

## TANNERY WASTEWATERS TREATMENT FOR SLUDGE VALORISATION IN AGRICULTURE

### DEPOLUAREA APELOR REZIDUALE DE LA TĂBĂCIREA PIEILOR PENTRU UTILIZAREA NĂMOLULUI ÎN AGRICULTURĂ

Luminița ALBU<sup>1\*</sup>, Gabriel ZĂINESCU<sup>1</sup>, Petre VOICU<sup>2</sup>, Zhiwen DING<sup>3</sup>, Xiaoyan PANG<sup>3</sup>

<sup>1</sup> INCOTP – Division: Leather and Footwear Research Institute, 93 Ion Minulescu, Bucharest, Romania, email: icpi@icpi.ro

<sup>2</sup> National R&D Institute for Pedology, Agrochemistry and Environmental Protection, 61 Marasti Blvd., 71331, Bucharest, Romania

<sup>3</sup> China Leather and Footwear Industry Research Institute, Beijing, China

#### TANNERY WASTEWATERS TREATMENT FOR SLUDGE VALORISATION IN AGRICULTURE

**ABSTRACT.** Nowadays in our country tannery pollution control technologies are based on the classic physical chemical treatment with high consumption of reagents, resulting in large amounts of sludge which cannot be used in agriculture as fertilizer because of trivalent chromium content. In this paper an installation and a technological process were developed in order to obtain a sludge suitable for use in agriculture, based on the following processes: neutralization and dehydration of sludge; sterilization, biochemical treatment and enrichment of sludge from the treatment plant with elements necessary for plant growth and soil bioremediation (K, P, B, etc.). The process contributes to both restoring poor and degraded soils to agriculture, and to reducing environmental pollution by exploiting sludge which is currently landfilled.

**KEY WORDS:** sludge, wastewaters, tannery, fertilizer, soil.

#### DEPOLUAREA APELOR REZIDUALE DE LA TĂBĂCIREA PIEILOR PENTRU UTILIZAREA NĂMOLULUI ÎN AGRICULTURĂ

**REZUMAT.** În prezent, în țara noastră, tehnologiile de depoluare din tăbăcării au la bază procedeul clasic fizico-chimic de tratare cu consum ridicat de reactivi, rezultând cantități mari de nămol ce nu poate fi folosit în agricultură, ca îngrijșământ, din cauza conținutului de crom trivalent. În această lucrare s-a realizat o instalație și s-a elaborat un procedeu tehnologic de obținere a unui nămol utilizabil în agricultură care se bazează pe următoarele procedee: neutralizarea și deshidratarea nămolului; sterilizarea, tratarea biochimică și îmbogățirea nămolului de la epurare cu elemente necesare creșterii plantelor și bioremedierii solului (K, P, B etc.). Procedeul contribuie atât la redarea în agricultură a unor soluri sărace și degradate, cât și la reducerea poluării mediului prin valorificarea nămolurilor care în prezent se elimină la gropile de gunoi.

**CUVINTE CHEIE:** nămol, ape uzate, tăbăcărie, fertilizator, sol.

#### LE TRAITEMENT DES EAUX USÉES DES TANNERIES AFIN D'UTILISER LES BOUES DANS L'AGRICULTURE

**RÉSUMÉ.** Aujourd'hui, dans notre pays, les technologies de contrôle de la pollution des tanneries sont basées sur le traitement physico-chimique classique avec une forte consommation de réactifs, ce qui entraîne de grandes quantités de boues qui ne peuvent être utilisées en agriculture comme engrains en raison de la haute teneur en chrome trivalent. Dans cet article on a réalisé une installation et un procédé technologique permettant d'obtenir des boues utilisées en agriculture, qui se fonde sur les processus suivants: la neutralisation et la déshydratation des boues, la stérilisation, la purification biochimique et l'enrichissement de boues d'épuration avec des éléments nécessaires pour la croissance des plantes et la bioremédiation du sol (K, P, B, etc.). Le processus contribue à la fois à remettre des sols pauvres et dégradés dans l'agriculture, et de réduire la pollution de l'environnement en exploiter les boues qui sont maintenant éliminées à la décharge.

**MOTS CLÉS:** boue, eaux usées, tannerie, engrais, sol.

## INTRODUCTION

Tanneries from the leather industry discharge highly pollutant and very difficult to treat wastewaters. In order to meet existing legal provisions, the design of wastewater treatment plants must primarily take into account physical-chemical processes that take place in the treatment process. Tannery wastewater treatment is performed in two main stages: physical-chemical pretreatment and biological treatment. Tannery

## INTRODUCERE

Industria de piele deversează din tăbăcării ape industriale foarte poluante și greu de tratat. Pentru încadrarea în prevederile legale existente, la proiectarea stațiilor de epurare trebuie să se țină cont în primul rând de procesele fizico-chimice ce au loc în procesul de epurare. Epurarea apelor uzate din tăbăcării se efectuează în două faze principale: pretratarea fizico-chimică și epurarea biologică. Stațiile

\* Correspondence to: Luminița ALBU, INCOTP - Division: Leather and Footwear Research Institute, 93 Ion Minulescu, sector 3, Bucharest, Romania, email: icpi@icpi.ro

wastewater treatment plants are designed for the first phase (physical-chemical pretreatment), after which water is discharged into municipal plants for biological treatment. Wastewaters from mineral tanneries are contaminated with large amounts of:

- putrescible and imputrescible organic suspensions (pieces of tanned and untanned skin, fat, hair etc.).
- mineral suspensions: calcium hydroxide, calcium carbonate, chromium salts with high basicity, insoluble sulphides;
- organic and inorganic suspensions can be found in sizes ranging from larger ones, which are retained on the grate, to millimicron sizes forming colloidal suspensions from 1 to 100 m and passing through the finest filters);
- dissolved substances: soluble proteins, sodium chloride, soluble chromium salts, soluble sulphides and, depending on pH, acids or bases used in leather processing.

Pre-treated waters from tanneries, discharged into urban sewage, must comply with parameters which do not inhibit biodegradation. Concentrations of substances in wastewaters are allowed in biological wastewater treatment plants up to certain limits (according to the Regulation on the conditions of wastewater discharge into sewage systems - NTPA-002/2002).

Biological treatment plant influent should be neutral and have a  $BOD_5/COD$  ratio (Seymonds criterion) of at least 0.4. In fact, a ratio below 0.5 indicates the presence of hardly biodegradable compounds. This requires that the pretreatment reduce COD, and not  $BOD_5$ , as some experts claim. A minimum  $BOD_5$  is required only when directly discharging into the environment, to avoid oxygen consumption of final receptors, which affects flora and fauna. Suspensions, regardless of their size, must be removed, otherwise they are found in effluent and, depending on their composition, may be toxic or nontoxic.

The amount of wastewaters from the leather industry ranges from 25 to 150  $m^3/t$  of salted hides, and variation depends on a number of factors, including: the nature of the raw material, the method of hide preservation, the applied technology, the developed assortment of leather, the technological equipment available in the industrial unit. Today an average water consumption of 70  $m^3/t$  of salted hide is accepted,

de epurare din tăbăcării sunt proiectate pentru prima fază (pretratarea fizico-chimică) după care apele sunt deversate în stațiile orașenești pentru tratarea biologică. Apele uzate provenite din tăbăcăriile minerale sunt impurificate cu cantități mari de:

- suspensii organice putrescibile și neputrescibile (bucăți de piele netăbăcită și tăbăcită, grăsimi, păr, etc.);
- suspensii minerale: hidroxid de calciu, carbonat de calciu, săruri de crom cu bazicitate ridicată, sulfuri insolubile;
- suspensiile organice, cât și cele anorganice se găsesc de la mărimi ce se rețin pe grătare, până la mărimi de milimicroni care formează suspensiile coloidale, de la 1 până la 100 m și care trec prin filtrele cele mai fine);
- substanțe dizolvate: proteine solubile, clorură de sodiu, săruri de crom solubile, sulfuri solubile și, în funcție de pH, acizi sau baze folosite în procesul de prelucrare a pieilor.

Apele preepurate din tăbăcării, deversate în canalizarea urbană, trebuie să respecte parametrii care nu inhibă biodegradarea. Concentrațiile substanțelor din apele reziduale sunt admise în stațiile de epurare biologică până la anumite limite (conform Normativului privind condițiile de evacuare a apelor uzate în rețele de canalizare - NTPA-002/2002).

Influentul stației de tratare biologică trebuie să fie neutru și să aibă raportul  $CBO_5/CCO$  (criteriul Seymonds) de minimum 0,4. De altfel, un raport sub 0,5 indică existența unor compuși greu biodegradabili. Aceasta impune ca la pretratare să se reducă CCO, și nu  $CBO_5$ , aşa cum susțin unii specialiști. Numai la deversarea directă în emisari este necesar un  $CBO_5$  cât mai mic, pentru a evita consumul de oxigen din receptorii finali, ceea ce afectează flora și fauna. Suspensiile, indiferent de mărimea lor, trebuie eliminate, altfel se regăsesc în efluent și, în funcție de compoziția lor, pot fi toxice sau netoxice.

Cantitatea de ape reziduale din industria de pielărie variază de la 25 până la 150  $m^3/t$  piei sărate, variația depinzând de o serie de factori, care sunt: natura materiei prime, metoda de conservare a pieilor, tehnologia aplicată, sortimentul de piele realizat, echipamentul tehnologic de care dispune o unitate industrială. Se acceptă astăzi un consum mediu de 70  $m^3$  apă/t de piele sărată, deși cu tehnologiile

although modern technology can yield consumption of 25-40 m<sup>3</sup>/t.

Figure 1 presents the balance of materials used in processing one tonne of raw hide, where the content of wastewaters from this process can also be seen.

Pollution resulting from technological operations is shown in Table 1.

moderne se realizează și consumuri de 25-40 m<sup>3</sup>/t.

În Figura 1 este prezentat bilanțul materialelor în procesul de prelucrare a unei tone de piele crudă, unde se poate observa și conținutul apelor reziduale din acest proces.

Poluarea rezultată pe operații tehnologice este indicată în Tabelul 1.

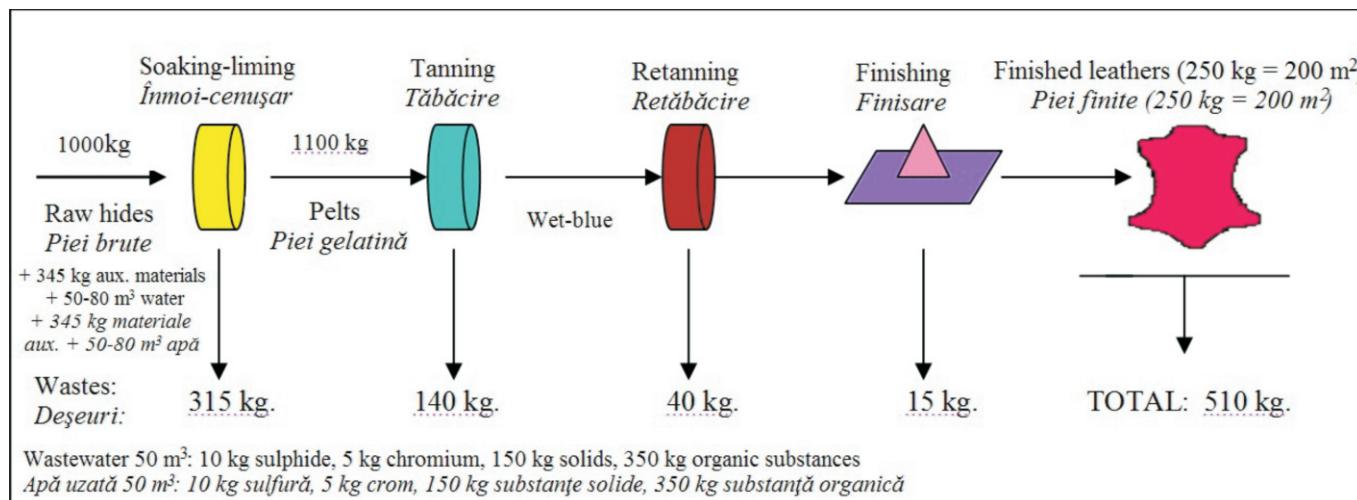


Figure 1. Balance for a typical tanning process using basic chromium salts  
Figura 1. Bilanțul pentru un proces tipic de tăbăcire cu săruri bazice de crom

From practice it is considered that for a tonne of hides, the following are found in wastewaters:

- Suspended solids	140 kg
- Oxidizable matter	110-130 kg
- BOD <sub>5</sub>	70-90 kg
- COD	200-220 kg
- Salt content	250-350 kg

Se consideră din practică că pentru o tonă de piele în apele reziduale revin:

- Materii în suspensie	140 kg
- Materii oxidabile	110-130 kg
- CBO <sub>5</sub>	70 - 90 kg
- CCO	200 - 220 kg
- Salinitate	250 - 350 kg

Table 1: Pollution index for each operation, in % of total pollution  
Tabelul 1: Indicii de poluare, pe operații, în % din totalul poluării

Pollution index Indice de poluare	Soaking Înmuiere	Liming Cenușărire	Deliming, bating Decalcificare, sămăluire	Tanning Tăbăcire
Suspended solids Materii în suspensie	5	55	-	5
BOD <sub>5</sub> CBO <sub>5</sub>	10	70	-	-
COD CCO	15	55	-	-
Salt content Salinitate	60	-	8-10	25-30

Taking into account the two main methods of tanning (chromium and vegetable), the volume of wastewater from the main technological stages is that presented in Table 2.

Table 2: Wastewater volume for each phase, in % of total wastewater  
Tabelul 2: Volumul apelor reziduale pe faze de fabricație, în % din totalul de apă reziduală

Tanning method <i>Metoda de tăbăcire</i>	Preliminary operations <i>Operații preliminare</i>	Tanning <i>Tăbăcire</i>	Retanning <i>Retăbăcire</i>
Chromium <i>în crom</i>	85	5	10
Vegetable <i>Vegetal</i>	70-75	25-30	-

Regarding the quality of tannery wastewater, it is known that they are heavily loaded with a wide variety of substances in terms of chemical structure, namely: sodium chloride (a preservative), lime, sodium sulphide, protein hydrolysate, vegetable and synthetic tanning agents, mineral tanning agents, dyes, surfactants, lubricating substances, solvents, etc.

To assess the quality of wastewaters, the following five groups of pollutants are widely accepted today: insoluble pollutants, oxidizing pollutants, mineral pollutants, specific pollutants, bacteria and viruses. Insoluble and oxidizable materials are the so-called pollutant flow. Quantitative criteria for assessing these pollutants are suspended solids, chemical oxygen demand, salinity and toxicity. In addition to these, additional data regarding the aggression on waters may be provided by: temperature, pH, turbidity, content of chromium, calcium, chlorides, phenol, etc. [1].

The characteristic composition of the effluent from a mineral tannery is shown in Table 3.

Dacă se iau în considerare cele două metode principale de tăbăcire (în crom și vegetal), volumul de apă reziduală rezultată din principalele faze tehnologice este cel prezentat în Tabelul 2.

În ceea ce privește calitatea apelor reziduale din tăbăcării, se știe că ele sunt puternic încărcate cu substanțe foarte variate ca structură chimică, și anume: clorură de sodiu (agent de conservare), var, sulfură de sodiu, hidrolizate proteice, tananți vegetali și sintetici, tananți minerali, coloranți, tensioactivi, substanțe de gresare, solventi etc.

Pentru a aprecia calitatea apelor reziduale, astăzi sunt unanim acceptate următoarele cinci grupe de poluanți: poluanți insolubili, poluanți oxidanți, poluanți minerali, poluanți specifici, bacterii și virusuri. Materialele insolubile și cele oxidabile constituie aşa-numitul flux poluant. Criteriile cantitative pentru aprecierea acestor poluanți sunt: materii în suspensie, consum chimic de oxigen, salinitate și toxicitate. Pe lângă aceștia, asupra agresivității apelor pot furniza date suplimentare și: temperatură, pH-ul, turbiditatea, conținutul de crom, calciu, cloruri, fenol etc. [1].

Compoziția caracteristică a efluentului dintr-o tăbăcărie minerală este prezentată în Tabelul 3.

Table 3: Characteristic composition of effluent in a mineral tannery  
 Tabelul 3: Compoziția caracteristică a efluentului dintr-o tăbăcărie minerală

Composition Compoziție	Bovine hides preserved by salting <i>Pieți bovine conservate prin sărare</i>	Pickled sheepskins <i>Pieți ovine piclate</i>
Volume of effluent l/kg leather <i>Volumul efluentului l/kg piele</i>	50	45
BOD <sub>5</sub> mg/l <i>CBO<sub>5</sub> mg/l</i>	1500	1100
Suspended solids mg/l <i>Materii în suspensie mg/l</i>	3000	2500
Chromium (Cr <sup>3+</sup> ) mg/l <i>Crom (Cr<sup>3+</sup>) mg/l</i>	100	200

According to their physical properties, substances that pollute wastewaters can be grouped as follows: pollutants with lower specific gravity than that of water: fats and oils, petroleum oils, foams; suspended solids, which may be organic and inorganic, of which some are sedimentable and others colloidal; water soluble pollutants.

In the case of tannery wastewaters, water soluble pollutants are: sodium sulphide, basic chromium salts, vegetable and synthetic tanning agents, soaps, sulphated and sulfonated oils, solubilized proteins, dyes, solvents, etc.

In order to remove soluble pollutants, they are either insolubilized or transferred into toxicity-free products, which is done by: neutralization, oxidation, reduction, precipitation with specific reagents, extraction, etc.

In recent years, many scientific papers have been communicated in national and international scientific meetings and they directly or indirectly relate to the pollution resulting from the leather industry. It should be mentioned that there is a vast national and international legislation that regulates conditions of wastewater discharge and sludge use in agriculture [2-5].

In the general context of leather industry issues, there were two directions in which efforts were directed:

1. Reducing the amount of wastewaters
2. Reducing pollution and recovery or reuse of useful components from by-products, water and residual sludge from tanneries.

După proprietățile lor fizice, substanțele care impurifică o apă reziduală se pot grupa astfel: poluanți cu greutate specifică mai mică decât cea a apei: grăsimi și uleiuri, deșeuri petroliere, spume; poluanți în suspensie, care pot fi: organici și anorganici, dintre aceștia unii sunt sedimentabili și alții în stare coloidală; poluanți solubili în apă.

Poluanții solubili în apă, în cazul apelor reziduale din tăbăcării, sunt: sulfura de sodiu, sărurile bazice de crom, tananții vegetali și sintetici, săpunurile, uleiurile sulfatace-sulfonate, proteinele solubilizate, coloranții, solventii etc.

Pentru îndepărțarea poluanților solubili se recurge fie la insolubilizarea lor, fie le trecerea lor în produse fără toxicitate, ceea ce se realizează prin: neutralizare, oxidare, reducere, precipitare cu reactivi specifici, extracție, etc.

În ultimii ani, numeroase lucrări științifice au fost comunicate în sesiuni științifice naționale și internaționale și ele privesc direct sau indirect poluarea dată de industria de pielărie. Trebuie menționată și o bogată legislație națională și internațională, care reglementează condițiile de deversare a apelor reziduale și utilizare a nămolului în agricultură [2-5].

În contextul general de probleme, pentru industria de pielărie, două au fost direcțiile în care s-au îndreptat toate eforturile:

1. Reducerea cantităților de ape reziduale
2. Reducerea gradului de poluare și recuperarea ori reutilizarea componentelor utile din subprodusele, apele și nămolarile reziduale din tăbăcării.

## MATERIALS AND METHODS

Technologists and chemists in the leather industry are achieving these goals in different ways: changing technological processes, avoiding the use of substances in excess, advanced float exhaustion, wet-blue leather use, recycling floats and recovery of sludge.

The most important material in terms of quantity, in the whole tanning industry is water. Quantities of water used vary depending on the methods of preparation and tanning of hides. A simple calculation shows that, for vegetable tanning, 55 m<sup>3</sup> of water are required for 1000 kg raw hide. For mineral tanning the amount of water is less. Also, for processing 1000 kg of hides, the necessary chemicals amount to 354 kg, of which 25 kg sulphides, 30 kg lime, 60 kg salt, 20 kg acid, 80 kg Cr-tanning agent, 28 kg syntans, 6 kg dyes, 45 kg oils and 60 kg finishing agents.

After hide processing, the resulting wastewater is characterized by high biological load and contains suspended solids, Cr (III), sulphites, salts, solubilized proteins. Solid residues consist of strips of flesh, skin scraps, hair. It should be noted that there is air pollution; processing one tonne of raw hides results in 210 kg of contaminated air. The amount of pollutants varies from one tannery to another, depending on the type of leather processed and the types of processes used. It should be noted that a tonne of raw hide results in only 240-250 kg of leather for uppers (Figure 1).

There are also limits imposed by European Union standards for wastewaters from leather tanning and finishing (Table 4), according to Directive 91/271/EC.

Table 4: Maximum allowed values for parameters of wastewaters from the tanning process  
Tabelul 4: Valorile maxime admise pentru parametrii ce caracterizează apele uzate provenite în etapa de tăbăcire

Parameter Parametru	Maximum allowed values in Romania [mg/dm <sup>3</sup> ] <i>Valori maxime admise de România [mg/dm<sup>3</sup>]</i>	Maximum allowed values in EU [mg/dm <sup>3</sup> ] <i>Valori maxime admise de U.E. [mg/dm<sup>3</sup>]</i>	Maximum allowed values for surface waters [mg/dm <sup>3</sup> ] <i>Valori maxime admise pentru apele de suprafață [mg/dm<sup>3</sup>]</i>
Temperature Temperatura	40°C	35°C	Not more than 3°C at the river water temperature Nu mai mult de 3°C la temperatura apei de râu
pH pH	6.8-8.5	5.5-9.5	5.5-9.5

## MATERIALE ŞI METODE

Tehnologii și chimici din industria de piele realizează aceste obiective pe diferite căi: modificarea proceselor tehnologice, evitarea utilizării unor substanțe în exces, epuizarea avansată a flotelor, utilizarea pieilor wet-blue, reciclarea unor flote și valorificarea nămolului.

Cel mai important material, din punct de vedere cantitativ, în toată industria de tăbăcărie este apa. Cantitățile de apă folosite sunt variabile, fiind în funcție de metodele de pregătire și tăbăcire ale pieilor. Un calcul sumar indică, pentru tăbăcirea vegetală, un necesar de apă de 55 m<sup>3</sup>, pentru 1000 kg piele crudă. Pentru tăbăcirea minerală, această cantitate de apă este mai mică. De asemenea, pentru prelucrarea a 1000 kg de piei brute, necesarul de chimicale este de aproximativ 354 kg, dintre care: 25 kg sulfuri, 30 kg var, 60 kg sare, 20 kg acid, 80 kg Cr-agent de tăbăcire, 28 kg sintani, 6 kg colorant, 45 kg uleiuri și 60 kg produse de finisare.

În urma proceselor de prelucrare a pieilor crude, apele uzate care rezultă se caracterizează prin încărcare biologică mare și conțin suspensii solide, Cr (III), sulfiti, săruri, proteine solubilizate. Reziduurile solide constau din fâșii de carne, tăișei de piele uzată, păr. De reținut faptul că are loc și o poluare a aerului, și anume, tot în cazul prelucrării unei tone de piei brute, rezultă 210 kg aer contaminat. Cantitățile de poluanți, variază de la o tăbăcărie la alta, în funcție de tipul de piei procesate și de tipurile de procese utilizate. Trebuie menționat faptul că dintr-o tonă de piele crudă se obțin doar 240-250 kg de piele pentru fețe (Figura 1).

Se pot aminti, de asemenea, limitele standardelor Uniunii Europene pentru apele reziduale de la tăbăcirea și finisarea pieilor (Tabelul 4), conform Directivei 91/271/CE.

Table 4: Continued  
Tabelul 4: Continuare

Parameter Parametru	Maximum allowed values in Romania [mg/dm <sup>3</sup> ] <i>Valori maxime admise de România [mg/dm<sup>3</sup>]</i>	Maximum allowed values in EU [mg/dm <sup>3</sup> ] <i>Valori maxime admise de U.E. [mg/dm<sup>3</sup>]</i>	Maximum allowed values for surface waters [mg/dm <sup>3</sup> ] <i>Valori maxime admise pentru apele de suprafață [mg/dm<sup>3</sup>]</i>
Suspended solids <i>Materii în suspensie</i>	300	200	80
BOD <sub>5</sub> <i>CBO<sub>5</sub></i>	300	250	40
COD <i>CCO</i>	500	500	160
S <sup>2-</sup> and H <sub>2</sub> S <i>S<sup>2-</sup> și H<sub>2</sub>S</i>	1	2	1
Substances extractible with petroleum ether <i>Substanțe extractabile cu eter de petrol</i>	20	100	50
Cr <sup>3+</sup> <i>Cr<sup>3+</sup></i>	1.5	4	2
Ammonium nitrate <i>Amoniu azotat</i>	30	30	15
Total phosphorus <i>Fosfor total</i>	5	10	10
Chlorides <i>Cloruri</i>	-	1200	1200

NOTES: Data taken from "Pre-feasibility study to reduce the environmental impact caused by the Romanian leather sector", elaborated by Italprogetti Engineering Ltd – Italy, 2000-2001.

OBSERVATII: Date preluate din lucrarea "Studiu de pre-fezabilitate pentru reducerea impactului asupra mediului înconjurător, cauzat de sectorul românesc de piele", elaborată de Italprogetti Engineering S.R.L. – Italia, 2000-2001.

Today, in our country, tannery pollution control technologies are based on the classic physical-chemical treatment with high consumption of reagents, resulting in large amounts of sludge which cannot be used in agriculture as fertilizer because of trivalent chromium content.

The use of treated sludge in agriculture is generally accepted, but the main reasons why there are hindrances are the following: chromium contamination of soils, nutrient saturation of soil, distance between wastewater treatment plants and lands to be treated.

With regard to chromium, many chemists suggest replacing all or part of it in the leather tanning process with aluminum or other tanning agents. Chromium is scarce in many countries and therefore is more

În prezent, în țara noastră tehnologiile de depoluare din tăbăcării au la bază procedeul clasic fizico-chimic de tratare cu consum ridicat de reactivi, rezultând cantități mari de nămol ce nu poate fi folosit în agricultură, ca îngărsământ, din cauza conținutului de crom trivalent.

Utilizarea nămolului tratat în agricultură este în general acceptată, dar principalele motive pentru care există rezinderi sunt: contaminarea solurilor cu crom, saturarea nutritivă a solului și distanța de la stațiile de epurare a apelor reziduale la terenurile care urmează a fi tratate.

În ceea ce privește cromul, mulți chimici propun înlocuirea lui parțial sau totală de la tăbăcirea pieilor, cu aluminiu sau cu alți tananți. Cromul este deficitar

expensive. Chromium in residual baths is a highly toxic pollutant, specific to tannery wastewaters, while aluminum is much cheaper, non-toxic and is used as a coagulant in wastewater treatment. For these reasons, in recent years research institutes in many countries have been studying aluminum salts, and especially their irreversible binding to pelt. However, tanneries in the country and abroad continue to use chrome tanning, and therefore, trivalent chromium must be removed from wastewater. The rechroming process often uses sodium dichromate, the source of hexavalent chromium in wastewater. Hexavalent chromium is highly toxic and must be removed from wastewater before discharging the effluent into municipal sewage or into rivers.

Today, in terms of tannery wastewater treatment, the so-called sedimentation technique is used. In industrially developed countries (Italy, France, Germany, USA, etc.) tannery wastewater treatment is done in an "unconventional" way, using water-soluble polymers with high molecular mass as flocculants, such as polyethylenimines, polyalkylenes, polyamines, polyacrylamides etc. Among these, polyacrylamides are privileged due to flocculation efficiency on a large number of disperse systems and in a wide range of pH values.

The proposed technology solves the problem of chromium contamination of soils by precipitation and removal of sludge and using the chromium-free sludge in order to obtain biofertilizers.

SC PIELOREX SA and ICPI have designed and built an industrial plant for treatment of wastewaters resulting from leather tanning. This treatment system is equipped with a pH dosing and correcting installation and a level indicator.

Thus, in a reaction tank of 12-14 m<sup>3</sup>, about 10,000 litres of wastewater are added initially containing a known amount of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2-8 g/l). To the wastewater is added a certain amount of lime solution 10%, prepared in advance in large quantities. While adding lime to the wastewater, the mixture is stirred continuously.

pentru foarte multe țări și, deci, este mai scump. Cromul din băile reziduale este un poluant foarte toxic, specific apelor uzate din tăbăcării, în timp ce aluminul este mult mai ieftin, nu este toxic și este utilizat în calitate de coagulant la epurarea apelor reziduale. Din aceste motive, în ultimii ani institutele de cercetare din multe țări studiază sărurile de aluminiu și, în mod special, legarea ireversibilă a acestora cu pielea gelatină. Cu toate acestea, tăbăcăriile din țară și din străinătate aplică în continuare tăbăcirea în crom; aşadar, cromul trivalent trebuie eliminat din apele uzate. Procesul de recromare utilizează adesea bicromatul de sodiu care este sursa de crom hexavalent în apele reziduale. Cromul hexavalent este deosebit de toxic și trebuie eliminat din apele reziduale înainte de deversarea efluentului în canalizarea municipală sau în râu.

Astăzi, în ceea ce privește tratarea apelor reziduale din tăbăcării se utilizează ca procedeu de epurare așa-numita tehnică de sedimentare.

În țările dezvoltate industriale (Italia, Franța, Germania, SUA etc.), depoluarea apelor reziduale din tăbăcării se face în mod „neconvențional”, folosindu-se drept floculanți polimeri hidrosolubili cu masă moleculară mare, cum ar fi polietilenamina, polialchilena, poliaminele, poliacrilamide etc. Dintre acestea, familia poliacrilamidelor ocupă un loc privilegiat datorat eficacității de floculare pe un număr mare de sisteme disperse și într-un interval larg de pH.

Tehnologia propusă în proiect rezolvă problema contaminării solurilor cu crom prin precipitarea și îndepărtarea acestuia și folosirea nămolului fără crom pentru obținerea de biofertilizatori.

S.C. PIELOREX SA împreună cu ICPI au proiectat și realizat o instalație la nivel industrial de epurare a flotelor reziduale de la tăbăcirea pieilor. Acest sistem de epurare este dotat cu o instalație de dozare și corectare a pH-ului și un indicator de nivel.

Astfel, într-un bazin de reacție de 12-14 m<sup>3</sup> se introduc circa 10.000 de litri de apă uzată cu un conținut cunoscut de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> inițial (între 2 și 8 g/l). Peste această apă uzată se adaugă o anumită cantitate de soluție de lapte de var 10%, preparată în prealabil în cantitate mare. În timp ce se adaugă lapte de var în apa uzată, se agită foarte bine tot timpul.



Figure 2. Probe for measuring industrial pH, measurement and pH correction plant and industrial sensor

Figura 2. Sonda de măsură a pH-ului industrial, instalația de măsură și corecție a pH-ului și senzorul de nivel industrial

Adding lime solution 10% is absolutely necessary to adjust the pH of the working solution. Initially the pH is acidic, having a value of 2.5-4. Immediately after adding the first batch of lime solution 10%, the formation of very small flakes was noticed, whose number increased with achieving optimum pH for total precipitation of chromium salts. Then polyelectrolyte solution of 1-3.5 g/m<sup>3</sup> wastewater is added. Chromium salts precipitate as chromium hydroxide at alkaline pH, around 8.2-8.5. The optimum effect of Praestol agent is determined mainly by the active potential at the surface of suspended particles [5].

Adăugarea soluției de lapte de var 10% este absolut necesară pentru ajustarea pH-ului soluției de lucru. Inițial, pH-ul este acid, având o valoare de 2,5-4. În rezervor, imediat după adăugarea primei cantități de soluție de lapte de var 10%, s-a observat formarea unor flocoane foarte mici, al căror număr s-a intensificat odată cu atingerea pH-ului optim pentru precipitarea totală a sărurilor de crom. Apoi se adaugă și o soluție de polielectrolit de 1-3,5 g/m<sup>3</sup> apă uzată. Sărurile de crom precipită sub formă de hidroxid de crom la un pH bazic, în jurul valorii de 8,2-8,5. Efectul optim al agentului Praestol este determinat în special de potențialul activ la suprafața particulelor din suspensie [5].



Figure 3. Industrial plant (12,000-14,000 litre tank) for treatment of wastewaters from leather tanning

Figura 3. Instalație la nivel industrial (bazin de 12.000-14.000 de litri) de epurare a flotelor reziduale de la tăbăcirea pieilor

This potential depends on both the type of particles and the environmental properties, for instance pH value, electric conductivity, water

Acest potențial depinde atât de felul particulelor, cât și de proprietățile mediului, de exemplu valoarea pH-ului, conductivitatea electrică, duritatea apei. Cel

hardness. The most suitable polyelectrolyte was Praestol 2515, for several reasons, namely:

- the lowest volume of sludge;
- the highest amount of clear water in a determined time;
- supernatant is characterized by the highest degree of clarity;
- the lowest value for  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  content;
- the highest value of effective removal of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

## RESULTS AND DISCUSSIONS

Treatment of wastewater from leather tanning was carried out by means of an innovative technological process of wastewater treatment using polyelectrolytes.

mai potrivit tip de polielectrolit a fost Praestol 2515 din mai multe motive, și anume:

- cel mai mic volum de nămol;
- cea mai mare cantitate de lămpede într-un timp determinat;
- supernatantul este caracterizat de gradul cel mai mare de claritate;
- cea mai mică valoare pentru conținutul de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ;
- cea mai mare valoare a eficienței de îndepărțare a  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

## REZULTATE ȘI DISCUȚII

Depoluarea apelor uzate de la tăbăcire a pieilor s-a făcut printr-un proces tehnologic inovativ de epurare a apelor reziduale de la tăbăcirea pieilor, utilizând polielectroliți.

Table 5: Technological process  
Tabelul 5: Procesul tehnologic

Operation <i>Operațiune</i>	Details <i>Detalii</i>	
- Coarse filtering - <i>Filtrare grosieră</i>	grates and filters <i>grătare și filtre</i>	
- Homogenization - <i>Omogenizare</i>	0.5-1 h	
- Airing - <i>Aerare</i>	$3 - \text{m}^3/\text{h}$ per $\text{m}^3$ tank $3 - \text{m}^3/\text{h}$ pe $\text{m}^3$ bazin	
- Control - <i>Control</i>	pH 3-5.3	
- Dosing - <i>Dozare</i>	$\text{Ca(OH)}_2$ 10%	1500-3000 g/ $\text{m}^3$ wastewater 1500-3000 g/ $\text{m}^3$ apă uzată
- Stirring - <i>Agitare</i>	10-20 min.	
- Control - <i>Control</i>	pH = 8.0-8.5	
- Flocculation - <i>Floculare</i>	Praestol 2515 polyelectrolyte <i>Polielectrolit Praestol 2515</i>	1-3.5 g/ $\text{m}^3$ wastewater $1-3.5 \text{ g}/\text{m}^3$ apă uzată Slow stirring: <i>Agitare lentă:</i> 3-5 min. 3-5 min.
- Secondary decanting (static) - <i>Decantare secundară (statică)</i>	0.5-1.5 h	
- Sludge separation - <i>Separare nămol</i>	Filter press or Nuce <i>Filtru presă sau Nuce</i>	
- Physical-chemical analyses of treated water - <i>Analyze fizico-chimice ale apei tratate</i>		

Physical-chemical analyses have shown that samples of wastewater from leather tanning initially containing 5.2-6.1 g/l Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, result in a Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content ranging between 10 mg/l and 85 mg/l after treatment by means of a system of precipitation with calcium hydroxide-polyelectrolyte.

Analizele fizico-chimice au arătat că în probele de apă uzată de la tăbăcirea pieilor cu un conținut initial de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 5,2-6,1 g/l, după tratare printr-un sistem de precipitare cu hidroxid de calciu - polielectrolit rezultă un conținut de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cuprins între 10 mg/l și 85 mg/l.

Table 6: Physical-chemical characteristics of wastewaters before and after treatment  
Tabelul 6: Caracteristicile fizico-chimice ale apelor uzate inițiale și după tratare

Characteristic <i>Denumirea caracteristicii</i>	Initial wastewaters <i>Ape uzate inițiale</i>		Treated wastewaters <i>Ape tratate</i>		Exhaustion <i>Gradul de epuizare</i>	
Sample name <i>Denumirea probei</i>	PIEL 1	PIEL 2	PIEL 1	PIEL 2	PIEL 1	PIEL 2
Dry matter (total residue), mg/dm <sup>3</sup> <i>Substanță uscată (reziduu total), mg/dm<sup>3</sup></i>	106.200	132.000	20.400	29.000	80.79	78.03
Mineral substances, mg/dm <sup>3</sup> <i>Substanțe minerale, mg/dm<sup>3</sup></i>	69.800	68.800	19.100	27.100	72.64	60.61
Organic substances, mg/dm <sup>3</sup> <i>Substanțe organice, mg/dm<sup>3</sup></i>	36.400	63.200	1.300	1.900	96.43	96.99
Chromium oxide, mg/dm <sup>3</sup> <i>Oxid de crom, mg/dm<sup>3</sup></i>	6.300	4.950	10	85	100	100
Total nitrogen, mg/dm <sup>3</sup> <i>Azot total, mg/dm<sup>3</sup></i>	1.780	1.830	500	600	71.91	67.21
Ammonium nitrate, mg/dm <sup>3</sup> <i>Azot amoniacal, mg/dm<sup>3</sup></i>	1.580	1.710	300	500	81.25	70.76
Protein nitrogen, mg/dm <sup>3</sup> <i>Azot proteic, mg/dm<sup>3</sup></i>	200	120	200	100	-	0.17
Dermal substance, mg/dm <sup>3</sup> <i>Substanță dermică, mg/dm<sup>3</sup></i>	1.124	674	1.124	562	-	0.03
Biochemical oxygen demand, mg/dm <sup>3</sup> <i>Consum biochimic de oxigen, mg/dm<sup>3</sup></i>	-	-	224	64	-	-
pH <i>pH-ul</i>	3.8	3.8	7	7.2	-	-

Chromium-containing sludge can be reused in the leather industry or in other industries (construction, glass, etc.).

Şlamul cu conținut de crom se poate reutiliza în industria pielăriei sau în alte industrii (construcții, sticlă etc.).

From the secondary decanting tank, the final treated water go into municipal sewerage and the chromium-free sludge goes to filter press and then it can be used in agriculture as fertilizer.

Developing the technological scheme for obtaining a sludge suitable for use in agriculture is based on the following processes:

- neutralization and dehydration of sludge;
- sterilization;
- biochemical treatment and
- enrichment of sludge from treatment with elements necessary for plant growth and soil bioremediation (K, P, B, etc.).

The National Research and Development Institute for Pedology, Agrochemistry and Environmental Protection - ICPA has elaborated the physical and chemical characterization sheet of soils treated with sludge from tanneries after applying the sludge in experimental fields (Aldeni) from the drainage basin of Valea Slanicului, county of Buzau.

Tannery sludge in doses equivalent to 1.5 tonnes/hectare and 3 tonnes/hectare was used on the seedbed surface of cambic chernozem soil from Aldeni, Buzau County, in order to improve its structure. The following resulted:

- Improvement of soil structure has also led to improvement in some chemical properties, total nitrogen content increased by 26%, total phosphorus by 24-32%, mobile potassium by 12-14% and boron by 12-37%.
- Improvement of soil structure also influenced some biological indices. The number of bacteria increased by 60% in the experimental version by 1.5 tonnes/hectare, the number of fungi decreased by 38% at the same administration dose. Soil respiration increased by 14% and microbial biomass by 31%, with the administration of 3 tonnes/hectare tannery sludge;
- Improvement of physical, chemical and biological properties of soil is also highlighted in the depth of the soil profile.

In the Phytopharmaceutical Laboratory of the National Institute of Research - Development for Plant Protection the biological testing sheet was elaborated for tests on plant species on soils treated with sludge from tanneries.

The plants selected for monitoring the influence of treated sludge (NTZ) on energy and germination are: sunflower, mustard, red beet, corn, wheat, barley and peas.

Din bazinul de decantare secundar apele epurate finale merg la canalizarea orășenească, iar nămolul fără crom merge la filtrul presă, de unde se poate folosi în agricultură ca îngărsământ.

Elaborarea schemei tehnologice de obținere a unui nămol utilizabil în agricultură se bazează pe următoarele procedee:

- neutralizarea și deshidratarea nămolului;
- sterilizarea;
- tratarea biochimică și
- îmbogățirea nămolului de la epurare cu elemente necesare creșterii plantelor și bioremedierii solului (K, P, B etc.).

Institutul Național de Cercetare - Dezvoltare pentru Pedologie, Agrochimie și Protecția Mediului – ICPA, a elaborat fișa de caracterizare fizică, chimică a solurilor tratate cu nămoluri reziduale din tăbăcării în urma aplicării nămolului de tăbăcărie în câmpuri experimentale (Aldeni) din bazinul hidrografic Valea Slanicului, județul Buzău.

Pe solul cernoziomoid cambic de la Aldeni, județul Buzău, în vederea ameliorării structurii, la suprafața patului germinativ s-a folosit nămol de tăbăcărie în doze echivalente de 1,5 tone/hectar și 3 tone/hectar. S-au obținut:

- Ameliorarea structurii solului a condus și la îmbunătățirea unor însușiri chimice; conținutul în azot total a crescut cu 26%, cel de fosfor total cu 24-32%, potasiul mobil cu 12-14%, iar borul cu 12-37%.
- Ameliorarea structurii a influențat și anumiți indici biologici. Numărul de bacterii a crescut cu 60% la varianta experimentală cu 1,5 tone/hectar, numărul de fungi a scăzut cu 38% la aceeași doză de administrare. Respirația solului a crescut cu 14%, iar biomasa microbiană cu 31%, de asemenea la administrarea de 3 tone/hectar nămol de tăbăcărie;
- Îmbunătățirea proprietăților fizice, chimice și biologice ale solului este evidențiată și în profunzimea profilului de sol.

În Laboratorul de Fitofarmacie din cadrul Institutului Național de Cercetare – Dezvoltare pentru Protecția Plantelor s-a elaborat fișa de experimentare biologică a unor specii de plante pe soluri tratate cu nămoluri reziduale din tăbăcării.

Plantele selectate în vederea urmăririi influenței nămolului tratat (NTZ) asupra energiei și facultății germinative sunt: floarea soarelui, muștar, sfeclă roșie, porumb, grâu, orz și măzăre.

By applying sludge (NTZ in a dose of  $0.25 \text{ kg/m}^2$  and  $1 \text{ kg/m}^2$ ), the aim is to stimulate metabolic processes both during and after seed germination.



Wheat  
*Grâu*

Prin aplicarea nămolului (NTZ în doză de  $0,25\text{kg/m}^2$  și  $1 \text{ kg/m}^2$ ) se urmărește stimularea proceselor metabolice atât în timpul germinării, cât și după germinarea semințelor.



Corn  
*Porumb*

Figure 4. The influence of NTZ on germination of wheat and corn (1, 2 - treated samples and 3 - control)

Figura 4. Influența NTZ asupra facultății germinative la grâu și porumb (1, 2 - probe tratate și 3 - mărtor)

Complex physical and chemical protection treatments of seeds, for the purpose of controlling water penetration in the seeds, correlating this process with temperature and preventing "incubation" and to stimulate plant germination and growth processes, are of practical interest in that they allow early seeding, rapid germination of seeds when necessary physical conditions are met in the soil, mass springing, deep rooting and vigorous plant development, thus making better use of vegetation factors and conditions.

## CONCLUSIONS

In this paper an innovative technology of treating wastewaters from mineral leather tanning was developed in SC PIELOREX SA tannery in Jilava, Ilfov.

Physical-chemical analyses have shown that samples of wastewater from leather tanning initially containing  $5.2\text{-}6.1 \text{ g/l Cr}_2\text{O}_3$ , result in a  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  content ranging between  $10 \text{ mg/l}$  and  $85 \text{ mg/l}$  after treatment by means of a system of precipitation with calcium hydroxide-polyelectrolyte.

The process contributes to both restoring poor and degraded soils to agriculture, and to reducing environmental pollution by exploiting sludge which is currently landfilled.

Tratamentele de protecție complexă, fizică și chimică a semințelor, în scopul reglării pătrunderii apei în semințe, a corelării acestui proces cu temperatura și prevenirea „clocirii” și de stimulare a proceselor din germinare și creșterii plantei sunt de interes practic prin aceea că permit însămânțarea timpurie, germinarea rapidă a semințelor atunci când în sol se întunesc condițiile fizice necesare, răsărirea în masă, înrădăcinare profundă și dezvoltarea viguroasă a plantelor care astfel valorifică mai bine factorii și condițiile de vegetație.

## CONCLUZII

În cadrul acestei lucrări s-a stabilit procesul tehnologic inovativ de epurare a apelor reziduale de la tăbăcirea pieilor din tăbăcăria SC PIELOREX SA Jilava Ilfov.

Analizele fizico-chimice au arătat că în probele de apă uzată de la tăbăcirea pieilor cu un conținut inițial de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  de  $5,2\text{-}6,1 \text{ g/l}$ , după tratare printr-un sistem de precipitare cu hidroxid de calciu - polielectrolit rezultă un conținut de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  cuprins între  $10 \text{ mg/l}$  și  $85 \text{ mg/l}$ .

Procedeul contribuie atât la redarea în agricultură a unor soluri sărace și degradate, cât și la reducerea poluării mediului prin valorificarea nămolurilor care în prezent se elimină la gropile de gunoi.

In addition to favorable environmental impact, the innovative technologies developed will have an effect on rationalizing water, energy and raw material resource consumption, helping businesses to meet the prerequisites for the implementation of environmental management system.

Seeds of sunflower, beet, corn, wheat and peas had a very good germination in a dose of  $1 \text{ kg/m}^2$  soil, higher than in the dose of  $0.25 \text{ kg/m}^2$  soil, but in both doses, NTZ had a positive influence on seed germination compared with the untreated variant.

In terms of experimentation carried out, it can be said that incorporating quantities of tannery sludge in the soil had direct beneficial effects on water permeability, and saturated hydraulic conductivity values were generally high.

#### Acknowledgements

The paper was elaborated within the project "PNCDI II - Capacities Module III Bilateral Cooperation, KEY TECHNOLOGIES FOR LEATHER CLEANER PRODUCTION / ECO- KEY-TECH", financing contract: 504 CB / 2011. The project website is hosted on the INCOTP - ICPI website, <http://www.icpi.ro/>.

În afara impactului ecologic favorabil, tehnologiile inovative elaborate vor avea efect și asupra rationalizării consumurilor de apă, energie și resurse de materii prime, contribuind în cadrul agenților economici la realizarea premiselor de aplicare a sistemului de management al mediului.

Semintele de floarea soarelui, sfeclă, porumb, grâu și măzăre au prezentat o germinație foarte bună la doza de  $1 \text{ kg/m}^2$  sol, mai mare decât la doza de  $0.25 \text{ kg/m}^2$  sol, dar la ambele doze NTZ a avut o influență pozitivă asupra germinării semințelor comparativ cu varianta nefertilizată.

În condițiile de experimentare realizate, se poate spune că încorporarea în sol a unor cantități de namol de tabacarie a avut efecte directe benefice asupra permeabilității la apă, valorile conductivității hidraulice saturate au fost în general foarte mari.

#### Mulțumiri

Lucrare realizată în cadrul proiectului „PNCDI II - Capacități Modul III Cooperări Bilaterale, CERCETĂRI PRIVIND PROCESELE CHEIE ALE TEHNOLOGIILOR CURATE DE PRELUCRARE A PIEILOR / ECO-KEY-TECH”, Contract de finanțare: 504 CB / 2011. Pagina web a proiectului este găzduită pe site-ul INCOTP - ICPI, <http://www.icpi.ro/>.

## REFERENCES

1. Aloy, M., Folachier, A., Vullierment B., Tannerie et pollution, Centre Technique du Cuir, Lyon, **1993**.
2. Zainescu, G. et al., "The Recovery and Reutilization of the Sludge from the Tanneries Wastewaters", *ECSM'08 European Conference on Sludge Management*, Liege, Belgium, **2008**.
3. Zainescu, G. et al., "Remediation of Soils Using Sludge from Tannery Wastewaters", *The 19th National Conference for Soil Science*, Iasi, Romania, **2009**.
4. Niculescu, M.D., Sedliacik, J., Gaidau, C., Jurkovic, P., Matyasovsky, J., Complementary Methods for Recovery and Valorisation of Proteins from Chrome Leather Wastes, *Revista de Pielarie Incaltaminte (Leather and Footwear Journal)*, **2012**, 12, 2, 85-100.
5. Zainescu, G., Albu, E., Acsinte, D., "Process of Treatment and Enhancing Sludge from Tanneries", Patent Application A00991/**2009**.