

Mgr inż. Kazimierz KOŁODZIEJ
Morski Instytut Rybacki w Gdyni
Prof. dr inż. Daniel DUTKIEWICZ
Politechnika Koszalińska

MOŻLIWOŚĆ REGENERACJI ZUŻYTYCH SOLANEK Z WYKORZYSTANIEM ULTRAFILTRACJI®

W artykule przedstawiono możliwości redukcji zawartości chlorków w ściekach przemysłu rybnego, poprzez regenerację zużytych solanek z wykorzystaniem ultrafiltracji. Przedstawiono wyniki badań mikrobiologicznych potwierdzających skuteczność opisaną metody oczyszczania solanek.

WPROWADZENIE

Przemysł rybny, podobnie jak większość innych branż przemysłu spożywczego, charakteryzuje się dużym zużyciem wody do celów technologicznych i sanitarnych oraz znacznymi ilościami odprowadzanych ścieków. Odprowadzane z zakładu ścieki muszą spełniać określone, stawiane przez odbiorcę wymagania, np. przez użytkownika kanalizacji oraz oczyszczalnię ścieków, do której one trafiają. Wynika to, między innymi z rozporządzenia Ministra Budownictwa z dnia 14 lipca 2006 r. „w sprawie sposobu realizacji obowiązku dostawców ścieków przemysłowych oraz warunków wprowadzania ścieków do urządzeń kanalizacyjnych...” (Dz. U. Nr 136, poz. 964). W tabeli 1 podano przykładowe wymagania (wynikające między innymi z powyższego rozporządzenia), jakie muszą spełniać ścieki odprowadzane do kanalizacji miejskiej.

Tabela 1. Dopuszczalne niektóre wskaźniki zanieczyszczeń ścieków [mg/dm³]

Wskaźnik zanieczyszczeń	Wymagania dla kanalizacji miejskiej
BZT ₅	750*
CHZT	1500*
Chlorki	1000
Zawiesina ogólna	600*
Ekstrakt eterowy	100

*dopuszczalne obciążenie oczyszczalni.

Źródło: Rozporządzenie Ministra Budownictwa z dnia 14 lipca 2006 r. [3].

Ścieki przemysłu rybnego zawierają duże ilości stałych części ryb, substancji tłuszczowych, białek rozpuszczalnych, niebiałkowych związków amonowych, soli mineralnych – głównie NaCl oraz kwasu octowego, itp. Ilości odprowadzanych ścieków z przemysłu rybnego, w przeliczeniu na 1 Mg gotowego wyrobu są bardzo zróżnicowane, w zależności od rodzaju produkowanych wyrobów i mogą wynosić od 4 do ponad 70 m³. Wg danych udostępnionych przez Zakład Chemii Żywności i Środowiska Morskiego Instytutu Rybackiego

w Gdyni średnie zużycie wody na 1 Mg wyrobu gotowego poszczególnych rodzajów produktów rybnych przedstawia się następująco:

– konserwy rybne	ok. 60 m ³ ;
– marynaty rybne	ok. 20 m ³ ;
– ryby wędzone	ok. 25 m ³ ;
– ryby solone	ok. 25 m ³ ;
– filety rybne	ok. 12 m ³ .

Celem artykułu jest prezentacja możliwości redukcji zawartości chlorków w ściekach przemysłu rybnego, poprzez regenerację zużytych solanek za pomocą urządzeń ultrafiltracyjnych.

PRZYKŁADOWE WSKAŹNIKI ZANIECZYSZCZEŃ W ZUŻYTEJ SOLANCE W PRZEMYSŁE RYBNYM

We wszystkich procesach technologicznych otrzymywania wymienionych produktów, z wyjątkiem produkcji filetów rybnych, prowadzone są operacje solankowania ryb. Zużyte solanki charakteryzują się dużym ładunkiem zanieczyszczeń. W praktyce wszystkie wskaźniki zanieczyszczeń są wielokrotnie przekraczane w stosunku do obowiązujących wymagań. Przykładowe wskaźniki zanieczyszczeń zużytej solanki powstającej w procesie produkcji konserw rybnych przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Przykładowe wskaźniki zanieczyszczeń zużytej solanki pochodzącej z procesu produkcji konserw rybnych

Wskaźnik zanieczyszczeń	Zużyta solanka [mg/dm ³]
BZT ₅	17531
CHZT	32052
Chlorki	182645
Zawiesina ogólna	14825
Sucha pozostałość	302203

W procesie oczyszczania ścieków przemysłowych największy problem stanowią substancje rozpuszczalne, a przede

wszystkim chlorki (NaCl). Uważa się, że nie ma technicznych i technologicznych rozwiązań, uzasadnionych ekonomicznie, pozwalających na usuwanie ze zużytych solanek (ścieków) chlorków. Usuwanie ze zużytych solanek chlorków metodami stosowanymi do czystych roztworów soli np.: wytrącanie, osmoza, odparowanie itp. jest bardzo uciążliwe i nie jest ekonomicznie uzasadnione. Dlatego szukano rozwiązań umożliwiających regenerację solanek i wielokrotne ich wykorzystywanie w procesach technologicznych.

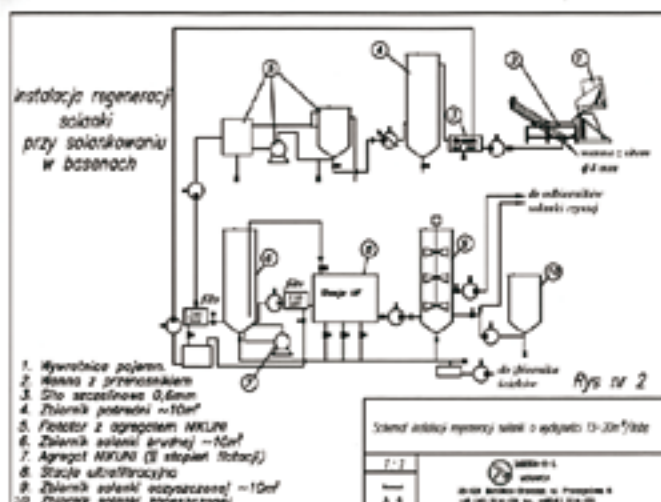
W ostatnich dwóch dekadach na świecie i w Polsce podejmowane są próby wykorzystywania technik filtracji membranowej do oczyszczania i regeneracji roztworów technologicznych w różnych gałęziach przemysłu spożywczego [1, 2].

W dostępnej literaturze brak jest jednak wystarczających szczegółowych danych o warunkach i efektywności stosowania tej metody regeneracji solanek, które zachęcałyby zakłady przetwórstwa rybnego w Polsce do jej szerszego wdrażania.

INSTALACJA DO REGENERACJI SOLANEK

Przedstawione w artykule badania regeneracji solanki przeprowadzono na wykorzystującej ultrafiltrację instalacji produkcji firmy LAMBDA-H-L Sp. z o.o., zainstalowanej w 2008 r. w produkującej konserwy firmie POLINORD Sp. z o.o.

W pierwszym roku eksploatacji okazało się, że ultrafiltracja bardzo skutecznie oczyszcza użytą solankę do wymaganego poziomu czystości, w tym mikrobiologicznej, ale zasadniczym problemem eksploatacyjnym była duża częstotliwość wyłączeń instalacji wynikającej z konieczności częstego zwrotnego czyszczenia – płukania filtrów kapilarnych w stacji ultrafiltracyjnej. Przyczyną tego, oprócz bardzo wysokiej zawartości rozpuszczonej soli, była znaczna zawartość fragmentów tkanki rybnej i zawiesin białko-tłuszczowych w solance (w tabeli 2 - wartości zawiesiny ogólnej i suchej pozostałości) oraz innych zanieczyszczeń powodujących szybkie zatykanie filtrów kapilarnych. Dlatego też pierwotną instalację ultrafiltracji doposażono w urządzenia do wstępnego usuwania zanieczyszczeń, a mianowicie w sito stacjonarne, obrotowe sito szeliniowe i flotator do usuwania zawiesin białkowo-tłuszczowych. Schemat funkcjonalny zmodyfikowanej instalacji pokazany jest na rys. 1.



Rys. 1. Schemat instalacji do regeneracji solanki.

Wstępnie podczyszczona we flotatorze solanka w celu dokładnego oczyszczenia, podawana jest do stacji ultrafiltracji (rys. 2).



Rys. 2. Stacja ultrafiltracji.

Moduły ultrafiltracyjne oddzielają od solanki pozostałości białek, tłuszczu oraz bakterie. Roboczą częścią modułów ultrafiltracyjnych są filtry kapilarne, w których zachodzi poprzeczna filtracja dynamiczna (cross flow) z zastosowaniem płukania zwrotnego. Ich zastosowanie oraz sposób prowadzenia filtracji dają następujące korzyści:

- do mycia filtrów wystarcza woda zmięczona (taka jak do kotłów); nie ma potrzeby stosowania dodatkowej instalacji z odwróconą osmozą do wody przeznaczonej do mycia filtrów,
- płukanie zwrotne zmniejsza częstotliwość mycia chemicznego filtrów kapilarnych.

Czysta krystalicznie solanka, o stężeniu jak na wejściu do stacji ultrafiltracji, kierowana jest do zbiornika solanki oczyszczonej, gdzie uzupełnia się jej stężenie do technologicznie wymaganego poziomu. Zregenerowana solanka o założonym, automatycznie regulowanym stężeniu podawana jest do urządzeń, w których prowadzone jest solankowanie ryb. Automatycznie przebiega również mycie stacji ultrafiltracji. Do obsługi instalacji angażowany jest przeszkolony pracownik przez 1-2 godziny/zmianę.

Przepustowość instalacji wynosi ok. 15 m³/dobę solanki, a jej zastosowanie zmniejsza zużycie nowej solanki o 70-80 %.

WYNIKI BADAŃ MIKROBIOLOGICZNYCH

Zużyte solanki po zakończeniu procesu ich oczyszczania na instalacji wyposażonej w stację ultrafiltracji oraz po skorygowaniu stężenia soli do technologicznie wymaganego poziomu są ponownie wykorzystywane w procesie produkcyjnym. Przy produkcji żywności, ze względu na konieczność zapewnienia wymaganej jej jakości zdrowotnej, ważne jest zachowanie mikrobiologicznej czystości procesu. Dlatego też przy ocenie skuteczności regeneracji użytej solanki w zastosowanej instalacji jednym z najważniejszych

kryteriów są wyniki badań mikrobiologicznych. Badania bakteriologiczne oczyszczonej solanki wykonało niezależne laboratorium. Przykładowe wyniki tych badań pochodzące z raportów udostępnionych przez firmy LAMBDA-H-L i POLINORD, przedstawione są w tabeli 3.

Tabela 3. Wyniki badań mikrobiologicznych

	Rodzaj solanki	
	Zużyta solanka przed ultrafiltracją	Oczyszczona solanka po ultrafiltracji
Ogólna liczba bakterii	1900 bakterii/dm ³	nie stwierdzono
Zawartość grzybów i pleśni	4200 zarodników /dm ³	nie stwierdzono
Staphylococcus Spp.*	< 17000 bakterii/ dm ³	nie stwierdzono
Pseudomonas Spp.*	< 5000 bakterii/ dm ³	nie stwierdzono
Escherichia Spp.	nie stwierdzono	nie stwierdzono
Salmonella Spp.	nie stwierdzono	nie stwierdzono
Enterobacteriaceae Spp.	nie stwierdzono	nie stwierdzono
Clostridium Spp.	nie stwierdzono	nie stwierdzono

* Po inkubacji w medium namnażającym.

Przytoczone wyniki badań mikrobiologicznych potwierdzają bardzo dobrą skuteczność instalacji regenerującej (oczyszczającej) solanki po procesie technologicznym. Również dokonana przez autorów bezpośrednia ocena organoleptyczna solanek na poszczególnych etapach obróbki w instalacji (zużyta solanka na wejściu do instalacji, podczyszczona solanka na wyjściu z flotatora, solanka po ultrafiltracji i przejściu przez całą instalację) wskazywała na wysoką efektywność działania instalacji. Po regeneracji uzyskuje się czystą, klarowną solankę bez obcych zapachów.

PODSUMOWANIE

1. Redukcja o 70-80% zużycia solanek dzięki ich regeneracji i wielokrotnemu wykorzystywaniu w procesach technologicznych ma istotny wpływ na ilość i ładunek zanieczyszczeń (głównie chlorków) w odprowadzanych ściekach przemysłowych i wynikające z tego niższe opłaty za ścieki i przekraczanie wskaźników zanieczyszczeń w ściekach.

2. Uzyskuje się redukcję kosztów produkcji z tytułu ograniczenia zakupu, transportu i magazynowania nowych solanek.

3. Przedstawiona instalacja, ze względu na skuteczność, efektywność działania, automatyczne sterowanie oraz prostotę okresowej (1-2 godziny na zmianie) obsługi, zasługuje na rekomendację dla zakładów przemysłu spożywczego używających znaczne ilości solanek w procesach produkcyjnych.

LITERATURA

- [1] **KUCA M., SZANIAWSKA D. 2009.** *Ultrafiltracja odpadowej solanki z przetwórstwa ryb.* Inżynieria i Aparatura Chemiczna, nr 5, s. 60-61.
- [2] **MAWSON A.J. 1997.** *Regeneration of clearing and processing solutions using membrane Technologies.* Trends in Food Science and Technology, Vol. 8, pp. 7-13.

POSSIBILITY OF USED BRINES REGENERATION BY WAY OF ULTRAFILTRATION

SUMMARY

The paper presents possibility of reduction of chlorides in liquid fish processing wastes by way of ultrafiltration. The results of microbiological tests of ultrafiltration effectiveness are presented.

Podziękowanie

Autorzy dziękują producentowi instalacji firmie LAMBDA-H-L oraz użytkownikowi instalacji firmie POLINORD S.A. za umożliwienie zapoznania się z instalacją podczas jej przemysłowej eksploatacji, udostępnienie danych, przekazane informacje i opinie oraz wyrażenie zgody na przytoczenie nazw firm w niniejszej publikacji.