

MATEUSZ KUCA
DANIELA SZANIAWSKA

Zakład Sozologii Wód, Wydział Nauk o Żywności i Rybactwa, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny, Szczecin

Ultrafiltracja odpadowej solanki z przetwórstwa ryb

Wprowadzenie

Przetwórstwo ryb charakteryzuje się dużym zużyciem wody. Ponad 90% wody wykorzystanej w procesie technologicznym odprowadzane jest z zakładu w postaci ścieków, z czego około 40% to odpadowe solanki i marynaty [1, 2]. Optymalnym rozwiązaniem, zarówno ze względów środowiskowych jak i ekonomicznych, jest zamknięcie obiegu solanki poprzez jej uzdatnienie w sposób umożliwiający zawrót do procesu technologicznego. Ciśnieniowe procesy membranowe i membrany nieorganiczne bardzo dobrze nadają się do tego celu. Wcześniejsze badania z roztworami modelowymi i przemysłowymi solanki wykazały skuteczność usuwania głównych zanieczyszczeń [3, 4].

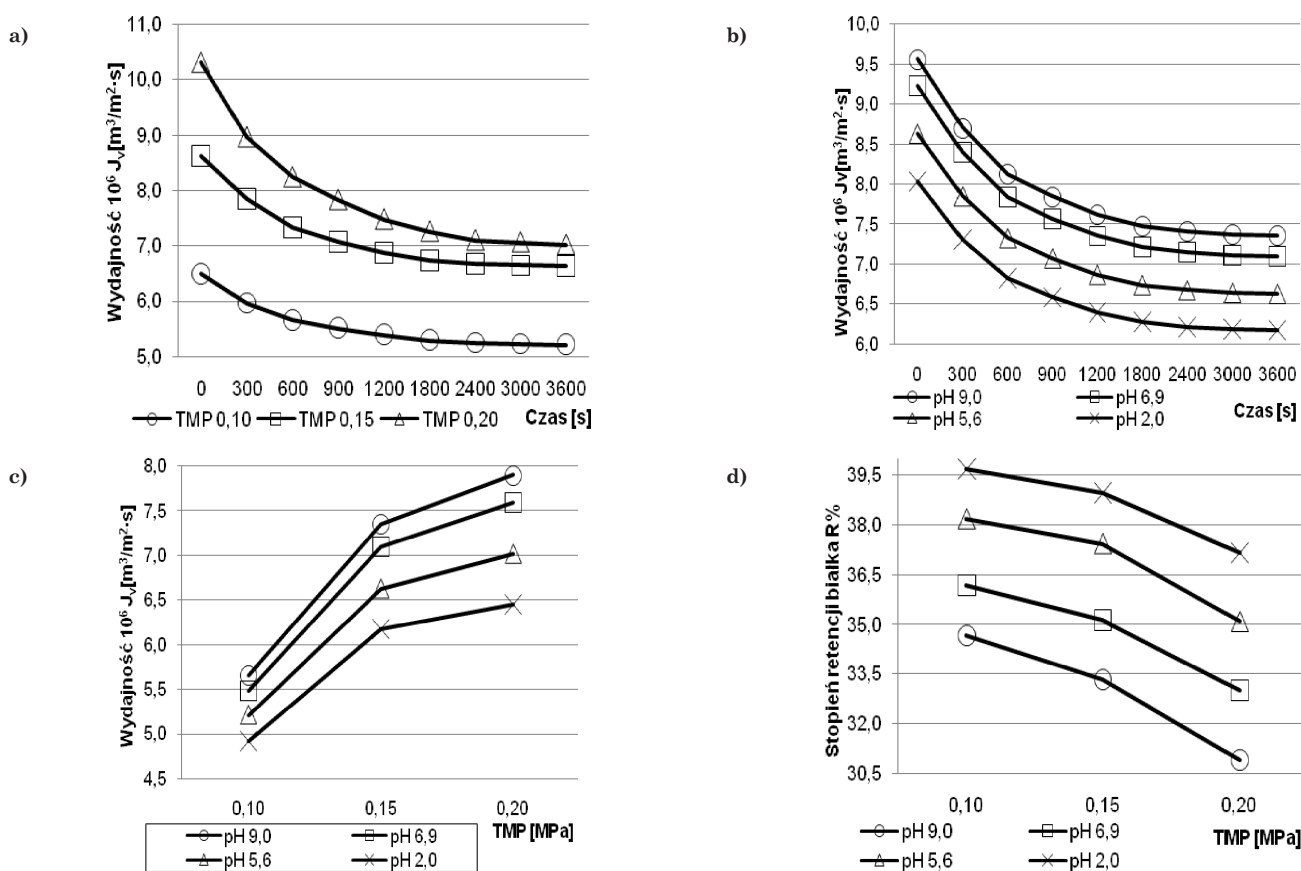
W pracy przedstawiono wyniki badań procesu ultrafiltracji odpadowej solanki z przetwórstwa ryb w warunkach zmiennego ciśnienia transmembranowego oraz pH. Analizowano wpływ tych dwóch głównych parametrów operacyjnych procesu UF na wydajność i selektywność membrany ceramicznej

150 kDa. Celem badań prowadzonych w *Zakładzie Sozologii Wód* jest opracowanie membranowej technologii uzdatniania odpadowych solanek, minimalizującej zużycie wody i zrzut ścieków w zakładach przetwórstwa rybnego.

Metodyka badań

Nadawę zasilającą moduł ultrafiltracyjny stanowiły odpadowe roztwory solanek, pochodzące z zakładu przetwórstwa ryb, pobrane w ostatniej fazie solenia, tuż przed dalszą obróbką dojrzałych tuszy śledzia bałtyckiego. Skład solanki zestawiono w tabl. 1.

Do badań zastosowano 23-kanalową membranę ceramiczną $Al_2O_3/TiO_2/ZrO_2$ o granicy rozdziału 150 kDa i powierzchni filtracyjnej $0,35 m^2$. Ciśnienie transmembranowe (TMP) zmieniane było w zakresie 0,10–0,20 MPa. Pomiary prowadzono w stałej temperaturze $20^\circ C$ i stałej liniowej prędkości przepływu nadawcy nad membraną 4 m/s. Proces ultrafiltracji prowadzono przy czterech wartościach pH: naturalnego pH



Rys. 1. a) Wpływ TMP i czasu na wydajność membrany ceramicznej 150 kDa; pH = 5,6; $T = 20^\circ C$; $u = 4 m/s$
 b) Wpływ pH i czasu na wydajność membrany ceramicznej 150 kDa; TMP = 0,15 MPa; $T = 20^\circ C$; $u = 4 m/s$
 c) Wpływ TMP i pH na wydajność membrany ceramicznej 150 kDa; $\tau = 60 min$; $T = 20^\circ C$; $u = 4 m/s$
 d) Wpływ TMP i pH na stopień retencji białka ogólnego; $\tau = 360 min$; $T = 20^\circ C$; $u = 4 m/s$

solanki – 5,6; dla punktu zerowego ładunku[5] (PZŁ) membrany – 6,9; poniżej PZŁ i pH naturalnego – 2,0 oraz powyżej – 9,0. Wartość pH regulowano za pomocą mianowanych rozтворów NaOH i HCl. Ocenie poddano wpływ pH oraz TMP na wydajność i selektywność badanej membrany ceramicznej. Selektywność analizowano w oparciu o współczynniki retencji ($R_i = 1 - C_{Pi}/C_{Ni}$) trzech podstawowych składników solanki: tłuszczu, białek i chlorku sodu. Stężenie białek oznaczano metodą pośrednią przez oznaczenie azotu *Kjeldahla*. Tłuszcze ekstrahowano mieszaniną chloroformowo-metanolową w stosunku 2:1 metodą *Bligha* i *Dyera* wg modyfikacji *Linko* [6]. Stężenie chlorku sodu oznaczano metodą konduktometryczną.

Tablica 1
Skład odpadowej solanki z przetwórstwa ryb

Parametr	Zakres wartości
pH [-]	5,4 – 5,8
Białka [g/dm ³]	15,0 – 30,0
Tłuszcze [g/dm ³]	5,0 – 56,0
NaCl [% g/dm ³]	100 – 200

Wpływ ciśnienia transmembranowego i pH na wydajność membrany

Wpływ TMP i pH oraz czasu τ na wydajność membrany przedstawiono na rys. 1 a, b oraz w tabl. 2.

Tablica 2
Wpływ TMP i pH na opór przepływu przez membranę spowodowany polaryzacją stężeniową po stronie zasilania, $R_{PC} = \text{TMP}/J_{vc} - R_M$; R_M - opór transportu w aktywnej warstwie membrany ($0,25 \cdot 10^4 \text{MPa} \cdot \text{s/m}$); $R_C = R_M + R_{PC}$

TMP	pH	$J_{vc} \cdot 10^6$	$R_{PC} \cdot 10^{-4}$	$R_C \cdot 10^{-4}$
[MPa]	[-]	[m ³ /m ² ·s]	[MPa·s/m]	[MPa·s/m]
0,10	2,0	4,92	1,78	2,03
	9,0	5,65	1,52	1,77
0,15	2,0	6,17	2,18	2,43
	9,0	7,35	1,79	2,04
0,20	2,0	6,45	2,85	3,10
	9,0	7,90	2,28	2,53

W tabl. 3 zestawiono dane uzyskane w 6 h procesie UF solanki przemysłowej, które posłużyły do obliczenia stopnia odzysku oczyszczonej solanki, $S = Q_P/Q_N$, w układzie jednostopniowym.

Tablica 3
Stopień odzysku solanki oczyszczonej uzyskany w warunkach: TMP = 0,15MPa; pH = 5,6; T = 20°C; u = 4m/s

Czas procesu UF	Ilość permeatu	Ilość solanki zasilającej	Ilość retentatu po procesie UF	Stopień odzysku
[min]	Q_P [dm ³]	Q_N [dm ³]	Q_R [dm ³]	S [%]
360	65	80	15	81,25

Wpływ ciśnienia transmembranowego i pH na selektywność membrany

Wpływ TMP i pH na selektywność membrany przedstawiono na rys.1d) oraz tabl. 4.

Tablica 4
Wpływ TMP i pH na selektywność membrany ceramicznej

TMP	pH	Białko ogólne	Tłuszcze	NaCl
[MPa]	[-]	R [%]	R [%]	R [%]
0,1	2,0	39,70	99,68	1,66
	9,0	34,67	99,68	1,73
0,15	2,0	38,97	99,66	1,70
	9,0	33,33	99,65	1,61
0,2	2,0	37,17	99,63	1,69
	9,0	30,89	99,62	1,69

Podsumowanie

Z punktu widzenia możliwości zastosowania procesu ultrafiltracji i membran ceramicznych 150 kDa do oczyszczania odpadowej solanki z przetwórstwa ryb w celu zawrócenia do procesu technologicznego uzyskane wyniki upoważniają do następujących wniosków:

- wydajność membrany rośnie ze wzrostem pH i TMP; najwyższą wartość objętościowego strumienia permeatu, $J_v = 0,8 \cdot 10^{-5} \text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s}$ uzyskano dla pH = 9,0 oraz TMP = 0,2 MPa,
- wyraźny wpływ na wydajność procesu wykazuje polaryzacja stężeniowa po stronie zasilania; opór spowodowany zjawiskiem polaryzacji stężeniowej, R_{PC} jest znacznie większy od oporu warstwy aktywnej membrany, R_M ; R_{PC} maleje ze wzrostem pH i rośnie ze wzrostem ciśnienia; najmniejszy opór, $R_{PC} = 1,52 \cdot 10^4 \text{MPa} \cdot \text{s/m}$ występuje w warunkach pH = 2,0 i TMP = 0,1 MPa i jest 6-krotnie większy od oporu czystej membrany, $R_M = 0,25 \cdot 10^4 \text{MPa} \cdot \text{s/m}$,
- wysoki stopień odzysku oczyszczonej solanki $S = 81,3\%$ uzyskano w układzie jednostopniowym w czasie 6 h,
- stopień zatrzymywania podstawowych składników solanki jest prawidłowy; membrana zatrzymuje w bardzo wysokim stopniu tłuszcze $R > 99,5\%$, a współczynnik retencji chlorku sodu jest niski, ok. 1,7%; selektywność membrany w stosunku do tych składników solanki jest niezależna od badanych parametrów operacyjnych,
- stopień zatrzymania białka w zakresie 30–40%, wskazuje na zatrzymywanie protein o dużej masie cząsteczkowej i przepuszczanie enzymów, pożądanym w procesie dojrzewania mięsa ryb podczas solenia i marynowania; selektywność membrany w stosunku do protein zawartych w mięsie ryb zależy nieznacznie od pH i TMP; najwyższą wartość tego wskaźnika uzyskiwano przy pH 2,0 i TMP 0,10 MPa, a najniższą przy pH 9,0 i TMP 0,20.

LITERATURA

1. A. Haba, D. Szopik: Gaz, Woda i Technika Sanitarna. 4, 109 (1994).
2. Z. E. Sikorski: Ryby i bezkręgowce morskie – pozyskiwanie, właściwości i przetwarzanie, Warszawa, WNT, 2004.
3. M. Kuca, D. Szaniawska: Desalination, 241, 226 (2009).
4. M. Kuca, D. Szaniawska: Monografie Kom. Inż. Środ. PAN. 49, 269-272 (2008).
5. E. de la Casa, A. Guadix, R. Ibanez, E. Guadix: Biochem. Eng. J. 33, 110 (2007).
6. R. Linko: Ann. Univ. Turku. Ser. A. 101, 107 (1967).