANTI M,AZIS A M.Quality management for leather industry to increase competitiveness in the global market[J].HOLISTICA - J Bus Public Admin,2021,12(2):16-30.
- [3] 刘婷, 强西怀.TWS鞣剂在浸酸与不浸酸体系下鞣制性能研究[J].皮革科学与工程,2021,31(6):8-13.
LIU T,QIANG X H.Study on the tanning properties of TWS tanning agent in pickling and non-pickling systems [J].Leather Sci Eng,2021,31(6):8-13.(in Chinese)
- [4] 陈文龙,刘东磊,龙忠珍,等.三嗪类鞣剂的无水合成与鞣性研究[J].皮革科学与工程,2022,32(6):45-51.
CHEN W L,LIU D L,LONG Z Z,et al.Anhydrous synthesis and tanning property of triazine tanning agent [J].Leather Sci Eng,2022,32(6):45-51.(in Chinese)
- [5] 陈勇波,王俊超,李开军,等.聚乙二醇化多环氧共聚物的清洁化铬鞣应用[J].皮革科学与工程,2023,33(3):37-43.
CHEN Y B,WANG J C,LI K J,et al.Cleaner chrome tanning application based on PEGylated multi-epoxy copolymer[J].Leather Sci Eng,2023,33(3):37-43.(in Chinese)
- [6] 陈丰羽.制革污泥中铬的超声酸浸氧化回收方法研究[D].西安:陕西科技大学,2020.
CHEN F Y.Study on the recovery method of chromium from tannery sludge by ultrasonic acid leaching and oxidation[D].Xi'an:Shaanxi University of Science&Technology,2020. (in Chinese)
- [7] 陈晨.制革工业中铬污染及防治策略的研究[J].皮革制作与环保科技,2022,3(18):5-7.
CHEN C.Study on chromium pollution in leather industry and prevention strategy [J].Leather Manuf Environ Technol,2022,3(18):5-7.(in Chinese)
- [8] 蒋晓锋,隆汶君,侯梦春,等.植物单宁还原水体六价铬的动力学研究[J].化学研究与应用,2023,35(11):2740-2747.
JIANG X F,LONG W J,HOU M C,et al.Reduction kinetics of aqueous Cr (VI)by plant tannin [J].Chem Res Appl,2023,35(11):2740-2747.(in Chinese)
- [9] KANAGARAJ J,BABU N K C,MANDAL A B.Recovery and reuse of chromium from chrome tanning waste water aiming towards zero discharge of pollution [J].J Cleaner Prod,2008,16(16):1807-1813.
- [10] FAKI F E, MUSA A E, GASMELSEED G, et al. Recycling of spent chrome tanning liquor [J].Int J Eng Appl Manag Sci Paradigms,2019,52(3):19-24.
- [11] 哈婧,王未肖,高磊红,等.淀粉改性水处理剂制备及在铬鞣废液循环利用中的应用[J].中国皮革,2008,37(9):37-39.
HA J,WANG W X,GAO L H,et al.Preparation and application of starch-modified flocculant in recycling chrome tanning wastewater[J].China Leather,2008,37(9):37-39.(in Chinese)
- [12] 叶永彬,张春晓,彭必雨,等.甲基磺酸浸酸-蒙圈-铬鞣体系在牛皮家具革工艺中的应用 [J].皮革科学与工程,2020,30(6):28-33.
YE Y B,ZHANG C X,PENG B Y,et al.Application of methanesulfonic acid pickling-masking tanning system in chrome tanned leather for furniturein [J].Leather Sci Eng,2020,30(6):28-33.(in Chinese)
- [13] 叶步青,闫丽丽,隆佳君,等.浸酸铬鞣方法对铬鞣废液直接循环利用性能的影响[J].皮革科学与工程,2021,31(1):1-5.
YE B Q,YAN L L,LONG J J,et al.Effects of pickling-chrome tanning methods on direct recycling effectiveness of chrome tanning wastewater [J].Leather Sci and Eng,2021,31(1):1-5. (in Chinese)
- [14] CAO S,WANG K,ZHOU S T,et al.Mechanism and effect of high-basicity chromium agent acting on Cr-wastewater-reuse system of leather industry [J].ACS Sustainable Chem Eng,2018,6(3):3957-3963.
- [15] TAHIRI S,HASSOUNE J,YOUNSSI S A,et al.Management of tannery wastewaters:treatment of spent chrome tanning bath and vegetable tanning effluents [J].Desalin Water Treat,2013,51(22/24):4467-4477.
- [16] SHER F,HANIF K,IQBAL S Z,et al.Implications of advanced wastewater treatment:electrocoagulation and electroflocculation of effluent discharged from a wastewater treatment plant[J].J Water Process Eng,2020,33:101101.
- [17] MELLA B,GLANERT A C,GUTTERRES M.Removal of chromium from tanning wastewater and its reuse[J].Process Saf Environ Prot,2015,95:195-201.
- [18] SELVARAJ R,SANTHANAM M,SELVAMANI V,et al.A membrane electroflotation process for recovery of recyclable chromium(III) from tannery spent liquor effluent[J].J Hazard Mater,2018,346:133-139.
- [19] GOLDER A K,SAMANTA A N,RAY S.Removal of trivalent chromium by electrocoagulation [J].Sep Purif Technol,2007,53(1):33-41.
- [20] DEGHLES A,KURT U.Treatment of tannery wastewater by a hybrid electrocoagulation/electrodialysis process [J].Chem Eng Process Process Intensif,2016,104:43-50.

- [21] DIXIT F, DUTTA R, BARBEAU B, et al. PFAS removal by ion exchange resins: A review[J]. *Chemosphere*, 2021, 272:129777.
- [22] RAM Í REZ E, BRINGU É R, FIT É C, et al. Role of ion - exchange resins as catalyst in the reaction - network of transformation of biomass into biofuels [J]. *J Chem Technol Biotechnol*, 2017, 92(11):2775-2786.
- [23] 高伟. 改性大孔离子交换树脂负载纳米零价铁处理水溶液中的六价铬[D]. 重庆: 重庆理工大学, 2021.
GAO W. Treatment of hexavalent chromium in aqueous solution with modified macroporous ion exchange resin loaded with Nano-zero-valent iron [D]. Chongqing: Chongqing University of Technology, 2021. (in Chinese)
- [24] SWANCKAERT B, GELTMEYER J, RABAËY K, et al. A review on ion-exchange nanofiber membranes: properties, structure and application in electrochemical (waste)water treatment[J]. *Sep Purif Technol*, 2022, 287:120529.
- [25] CETIN G, KOCAOBA S, AKCIN G. Removal and recovery of chromium from solutions simulating tannery wastewater by strong acid cation exchanger[J]. *J Chem*, 2013, 2013:158167.
- [26] SMITH S J, WAHMAN D G, KLEINER E J, et al. Anion exchange resin and inorganic anion parameter determination for model validation and evaluation of unintended consequences during PFAS treatment[J]. *ACS EST Water*, 2023, 3(2):576-587.
- [27] YE Z X, YIN X B, CHEN L F, et al. An integrated process for removal and recovery of Cr(VI) from electroplating wastewater by ion exchange and reduction-precipitation based on a silica-supported pyridine resin [J]. *J Cleaner Prod*, 2019, 236:117631.
- [28] YAN K, LIU Z L, LI Z L, et al. Selective separation of chromium from sulphuric acid leaching solutions of mixed electroplating sludge using phosphate precipitation[J]. *Hydrometallurgy*, 2019, 186:42-49.
- [29] HU B, ZHANG C D, WANG H G, et al. Extraction of chromium from tannery sewage sludge [J]. *Can Metall Q*, 2022, 61(2):183-189.
- [30] PANTAZOPOULOU E, ZOUBOULIS A. Chromium recovery from tannery sludge and its ash, based on hydrometallurgical methods[J]. *Waste Manag Res*, 2020, 38(1):19-26.
- [31] 马宏瑞, 陈丰羽, 李晓洁, 等. 制革含铬污泥中铬的“酸浸-氧化”回收方法研究[J]. *陕西科技大学学报*, 2020, 38(2):27-33.
MA H R, CHEN F Y, LI X J, et al. Study on recovery method of chromium from tannery chromium sludge by "acid leaching-oxidation" [J]. *J Shaanxi Univ Sci Technol*, 2020, 38(2):27-33. (in Chinese)
- [32] KOKKINOS E, PROSKYNITOPLOULOU V, ZOUBOULIS A. Chromium and energy recovery from tannery wastewater treatment waste: investigation of major mechanisms in the framework of circular economy [J]. *J Environ Chem Eng*, 2019, 7(5):103307.
- [33] 马宏瑞, 曹玲, 周建军, 等. 低分子有机酸浸提制革污泥中的铬及其赋存形态分析 [J]. *环境工程*, 2017, 35(8):121-124, 167.
MA H R, CAO L, ZHOU J J, et al. Extraction of Cr from tannery sludge by different organic acids and its speciation analysis[J]. *Environ Eng*, 2017, 35(8):121-124, 167. (in Chinese)
- [34] GU F Q, ZHANG Y B, SU Z J, et al. Recovery of chromium from chromium-bearing slags produced in the stainless-steel smelting: a review[J]. *J Cleaner Prod*, 2021, 296:126467.
- [35] 韩玉珠. 生物沥滤对重金属存在形态变化及去除机理的研究[D]. 山西: 太原理工大学, 2011.
HAN Y Z. Research on the changes of heavy metals morphology and the removal mechanism by bio-leaching [D]. Shanxi: Taiyuan University of Technology, 2011. (in Chinese)
- [36] MA H R, ZHOU J J, HUA L, et al. Chromium recovery from tannery sludge by bioleaching and its reuse in tanning process[J]. *J Cleaner Prod*, 2017, 142:2752-2760.
- [37] ZHOU W B, ZHANG L J, PENG J, et al. Cleaner utilization of electroplating sludge by bioleaching with a moderately thermophilic consortium: A pilot study [J]. *Chemosphere*, 2019, 232:345-355.
- [38] LIU H, YANG K Z, LUO L F, et al. Study on bioleaching of heavy metals and resource potential from tannery yard sludge [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021, 28(29):38867-38879.
- [39] ZHENG G Y, ZHOU L X. Supplementation of inorganic phosphate enhancing the removal efficiency of tannery sludge-borne Cr through bioleaching [J]. *Water Res*, 2011, 45(16):5295-5301.
- [40] 王浩. 超临界水氧化与膜分离联合处理放射性有机废液[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2022.
WANG H. Combined treatment of radioactive organic waste liquid by supercritical water oxidation and membrane separation [D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2022. (in Chinese)
- [41] 夏爽. 应用超临界水氧化技术处理有机危险废物[D]. 石家庄: 河北科技大学, 2019.
XIA S. Application of supercritical water oxidation technology in the treatment of organic hazardous wastes[D]. Shijiazhuang: Hebei University of Science & Technology, 2019. (in Chinese)
- [42] LI Y H, WANG S Z, XU T T, et al. Novel designs for the reliability and safety of supercritical water oxidation process for sludge treatment[J]. *Process Saf Environ Prot*, 2021, 149:385-398.
- [43] CHEN J Y, WANG Y D, DING S Y, et al. Sub- and super-critical water oxidation of wastewater containing organic and heavy metallic pollutants and recovery of superfine metallic particles[J]. *J Environ Chem Eng*, 2016, 4(3):2698-2705.
- [44] MA H R, LI X J, ZHU C, et al. Liberation and recovery of Cr from real tannery sludge by ultrasound-assisted supercritical water oxidation treatment[J]. *J Cleaner Prod*, 2020, 267:122064.
- [45] 彭义华. 氟离子选择电极法测定含铜蚀刻废液中氟含量方法探讨[J]. *化学研究与应用*, 2024, 36(2):361-366.
PENG Y H. Determination of fluorine content in spent copper etching waste liquid recovered from copper salt resources by ion-selective electrode [J]. *Chem Res Appl*, 2024, 36(2):361-366.