

Mgr inż. Kamila KOZIEŁ  
 Mgr inż. Dorota JANISZEWSKA  
 Morski Instytut Rybacki – Państwowy Instytut Badawczy w Gdyni  
 Zakład Technologii i Mechanizacji Przetwórstwa

## MOŻLIWOŚCI WSTĘPNEGO OCZYSZCZANIA ZUŻYTYCH WÓD TECHNOLOGICZNYCH PO HYDRAULICZNYM WYŁADUNKU RYB PELAGICZNYCH Z KUTRÓW RYBACKICH<sup>®</sup>

The possibility of technological waste water treatment hydraulic unloading  
 pelagic fish from the fishing boats<sup>®</sup>

**Słowa kluczowe:** rybołówstwo, wody technologiczne, oczyszczanie ścieków.

*Celem artykułu jest prezentacja przeprowadzonych badań dotyczących analizy możliwości do wykorzystania metod wstępnego oczyszczania zużytych wód technologicznych po hydraulicznym wyładunku ryb pelagicznych z kutrów rybackich. Przeprowadzono próby oczyszczania zużytych wód technologicznych pochodzących z kutrów wyposażonych w system chłodzenia RSW. Metodę oczyszczania opracowano na bazie jednostkowych operacji technologicznych stosowanych przy oczyszczaniu ścieków komunalnych i przemysłowych. Oddzielono części stałe i zawiesiny na filtrach oraz wirówkach, dokonano korekty odczynu pH oraz przeprowadzono koagulację zanieczyszczeń z użyciem koagulantów i flokulantów.*

**Key words:** fishing, technological waste water, water treatment.

*Attempts of technological waste water treatment purification from fishing boats, after storing the pelagic fish were carried out in the laboratory, for small samples of the raw material. Therefore, it should be noted, that the port conditions, the effectiveness of the developed methods and degree of reduction of pollutant indicators will depend on many factors, including the quality of waste water technology, performance and the type of installation used and the concentration of the chemicals used.*

### WSTĘP

W wyniku przechowywania w zbiornikach ryb pelagicznych (szproty, śledzie), bezpośrednio po ich złowieniu, powstają duże ilości zużytych wód technologicznych. Jest to problem występujący na kutrach posiadających, między innymi, układ chłodzenia RSW. RSW (ang. Refrigerated Sea Water System) jest technologią przechowywania i transportu ryb, w schłodzonej wodzie morskiej, na statkach rybackich. System ten działa następująco – kuter pobiera wodę morską poprzez układ chłodniczy, następnie zostaje ona schłodzona do temp. około  $-1\text{ }^{\circ}\text{C}$  i skierowana do specjalnie izolowanych zbiorników z rybą, aby obniżyć jej temperaturę w maksymalnie krótkim czasie [1].

Do najczęściej występujących składników ścieków powstających na kutrach rybackich, których zawartość podlega prawnym ograniczeniom należą: białka, tłuszcze, azot, fosfor i chlor. W zależności od poziomu zanieczyszczeń oraz jakości ścieków proces oczyszczania powinien być dopasowany tak, aby przy minimalnym nakładzie kosztów uzyskiwać najwyższy możliwy stopień oczyszczenia.

Znajomość parametrów jakościowych ścieków powsta-

łych podczas magazynowania świeżo złowionego surowca rybnego, pozwoliła na oszacowanie koniecznego do zmniejszenia stopnia zanieczyszczenia, przy którym odprowadzenie podczyszczonych zużytych wód technologicznych do naturalnego zbiornika wodnego nie spowoduje znacznego, zagrażającego środowisku wodnemu, pogorszenia klasy wody.

### MATERIAŁ I METODY BADAŃ

Materiałem do badań były próbki zużytej wody technologicznej po hydraulicznym wyładunku szprotów bałtyckich w portach: Kołobrzeg (wariant I, II) oraz Władysławowo (wariant III). Dla każdego wariantu wykonano 2 powtórzenia. Materiał do badań pobierany był w 2014 roku, w miesiącach od stycznia do listopada.

W celu określenia efektywności wybranych metod oczyszczania zużytych wód technologicznych oznaczono zawartości określonych wskaźników fizykochemicznych:

- BZT<sub>5</sub> – metodą rozcieńczeń [3, 4];
- ChZT – metodą spektrofotometryczną [2];
- Zawiesina ogólna – metodą wagową [6];

- Substancje ekstrahujące się eterem etylowym [9];
- Azot ogólny metodą miareczkową po mineralizacji [5];
- Jony chlorkowe metodą miareczkową [7];
- Wartość pH metodą potencjometryczną [8].

Charakterystyka zastosowanych substancji chemicznych:

- KEMIRA PIX-113 – wodny roztwór siarczanu żelaza (III)  $Fe_2(SO_4)_3$ ; pH <1; postać: ciemno-brązowy roztwór; zastosowanie: oczyszczanie ścieków komunalnych i przemysłowych; strącanie fosforu i usuwanie siarkowodoru ze ścieków; wspomaganie zagęszczania osadów;
- KORONA FLOPAM™ – postać: emulsja, zastosowanie: wspomaganie procesów sedymentacji, zagęszczanie; filtracja i flotacja wody.

W ramach przeprowadzonych prac wykonano trzy warianty prób wstępnego oczyszczania zużytych wód technologicznych.

#### Wariant I – koagulacja cieplna

Przebieg procesu:

- ogrzewanie próby do temperatury 80°C w łaźni wodnej: efektem tego procesu była degradacja białek miofibrylarnych, wytrąconych w postaci kłaczkowatego osadu z drobinami tłuszczu na powierzchni klarownego roztworu;
- sedymentacja próby (2 godz.): powstawał osad białkowo-tłuszczowy zgromadzony na dnie roztworu;
- filtracja wytrąconego osadu: następowało dokładne oddzielenie osadu pokoagulacyjnego od fazy wodnej;
- wirowanie (uzyskanie dwóch frakcji: osad ściekowy, podczyszczona woda technologiczna).

#### Wariant II – koagulacja chemiczna

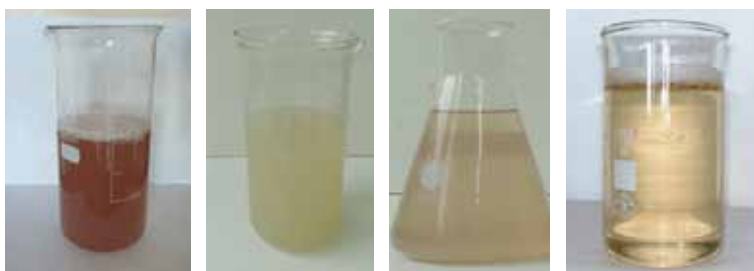
Przebieg procesu:

- zastosowanie koagulantu PIX 113 - 0,6 ml/1000 ml. Koagulant dozowano podczas mieszania w celu równomiernego rozprowadzenia stosowanego dodatku;
- mieszanie próby (10 minut);
- sedymentacja próby (2 godz.): osad białkowo-tłuszczowy zgromadzony na dnie roztworu;
- filtracja wytrąconego osadu: dokładne oddzielenie osadu pokoagulacyjnego od fazy wodnej;
- wirowanie (uzyskanie dwóch frakcji: osad ściekowy, podczyszczona woda technologiczna).

#### Wariant III – koagulacja chemiczna, flokulacja chemiczna, neutralizacja

Przebieg procesu:

- koagulacja chemiczna (koagulant: PIX-113 w ilości 0,6 ml/1000 ml) – mieszanie próby (10 minut);
- flokulacja (flokulant: FLOPAM™ 0,1% w ilości 1,2 ml/1000 ml) – mieszanie próby (10 minut);



Próba surowa  
Sample of the  
raw material

Wariant I  
Variant I

Wariant II  
Variant II

Wariant III  
Variant III

**Rys. 1. Różnice efektywności oczyszczania zużytych wód technologicznych przedstawionymi wariantami 1-3 w stosunku do próby surowej.**

**Fig.1. Differences in the efficiency of purification of waste water technology embodiments set 1-3 as compared to the sample of the raw material.**

Źródło: Badania własne

Source: The own study

- neutralizacja odczynu kwaśnego w roztworze (30% NaOH);
- sedymentacja próbki (2 godz.): osad białkowo-tłuszczowy zgromadzony na dnie roztworu;
- filtracja wytrąconego osadu: dokładne oddzielenie osadu pokoagulacyjnego od fazy wodnej;
- wirowanie (uzyskanie dwóch frakcji: osad ściekowy, oczyszczona woda technologiczna).

## OMÓWIENIE WYNIKÓW

**Tabela 1. Średnie zawartości (n=2) wskaźników fizykochemicznych w oczyszczonej próbce zużytych wód technologicznych**

**Table 1. Average values (n=2) of physico-chemical indicators used in samples of treatment technological waste water**

Wskaźnik zanieczyszczeń	Jednostka miary	Zawartość zanieczyszczeń	Redukcja zanieczyszczeń (%)
BZT <sub>5</sub>	mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>	2081	↓ 49,8
ChZT	mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>	3 490 ± 53	↓ 25,3
Zawiesina ogólna	mg/dm <sup>3</sup>	5,4 ± 0,7	↓ 96,8
Azot ogólny	mg N/dm <sup>3</sup>	495,5 ± 2,9	↓ 13,3
Ekstrakt eterowy	mg/dm <sup>3</sup>	51,4 ± 0,4	↓ 80,1
Jony chlorkowe	mg Cl/dm <sup>3</sup>	3 529 ± 32	↓ 10,3

Źródło: Badania własne

Source: The own study

Przeprowadzone wstępne badania oczyszczania zużytych wód technologicznych po hydraulicznym wyładunku ryb pelagicznych z kutrów rybackich zaopatrzonych w układ chłodzenia RSW wykazały, że najefektywniejszym wariantem usuwania zanieczyszczeń jest stosowanie zarówno koagulacji jak i flokulacji chemicznej, połączonych z neutralizacją odczynu pH (wariant III). Omówiony powyżej proces oczyszczania spowodował uzyskanie najwyższego spośród

Tabela 2. Zawartość zanieczyszczeń (n=2) w próbie zużytych wód technologicznych po 7 dniach przechowywania

Table 2. The content of pollutant (n=2) in technological waste water samples after seven days of storage

Wskaźnik zanieczyszczenia	Jednostka	Próba 1		Próba 2	
		1 dzień	7 dni	1 dzień	7 dni
Odczyn pH	-	6,76±0,02	↓ 6,64 ± 0,03	7,02 ± 0,01	↓ 6,56 ± 0,03
BZT <sub>5</sub>	mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>	503	-	589	-
ChZT	mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>	1 084±71	↓ 842 ± 11	1 338 ± 89	↓ 860
Zawiesina ogólna	mg/dm <sup>3</sup>	230±20	↓ 191 ± 4	229 ± 1	↓ 163 ± 3
Azot ogólny	mg N/dm <sup>3</sup>	99,4±0,3	↓ 83,5 ± 6,3	114,3 ± 2,9	↓ 103,2 ± 0,7
Ekstrakt eterowy	mg/dm <sup>3</sup>	47±4	↓ 43 ± 1	48 ± 2	↓ 41 ± 1
Jony chlorkowe	mg Cl/dm <sup>3</sup>	3 171±65	↑ 3 352 ± 32	3 343 ± 17	↑ 4 342 ± 16

**Źródło:** Badania własne

**Source:** The own study

przeprowadzonych trzech prób stopnia jakości sensorycznej oraz usunięcia zanieczyszczeń. Na rys. 1 przedstawiono różnice efektywności oczyszczania zużytych wód technologicznych przeprowadzonych za pomocą trzech przedstawionych wariantów w stosunku do próby wyjściowej. Tabela 1 przedstawia średnie zawartości wskaźników fizykochemicznych w oczyszczonej próbce zużytych wód technologicznych (wariant III).

### **Wpływ czasu przechowywania surowych, zużytych wód technologicznych na zawartość w nich zanieczyszczeń**

W celu określenia wpływu czasu przechowywania na zawartość zanieczyszczeń w surowych zużytych wodach technologicznych, próbę pochodzącą z portu we Władysławowie przechowywano przez okres 7 dni w warunkach chłodniczych, w temperaturze ok. 4°C. Po tym czasie dokonano analizy wybranych wskaźników zanieczyszczeń. Uzyskane wyniki badań przedstawiono w tabeli 2.

Z danych zawartych w tabeli wynika, że czas przechowywania surowych, zużytych wód technologicznych w warunkach chłodniczych, nie wpłynął istotnie na zawartość w nich substancji zanieczyszczających. Stopień zawartości badanych wskaźników zanieczyszczeń uległ nieznacznemu obniżeniu. Nastąpił jedynie wzrost stężenia jonów chlorkowych w próbce 1 o 5,7%, natomiast w próbce 2 o 29,9%. W przypadku wskaźnika ChZT, jego zawartość zmniejszyła się z 1084÷1338 mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup> do 842÷860 mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>, co spowodowane było absorpcją zanieczyszczeń organicznych przez cząstki stałe znajdujące się w zawieszynie ogólnej.

Pomimo stosunkowo niewielkich zmian w zawartości wskaźników fizykochemicznych, przechowywanie zużytych wód technologicznych nie jest wskazane, m.in. ze względu na intensywnie zachodzące w nich procesy mikrobiologicznego rozkładu.

### **Oddzielanie części stałych i zawiesin na filtrach lub wirówkach**

Przeprowadzone badania wykazały, że proces koagulacji chemicznej nie jest wystarczający do całkowitego usunięcia frakcji stałych zanieczyszczających zużyte wody technologiczne. Dlatego w przeprowadzonych wstępnych badaniach oczyszczania zużytych wód technologicznych, w celu

dokładniejszego oczyszczenia fazy ciekłej zastosowano filtrację próżniową oraz wirowanie.

Filtrację przeprowadzono przy użyciu sączków Munktell 389. Wirowanie wykonano na wirówce laboratoryjnej w temperaturze 15 °C, przy 5000 obrotów/min., w czasie 15 minut.

W wyniku przeprowadzonej filtracji oraz wirowania, w przypadku wszystkich wariantów oczyszczania zużytych wód technologicznych, tworzył się zbity, kłaczkowaty osad. Jego oddzielenie wpłynęło wyraźnie na zmniejszenie ilości zanieczyszczeń w całej objętości roztworu.

Na podstawie przeprowadzonych prób można stwierdzić, że zastosowanie jedynie metody filtracji próżniowej w celu oddzielania fazy stałej od ciekłej, osadzonej w procesie sedymentacji, jest niewystarczające. Z tego względu najkorzystniejszym rozwiązaniem oddzielenia zanieczyszczeń (osadu czynnego) od fazy płynnej jest jego usuwanie mechaniczne na wirówkach.

### **Wpływ odczynu pH na przebieg procesu oczyszczania chemicznego**

Według rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 18 listopada 2014 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego [Dz. U. z 2014 r. poz. 1800], ścieki wprowadzane do środowiska naturalnego lub kanalizacji powinny charakteryzować się wartością pH w zakresie od 6,5 do 9 [10].

Surowe, zużyte wody technologiczne po hydraulicznym wyładunku ryb w portach w większości spełniają te kryteria. Średnia wartość pH badanych prób wynosiła 6,85. W procesie podczyszczania, po dodaniu koagulantu, wartość pH zużytej wody technologicznej zmieniła się z odczynu obojętnego do kwaśnego.

W przeprowadzonych próbach, najniższe pH roztworu po dodaniu koagulantu wyniosło 3,2. Np. dodatek 0,6 ml/dm<sup>3</sup> koagulantu PIX-u powodował spadek wartości pH z 6,5 do 5,0. W celu zneutralizowania kwaśnego odczynu pH stosowany był dodatek 0,6 ml/dm<sup>3</sup> 30% NaOH, w wyniku czego następował wzrost wartości pH z 5,0 do 8,0. Badania wykazały, że neutralizacja wartości pH prób do wartości 8 spowodowała wzrost efektywności i szybkości przebiegu koagulacji oraz flokulacji w procesie oczyszczania zużytych wód technologicznych po hydraulicznym wyładunku ryb.

## PODSUMOWANIE

Wstępne próby oczyszczania zużytych wód technologicznych pochodzących z kutrów rybackich po przechowywaniu ryb pelagicznych, były przeprowadzone w warunkach laboratoryjnych na małych próbach surowca. Należy zauważyć, że w warunkach portowych, efektywność opracowanej metody oraz stopień redukcji wskaźników zanieczyszczeń będą zależały od wielu czynników, w tym od stanu wyjściowego (jakości) zużytych wód technologicznych, wydajności stosowanych instalacji oraz rodzaju i stężenia użytych substancji chemicznych.

## LITERATURA

- [1] **GROENWALD R. 2013.** „RSW – nowa jakość w polskim rybołówstwie, ale czy to warto?”. *Wiadomości Rybackie* 9-10 (195): 6-7.
- [2] Instrukcja metody spektrofotometrycznej HACH 8000.
- [3] **PN-EN 1899-1:2002.** Jakość wody. Oznaczanie biochemicznego zapotrzebowania tlenu po n dniach (BZTn). Część 1: Metoda rozcieńczania i szczepienia z dodatkiem allilotiomicznika.
- [4] **PN-EN 1899-2:2002.** Jakość wody. Oznaczanie biochemicznego zapotrzebowania tlenu po n dniach (BZTn). Część 2: Metoda do próbek nierozcieńczonych.
- [5] **PN-EN 25663:2001.** Jakość wody. Oznaczanie azotu Kjeldahla. Metoda po mineralizacji z selenem.
- [6] **PN-EN 872:2007.** Jakość wody. Oznaczanie zawiesin. Metoda z zastosowaniem filtracji przez sączi z włókna szklanego.
- [7] **PN-ISO 9297:1994.** Jakość wody. Oznaczanie chlorków. Metoda miareczkowania azotanem srebra w obecności chromianu jako wskaźnika (metoda Mohra).
- [8] Procedura Badawcza Zakładu Chemii Żywności i Środowiska MIR-PIB. 2007. Oznaczanie pH metodą potencjometryczną.
- [9] Procedura Badawcza Zakładu Chemii Żywności i Środowiska MIR-PIB. 2008. Oznaczanie zawartości substancji ekstrahujących się eterem etylowym lub naftowym.
- [10] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 18 listopada 2014 roku. [Dz. U. z 2014 r. poz. 1800].