



Toidu ja Fermentatsioonitehnoloogia Arenduskeskus

Kala jääkvee puhastamistehnoloogia leidmine uuringu lõpparuanne

Martti Tamm MSc (martti@tftak.eu)
Marie Kriisa PhD (marie@tftak.eu)

Tallinn 2021



Sisukord

Töö eesmärk.....	3
Filtratsioonisüsteemid	3
Filtratsiooni katsetused Fishoil tehasesaadud materjalidega	8
Töö käik	10
Katse tulemused	12
Verevesi.....	12
STICKWATER.....	14
HEITVESI	16
Verevee ja Stickwateri koos filtreerimine	18
Tööstusliku filtratsioonitehnoloogia maksumus ja parameetrid	20
Projekti kokkuvõte	21
Lisade nimekiri	21

Töö eesmärk

Kalajahutööstuses tekib peamiselt kolme tüüpi jääkvett, millega kalatööstused igapäevaselt arvestama peavad:

1) Verevesi

Kalapüügil, sorteerimisel ja transpordil kaasneb suures koguses jääkvett, millel hetkel puudub otstarve ning mis on kala töötlemise tehaste reoveejaamadele suureks koormuseks. Jääkvett saab utiliseerida biogaasi tootmise jaamades, kuid selline tegevus ei ole ettevõtte jaoks kasulik, kuna toorme eest ei maksta hinda. Samas saaks jääkvees leiduvaid materjale ära kasutada kalajahu tootmisprotsessides.

2) Pressjäägi vesi

Kala jääkvett tekib ka kalatööstuse tootmisprotsessides, näiteks kalajahu tootmisel pressitakse kalast välja suures koguses vedelikku, milles on väärtuslike materjale, mis vajaksid kontsentreerimist ja tööstusesse tagasisuunamist.

3) Heitvesi

Tootmisprotsessides jääb üle ka heitvesi, mis on reoveejaamadel suureks koormuseks.

Tabel 1 Jääkvee koostis

Nimetus	Valku g/100g	Rasva g/100g
Verevesi	3,24	0,89
Pressjäägi vesi	4,7	0,4
Heitvesi	>0,2	>0,2

Töö eesmärgiks on katsetada jääkvee filtratsioonisüsteemiga kontsentreerimise ja puhastamise võimalusi, et kontsentreeritud materjal oleks kalajahu tootmises toorainena kasutatav ning filtreeritud vedelik oleks sobiv reovee jaamas kasutatav.

Filtratsioonisüsteeme müüvate ettevõtte ei ole sääraseid süsteeme varasemalt paigaldanud seetõttu tuleb tehnoloogiaarendus ise läbi viia.

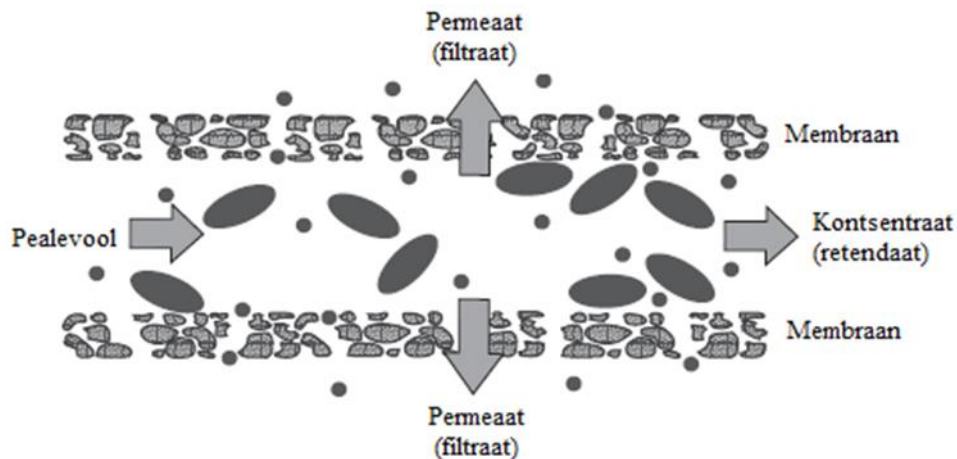
Filtratsioonisüsteemid

Toiduainetööstuses kasutatakse laialdaselt kontsentreerimiseks ja heitvee puhastamiseks filtratsioonisüsteeme. Filtersüsteemid jagunevad filtriava suuruse järgi järgmiselt.

1.5 Membraantehnoloogiad

Membraantehnoloogiad on toiduainetööstustes laialdaselt levinud fraktsioneerimisprotsessid, mille kasutusala laienevad pidevalt, kuna antud tehnoloogiate rakendamine tootmisprotsessides on parandanud nii toodete kvaliteeti, saagikust kui ka töötlemise efektiivsust (Kelly, 2003). Membraanfiltratsiooni protsesse on piimatööstustes kasutatud alates 1970ndate algusest, kui vadaku töötlemiseks hakati kasutama tselluloosi ja atsetaadi baasil valmistatud pöördosmoosi ja ultrafiltratsiooni membraane, mis hiljem asendati püsivamate ja vastupidavamate polümeersete ja keraamiliste membraanidega (Bylund, 1995; Kelly, 2003).

Membraanfiltratsioon on rõhu toimel töötav eraldusprotsess lahuse koostisosade separeerimiseks vastavalt osakeste suurusele läbi poorsete membraanide ilma faasi muutuseta (Chandrapala et al., 2016). See tähendab, et rõhu all suunatakse vedelik üle poorse membraani, mistõttu membraani pinnale jäävas fraktsioonis (kontsentraadis ehk retendaadis) tõuseb teatud komponentide sisaldus ning teises, läbi membraani liikuvast fraktsioonis (filtraadis ehk permeaadis) komponentide kontsentratsioon väheneb (joonis 2) (Laikoja, 2001).



Joonis 2. Ristvooluga membraanfiltratsioon, kus rõhu all üle poorse membraani suunatud vedelik jaotub kaheks fraktsiooniks – permeaadiks ja retendaadiks (Smith, 2013a)

Membraantehnoloogiatel on palju kasutusvõimalusi, mis sõltuvad erinevate lahuste fraktsioneerimise eesmärkidest. Neid kasutatakse näiteks valgu- ja rasvasisalduse reguleerimiseks erinevates toodetes, teatud koostisosade (mineraalained, valgud, bakterid) eemaldamiseks, kui ka lahuste kontsentreerimiseks. (Bylund, 1995; Kelly, 2003; Laikoja, 2001)

Toiduainetööstustes kasutatakse põhiliselt nelja erinevat membraanfiltratsiooniliiki, pöördosmoos, mikro-, ultra- ja nanofiltratsioon, mis erinevad töödeldava toorme, membraanide ehituse ja seadmete konstruktsiooni poolest (joonis 3) (Bylund, 1995; Cuartas-Urbe et al., 2009).

	Poori suurus	Rõhk
Mikrofiltratsioon (MF) Bakterid, rasv, osa valke	>0,1 µm	1–3 bar
Ultrafiltratsioon (UF) Kolloidid, valgud, viirused	0,1 µm to 2 nm	3–10 bar
Nanofiltratsioon (NF) Suhkrud, divalentsed soolad	<2 nm	10–40 bar
Pöördosmoos (RO) Monovalentsed soolad	tihe	> osmootne rõhk
Vesi		

Joonis 3. Membraanfiltratsiooniliigid (Hausmann et al., 2013)

Kasutatava filtratsiooni protsessi tüüpi määravad rakendatav rõhk ning membraani poori suurus. Peale membraani poori suuruse, kasutatakse membraanide iseloomustamiseks nende võimet pidada kinni teatud suurusega molekule (äralõige – inglise keeles molecular weight cut-off). Tegemist on näitajaga, mis sõltub väga palju kasutatavatest parameetritest, toormest ja membraani koostisest. Üldiselt peab filter kinni (jätab retendaati) 90% molekulidest, mille molekulmass on sama kui kasutatud filtri äralõige. (Hausmann et al., 2013).

1.5.1 Mikrofiltratsioon

Mikrofiltratsiooni protsessis kasutatavate membraanide poori suurus on kõige suurem – 0,1...10 µm, millega on võimalik eraldada 0,075...7,5 µm suuruseid osakesi ning rakendatav rõhk on madalaim (1...3 bar) (Hausmann et al., 2013). Mikrofiltratsioonil kasutatakse põhiliselt kahte erineva

poori suurusega membraani – 1,4 ja 0,1 µm. Suurema poori suurusega membraani kasutatakse peamiselt bakterite ja spooride eemaldamiseks. 0,1 µm poori suurusega membraani kasutatakse rasva eemaldamiseks ning näiteks kaseiini eraldamiseks teistest piimavalkudest piimatööstuses.

Mikrofiltratsiooni saab kasutada ka rasva fraktsioneerimiseks, kasutades keraamilist filtrit. (Ge'san-Guiziu, 2013a).

1.5.2 Ultrafiltratsioon

Ultrafiltratsioonil kasutatavate membraanide pooride suurus on väiksem (0,1 µm...2 nm) kui mikrofiltratsioonil ning rakendatav rõhk kõrgem (3...10 bar) (Hausmann et al., 2013). Ultrafiltratsioonil eraldatakse lahusest osakesed (nt valgud ja rasvad), mille suurus on vahemikus 1...100 kDa. Vesi ja vees lahustunud väiksemad molekulid nagu mineraalained läbivad aga membraani (Kelly, 2003). Piimanduses kasutatakse ultrafiltratsiooni valkude eemaldamiseks piimast või vadakust ning valgusisalduse standardiseerimiseks juustu, jogurti või kohupiima tootmisel. (Laikoja, 2001)

1.5.3 Nanofiltratsioon

Nanofiltratsioon on pöördosmoosi ja ultrafiltratsiooni vahele jääv membraantehnoloogia protsess, kus poori suurus on alla 2 nm ning rakendatav rõhk jääb vahemikku 10...40 bar (Hausmann et al., 2013). Antud protsessi kasutatakse toiduainetööstuses peamiselt toodete kontsentreerimiseks ning osaliseks demineraliseerimiseks (GEA Process Engineering, 2012; Kelly, 2003). Kasutatavate filtrite ärälõige on suurem kui 100 Da (Kelly, 2003).

Nanofiltratsiooni membraani läbivad kergesti vesi ja monovalentsed ioonid nagu näiteks Na⁺ ja K⁺ (membraani selektiivsus 55%), kuid polüvalentsed ioonid nagu Ca²⁺ ja Mg²⁺ jäävad retendaati (membraani selektiivsus 10%) (Kelly, 2003), mis tuleneb membraani maatriksis olevatest karboksüülrühmadest (Burling, 2003). Ioonide eemaldamise efektiivsus lahusest sõltub ka Donnan efektist, mis seisneb põhimõttel, et mõlemal pool membraani peab olema võrdne elektrokeemiline potentsiaal. See tähendab, et suuremate laetud osakeste lisamisega on võimalik suurendada filtraati minevate ionide hulka (Chandrapala et al., 2016; Kelly, 2003; Räsänen et al., 2002; Rice et al., 2009). Lisaks eelmainitule sõltub nanofiltratsiooni efektiivsus lahuse temperatuurist ja pH-st, kuna need kaks tegurit mõjutavad mineraalainete lahustuvust ja nende elektrostaatilisi vastastiktoimeid lahuses olevate valkudega (Chandrapala et al., 2016). Seega ei põhine nanofiltratsiooni eraldusprotsess niivõrd osakese suurusel kui nende võimel deformeeruda rõhu toimel nii, et toimuks difundeerumine läbi membraani (Smith, 2013a).

Nanofiltratsiooni protsessiga on võimalik lahuse kuivaineline sisaldus viia 15...20% juurde. (Räsänen et al., 2002)

1.5.4 Pöördosmoos

Pöördosmoosi eristab teistest filtreerimisprotsessidest see, et membraanidel puuduvad eristatavad poorid ning selle toimimiseks on vaja rakendada kõrget rõhku, et ületada lahuse osmootne rõhk ning võimaldada lahusti liikumine läbi poolläbilaskva membraani (Bylund, 1995; Kelly, 2003). Kasutatavate filtrite ärälõige on kuni 100 Da (Kelly, 2003). Põhiliselt kasutatakse seda vee eemaldamiseks lahuse kontsentreerimise eesmärgil või väga puhta vee saamiseks (Smith, 2013a)

1.5.5 Membraanifiltreerimise efektiivsus ja olulised näitajad

Membraanifiltreerimise efektiivsus sõltub mitmest tegurist, millest olulisemad on membraani materjal, tööparameetrid (rõhk, temperatuur ja pH) ning töödeldava lahuse koostis ja

kontsentratsioon (Cuartas-Uribe et al., 2009; Smith, 2013a). Lisaks eelpool mainitule mõjutab filtreerimisprotsessi ka seadme ja filtri amortisatsioon (Smith, 2013a).

Oluline näitaja, mida filtreerimise käigus jälgitakse on permaadi voolukiirus (inglise keeles flux), mis näitab, kui palju permeaati tekib antud ajavahemikul. Selle alusel saab teada, kui suur peab olema membraani ala, et antud toodet töödelda. Samuti mõjutab voolukiirus süsteemi ökonoomsust, sest selle järgi saab hinnata membraani ummistumist ja puhastamist. Tegurid, mis mõjutavad omakorda voolukiirust on rõhk, toorme kiirus, temperatuur, viskoossus ja turbulentsus. (Smith, 2013a)

Lisaks jälgitakse membraanprotsesside läbiviimisel mahu kontsentratsiooni faktorit VCR (inglise keeles volume concentration ratio) (valem 1) ja kontsentratsiooni faktorit CF (inglise keeles concentration factor) (valem 2) (Hausmann et al., 2013):

$$VCR = Vf/Vr \quad (1)$$

$$CF = Cr/Cf \quad (2)$$

kus Vf on tooraine kogus ja Vr on retendaadi kogus ning Cr on aine kontsentratsioon või osakeste arv retendaadis ja Cf on aine kontsentratsioon või osakeste arv toormes.

Mingi kindla aine kinnipidamise efektiivsust Rf (inglise keeles retention) võib samuti väljendada mitmel viisil (Hausmann et al., 2013):

$$\log(CF) = Rf \log(VCR) \quad (3)$$

või

$$Rf = (Cf - Cp) / Cf \quad (4)$$

kus Cf on aine kontsentratsioon või osakeste arv algtoraines ja Cp on aine kontsentratsioon või osakeste arv permeaadis.

Filtri läbilaskvuse efektiivsust P (inglise keeles permeability) mingi aine suhtes saab leida ja esitada järgmiselt (Smith, 2013a):

$$P = 1 - Rf$$

või

$$P(\%) = 100 - Rf \quad (5)$$

Häid membraane iseloomustab kõrge filtraadi voolukiirus, madal soolade kinnipidamisvõime ja vähene ummistumine. Selleks, et vältida membraani kiiret ummistumist ning pikendada selle kasutusiga, on vajalik töödeldava lahuse eeltöötlus. Eeltöötluse etappideks sobib näiteks rasva eeleraldus, pastöriseerimine või pH töötlus. (Räsänen et al., 2002)

Kasutatud kirjandus:

Bylund, G. (1995). Dairy processing handbook. Lund : Tetra Pak Processing Systems AB.

Chandrapala, J., Duke, M. C., Gray, S. R., Weeks, M., Palmer, M., & Vasiljevic, T. (2016). Nanofiltration and nanodiafiltration of acid whey as a function of pH and temperature. *Separation and Purification Technology*, 160, 18-27.

Cuartas-Uribe, B., Alcaina-Miranda, M. I., Soriano-Costa, E., Mendoza-Roca, J. A., Iborra-Clar, M.I. & Lora-Carcia, J. (2009). A study of the separation of lactose from whey ultrafiltration permeate using nanofiltration. *Desalination* 241, 244-255.

Ge'san-Guiziu, G. (2013a). Liquid Milk Processing. Tamime, A. Y., *Membrane Processing: Dairy and Beverage Applications*, 128-142. UK: Blackwell Publishing Ltd.

Ge'san-Guiziu, G. (2013b). Concentrated Milk and Powders. Tamime, A. Y., *Membrane Processing: Dairy and Beverage Applications*, 207-224. UK: Blackwell Publishing Ltd.

GEA Process of Engineering (2012). Membrane filtration in the Dairy Industry. [http://www.academia.edu/6947255/GEA_Process_Engineering_Membrane_Filtration_in_the_Dairy_Industry_engineering_for_a_better_world_GEA_Filtration_GEA_Filtration_Global_-Yet_Local] (01.04.2018)

Hausmann, A., Duke, M. & Demmer, T. (2013). : Principles of Membrane Filtration. Tamime, A. Y., *Membrane Processing: Dairy and Beverage Applications*, 17-51. UK: Blackwell Publishing Ltd.

Kelly, P. M. (2003). Membrane Separation. Roginski, H., Fuquay, J. & Fox, P., *Encyclopedia of Dairy Sciences* (Kd. III), 1777-1785. UK: Elsevier Science Ltd.

Laikoja, K. & Sarand, R. (2001). Hapupiima- ja talu piimatoodete tehnoloogia. Olkonen, A., *Piimanduse Käsiraamat*, 293-305. Tartu: Eesti Põllumajandusülikooli Kirjastus.

Rice, G.S., Kentish, S.E., O'Connor, A.J., Barber, A.R., Pihlajamaki, A., Nyström, M., & Stevens, G.W (2009). Analysis of separation and fouling behaviour during nanofiltration of dairy ultrafiltration permeates. *Desalination*, 236, 23-29.

Räsänen, E., Nyström, M., Sahlteit, J. & Tossavainen, O. (2002). Comparison of commercial membranes in nanofiltration of sweet whey. *Lait*, 82, 343-356.

Smith, K. (2013a). Development of Membrane Processes. Tamime, A. Y., *Membrane Processing: Dairy and Beverage Applications*, 1-16. UK: Blackwell Publishing Ltd

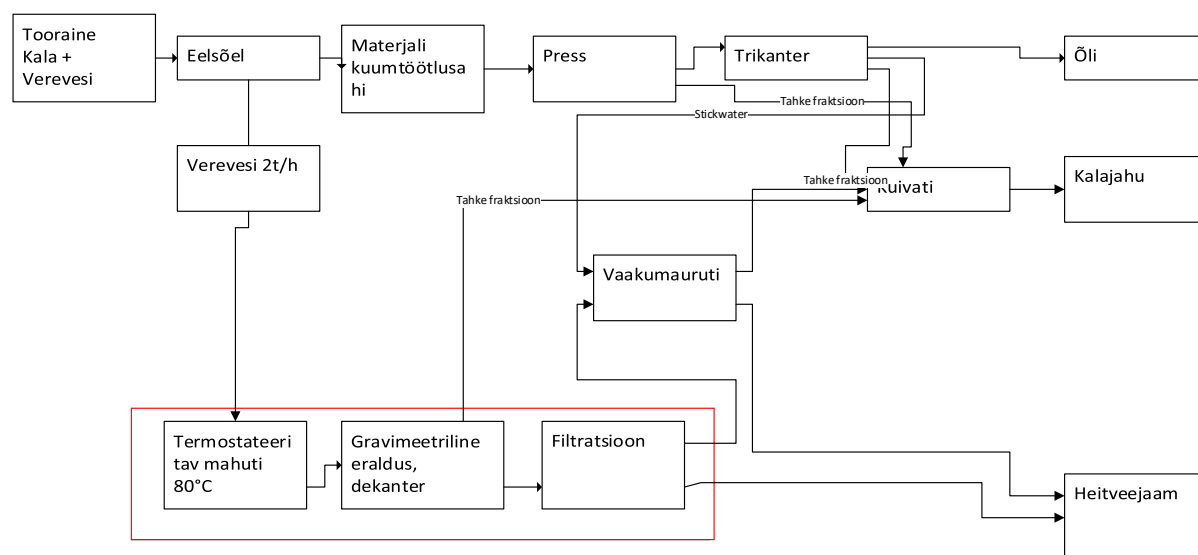
Filtratsiooni katsetused Fishoil tehasesaadud materjalidega

Projekti eesmärk on töötada välja filtreerimistehnoloogial põhinev toorkala jääkvee kontsentreerimise ja fraktsioneerimise tehnoloogia, mis sobiks toorkala tootmisahelasse.

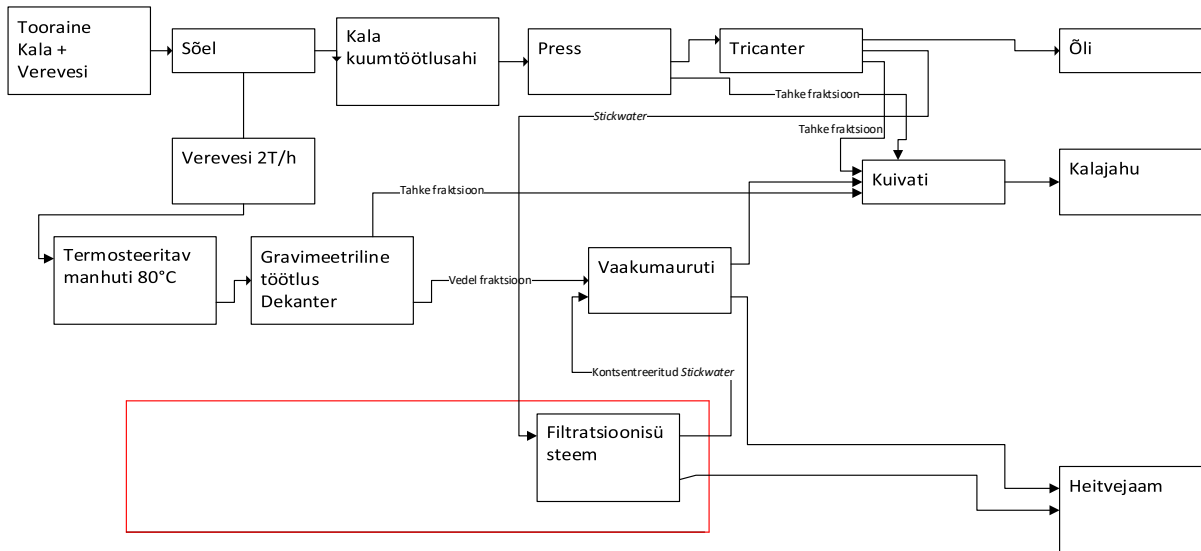
Probleemi mastaap, mida lahendada: otsest statistikat kahjuks küll ei koguta, kuid näiteks ainuüksi kilu-räime sektoris võiks hinnata sellise jääkvee mahtu suurusjärgus 100 000 kuupmeetrile ööpäevas. Kõik sellest ei vaja lisatöötlemist, kuid ligi kolmandik kindlasti.

Turul saada olevate filtratsioonisüsteemide võimekus on sobivas suurus, et selliseid mahtusid käidelda. Projektis hinnatakse antud tehnoloogia sobivust ning maksumust kalatööstuse jääkvee probleemide lahendamisel. Projektis kaardistatakse ka filtersüsteemist tekkivad toorained seda nii filtraatide kui kontsentraatide vaatest ning hinnatakse nende sobivust taaskasutuseks kalatööstuse tootmisprotsessides.

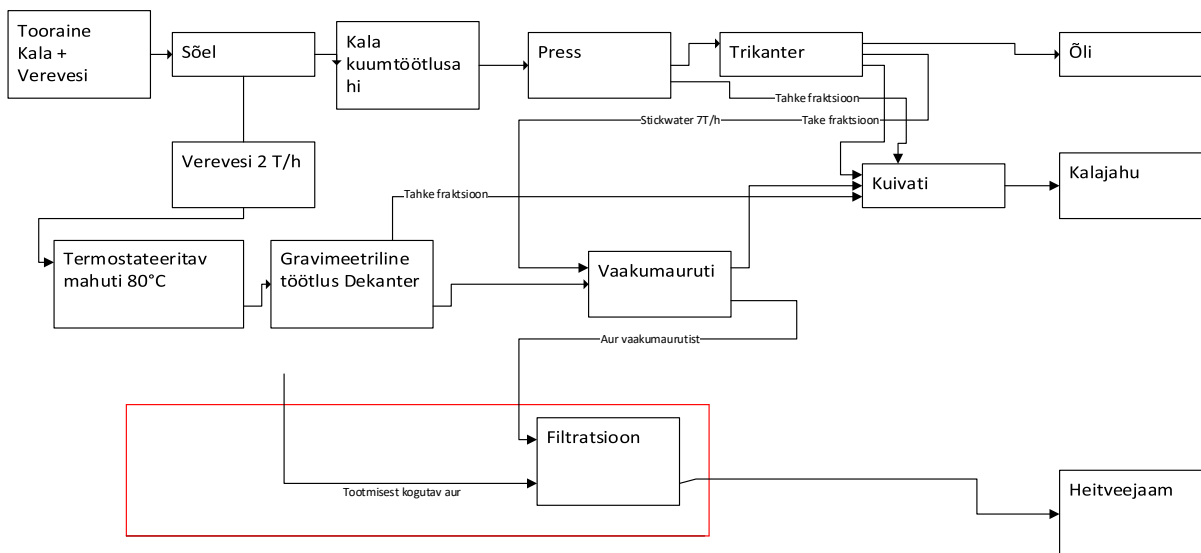
Kalatööstuse tootmisahelad on toodud joonistel 1, 2 ja 3, kus jääkveed tekivad ning kuhu on plaanis paigutada filtratsiooniseadmed kontsentreerimiseks, et tekkiv kontsentreeritud valk tootmisesse tagasi suunata.



Joonis 1 Verevee töötlemine filtratsiooniseadmega. Ettevõttes tekib ca 2T verevett tunnis. Verevesi kuumtöödeldakse mille tulemusena sisalduv valk koaguleerub mida on võimalik sadestada, selleks kasutatakse dekanterit, mis eraldab valgu ja vee fraktsiooni. Dekanteerimisel tekkiv tahke fraktsioon juhitakse kalajahu tootmisesse, vedelfraktsioon juhitakse filtersüsteemi täiendavaks kontsentreerimiseks. Filtrisüsteemist saadud kontsentraat juhitakse kalajahutootmisahelasse.

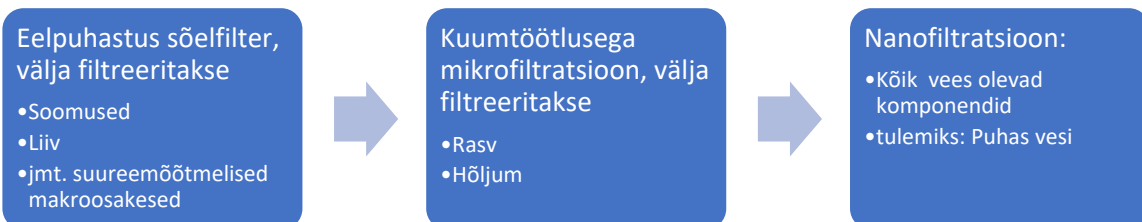


Joonis 2 Stickwater tekkimine kalatööstusahelas ja selle kontseerimine planeeritava filtratsioonisüsteemiga. Filtratsioonietapist tulev kontsentraat juhitakse kalajahu tootmisahelasse, jääkvesi heitveepuhastussüsteemi.



Joonis 3 Filtratsioonisüsteemi saab kasutada ka tootmises tekkiva auru ja jääkvee puhastamiseks enne heitveeam suunamiseks.

Kalatööstuses tekkiv jääkvesi on madala hinnaga ning täiendavat komponentideks fraktsioneerimist ei ole vaja teostada siis on kõige kuluefektiivsem kasutada võimalikult väheseid filtratsiooni astmeid. Eesmärgiks on võimalikult robustselt jääkvees olev valk kontseerida. Konsulteerides filtratsioonisüsteemide tootjatega otsustasime katsetada mikrofiltratsiooni eelpuhastuseks kaitsmaks nanofiltratsiooni ummistusi. Nanofiltratsiooniga toimub peamine kontseerimine. Mikrofiltratsioon kasutati nii 1,4µm kui ka 0,2 µm filtreid. Nanofiltratsiooniks valisime 100-250kDa filtri.



Uuritavad materjalid:

- Verevesi
- Stickwater
- Heitvesi

Kasutatavad seadmed:

- Temperatuurkontrolliga katel Limitech
- Tsentrifuug Rotana 460R
- Filtratsioonisüsteem MMS koos temperatuurkontrollitud katlaga ning vahetatavate filtritega.

Meetodid:

Filtratsioonid:

- Verevesi: 1.4 um Mikrofiltratsioon (edaspidi MF) filtripindala 0,011m²
- *stickwater* ja heitvesi: 0.2 um MF filtri pindala 0,011m²
- Mikrofiltrist läbi tulnud filtraadi kontsentreerimine 100-250 Da nanofiltratsioon (edaspidi NF) filtripindala 0,32m²

pH, kuivaine, juhtivus, Brix, valk, rasv

Töö käik

Proovi ettevalmistus

Filtrite ummistuste vältimiseks tuleb materjalid filtreerimiseks ette valmistada. Peamiseks filtrite uumistuste põhjuseks on materjalis sisalduvad mittelahustunud materjalid. Kuna filtreerimistehnoloogia on võrreldes traditsiooniliste separeerimistehnoloogiatega kallis, on otstarbekas verevees sisalduv valk ära denatureerida ning see gravimeetriliselt sadestada. Tööstuses kasutame selleks dekantrit, laborikatsetustes kasutame tsentrifuugi. Selleks kuumtöötleme verevee 80°C juures, millega saavutame valgu denatureerumise. Saadud tahke fraktsiooni analüüsime ning vedelfraktsiooni suuname kontsentreerimisse filtratsioonitehnoloogiaga.

Verevee eeltöötlus

- Verevesi kuumutatakse 80°C.
- Proov tsentrifuugitakse (2000 rpm, 10 min) ning sõelutakse läbi 160 um filtri.
- Kogutud vedelik jahutatakse 4 °C juures, et koguda rasv. (Hiljem katsetest selgus, et rasva ei eraldu kuna rasvasisaldus on madal)

Stickwater ja heitvesi eeltöötlus

Kuna *Stickwater* ja heitvesi on tööstusprotsessides läbinud mitmeid tahke fraktsiooni ja õli eraldamise etappe, ei ole vaja neid materjale eelnevalt tsentrifuugida. Algmaterjalid kuumutatakse 80°C-ni. Proov sõelutakse läbi 160 um filtri ning seejärel suunatakse kontsentreerimiseks MF ja NF süsteemi.

Filtratsioonikatsetused

Filtratsiooni katsete juures jälgisime kas filtreerimine on võimalik.

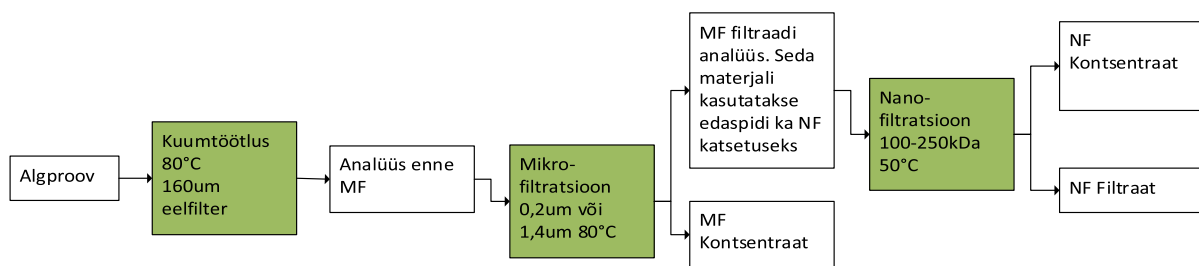
1. Kas on näha stabiilset filtrist läbivoolu?
2. Kuidas voolukiirus ja rõhumuuts muudavad filtrist läbivoolu?

Mikrofiltratsioon 0.2 ja 1.4 µm membraanidega:

- Dest. vesi 20-30 min 50 °C testimaks filtri korrasolekut.
- Soojendada proov ning teostada filtratsioon 80°C (1-2 bar juures)
- Koguda filtraat NF katseteks ja kontsentraat analüüsideks

Nanofiltratsioon 100 – 250 Da:

- Dest. vesi 20-30 min 50 °C testimaks filtri korrasolekut
- Teostada filtratsioon 50 °C juures (vahemikus 0-16 bar)
- Koguda kontsentraat ja filtraat analüüsideks



Joonis 4 Filtratsioonikatsetuste põhimõtteskeem

Filtratsiooni (MF ja NF) jooksul kogutavad andmed:

- Kui kaua kulub aega kontsentreerimiseks/filtreerimiseks
- Kirjutada üles nt iga 10 või 15 min tagant voolukiirus ning kui palju proovi on kogutud (ml) permeaadina (hiljem saab arvutada VCR-i)
 - Voolukiirus vs aeg (kuidas voolukiirus ajas muutub)
 - Voolukiirus vs VCR (kuidas voolukiirus kontsentreerumisel muutub)
- Tööparameetrid rõhk (in, out), aeg, temperatuur

Katse tulemused

Verevesi

Tabel 2 on toodud katsetulemused eeltöötlusel ja filtreerimisel. Esimese etapina viidi läbi kuumtöötlus ning tsentrifugimine. Tsentrifugimine simuleerib tööstuses läbi viidavat gravimeetrist sadestamist dekantriga. Saadud sade on algselt 5 korda suurema kuivainesisaldusega ning on kasutatav kalajahu tootmise toorainena. Sadestamisest ülejäänud vedelik suunati filtratsioonikatsetusse. Mikrofiltratsiooni kasutatakse eelpuhastina nanofiltrile. Antud aste on oluline nanofiltri pikaajase kasutamise tagamiseks. Suur osa valgust pääseb mikrofiltrist läbi ning peamine kontseentreerumine toimub nanofiltratsiooni astmes. Nanofiltratsiooniga õnnestus materjali kontseentreerida ligi 2 X. Filtratsiooni illustreerivaks materjaliks on ka protsessisaaduste fotod.

Tabel 2 verevee töötlemisel saadud materjalide analüüside tulemused

Proovi nr	Proovi nimi	pH	Juhtivus mS/cm	Drymater %	Brix %	protein g/100 g	fat g/100 g
1	Algproov – Verevesi	7.20	19.37	2.56	-	3.24	0.89
2	Verevesi: fuugimisest ülejäänud vedelik enne MF	7.32	20.09	0.09	2.8	1.73	<0.20
3	MF filtraat (suunatakse NF)	8.06	19.17	0.00	2.7	1.7	<0.20
4	MF kontsentraat (suunatakse tootmisesse)	8.47	18.70	0.00	2.7	1.74	<0.20
5	NF filtraat (suunatakse reoveejaama)	8.42	12.71	0.00	1.4	0,87	<0.20
6	NF kontsentraat (sunatakse tootmisesse)	7.91	26.35	2.09	5.1	3,18	<0.20
7	Verevesi: sade	-	-	12.21	-	8.80	3.46



Foto 1 Vasakul kuumtöödeldud verevesi pärast fuugimist, paremal enne fuugimist.



Foto 2 Tahke fraktsioon peale fuugimist



Foto 3 Tsentrifugeeritud verevee 160µm sõelumine

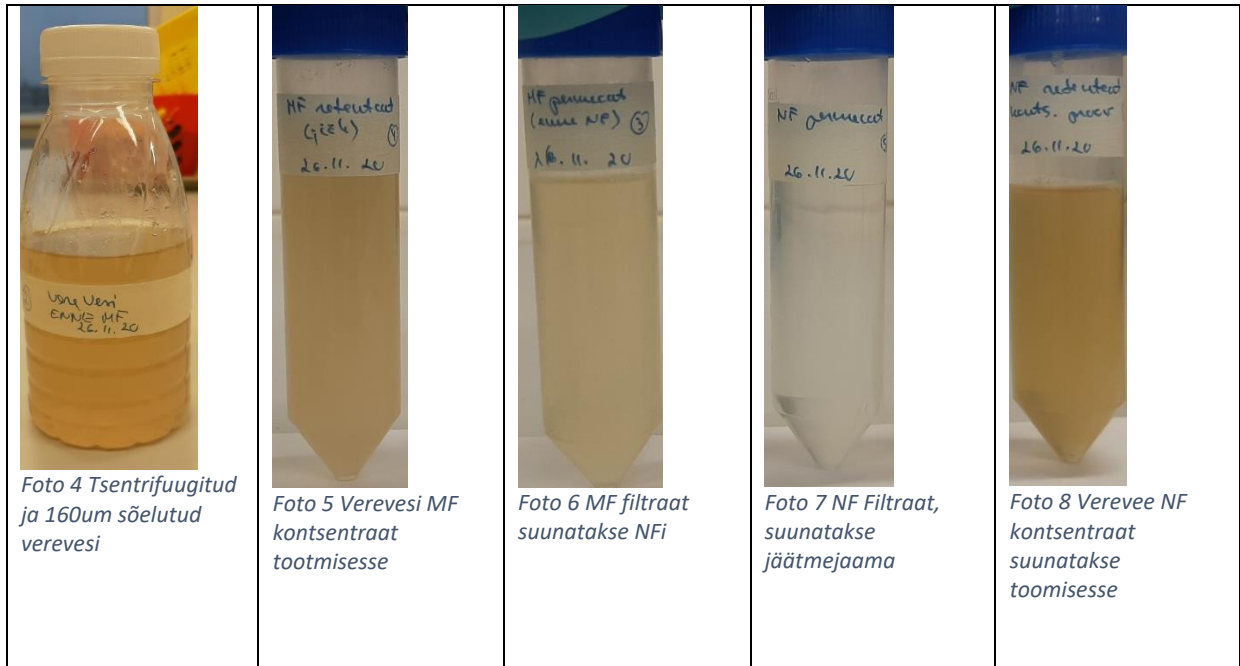


Foto 4 Tsentrifugeeritud ja 160um sõelutud verevesi

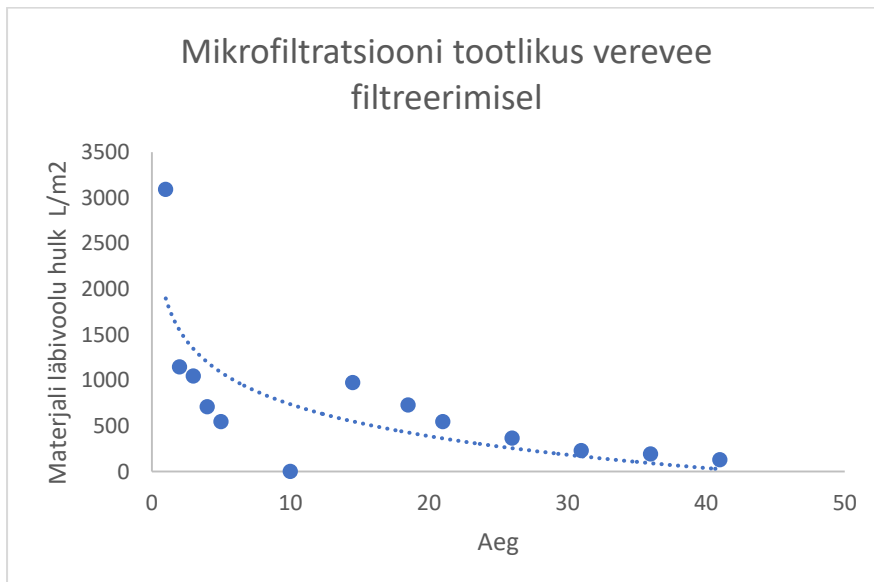
Foto 5 Verevesi MF kontsentraat tootmisesse

Foto 6 MF filtraat suunatakse NFi

Foto 7 NF Filtraat, suunatakse jäätmejaama

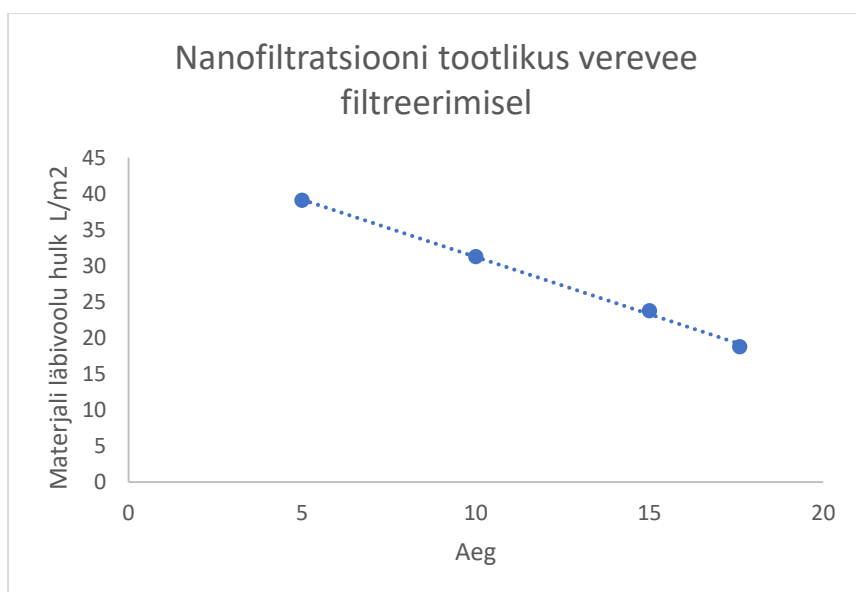
Foto 8 Verevee NF kontsentraat suunatakse tootmisesse

Graafik 1 on toodud mikrofiltratsiooni tootlikus, kus näeme et tootlikus langeb, mis viitab mikrofiltri membraani ummistumisele. 10-ndal minutil lasime filtrisüsteemi voolukiirust, mille tulemusena läbivoolu filtrist taastus, kuid mõne aja pärast langes $100\text{L}/\text{m}^2\text{h}$. Konsulteerides filtrisüsteemide tootjatega on säärane käitumine normaalne, keraamiliste filtritega töötades tuleb kasutada suuri läbivoolukiirusi ning madalaid filtratsiooni rõhke. Peamine järelalus materjal on filtreeritav ning kontsentraat on piisava kuivaine sisaldusega, et seda tagasi tootmisesse suunata.



Graafik 1 Verevee mikrofiltratsioon 1,4um filtriga

Mikrofiltratsiooni filtraadi korjasime nanofiltratsiooni katsetusteks. Materjali läbivool nanofiltrist on toodud Graafik 1 Verevee mikrofiltratsioon 1,4um filtriga ning see oli ootuspärane.



Graafik 2 Nanofiltratsiooni läbivool verevee filtreerimisel

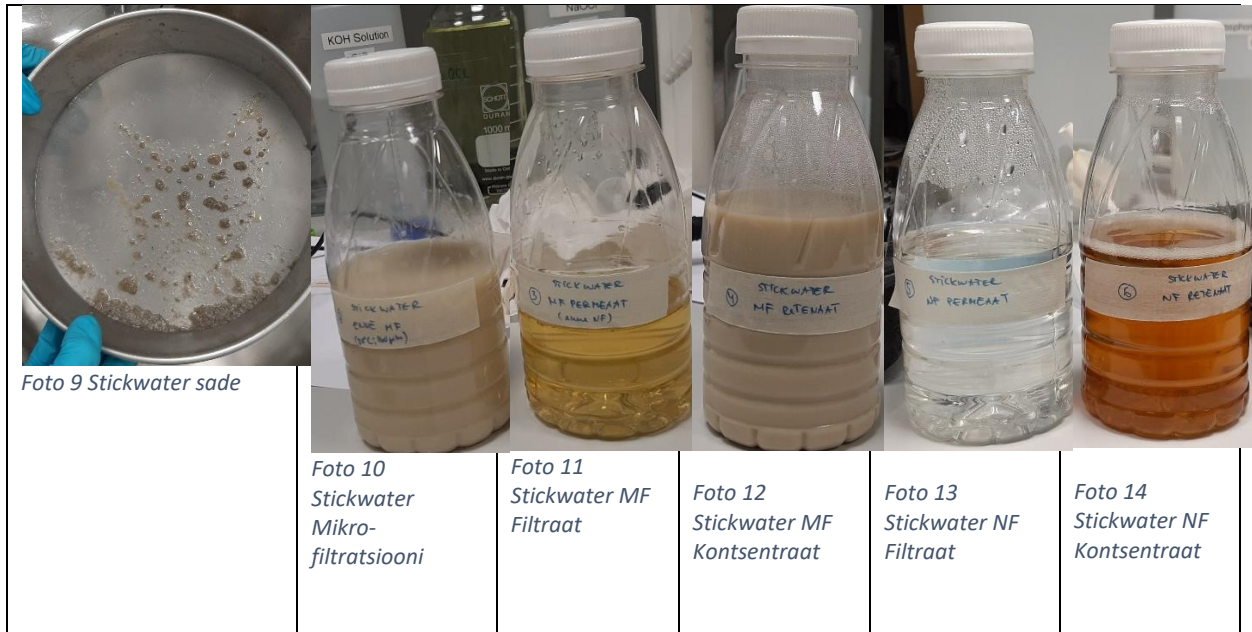
Katsete tulemusest saame järeldada, et filtreerimine sobib verevee kontsentreerimiseks ning võimaldab verevees olevat kuivainet 2x kontsentreerida. Sellega saavutame tööstuses mitmed kasud, vähendame vaakumauruti ja jäätmejaama koormust.

STICKWATER

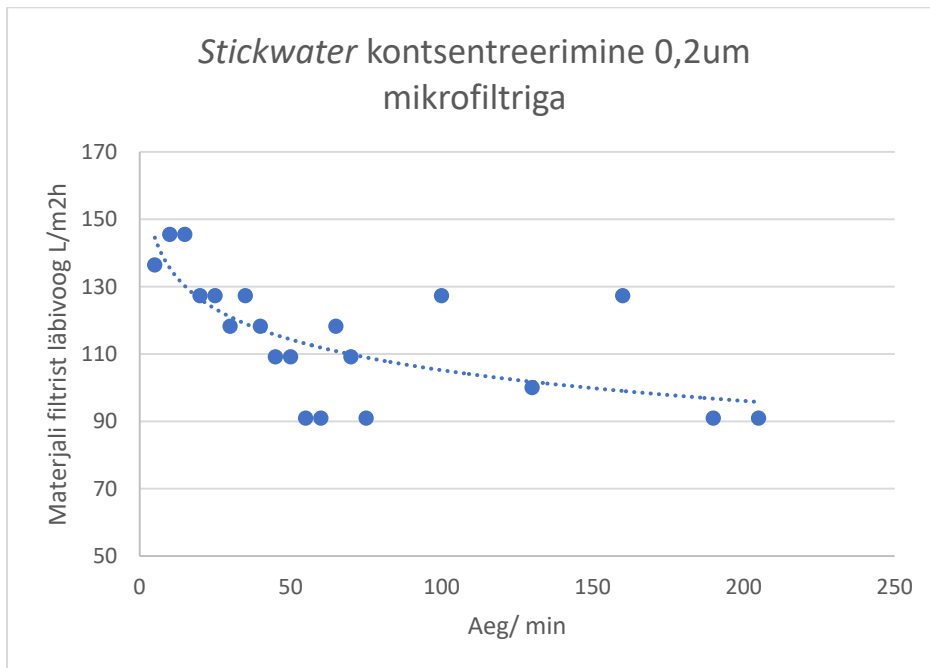
Kala pressimisel eraldatakse trikanteerimise protsessis kalaõli, tahke ja vedel fraktsioon. Õli kogutakse õlitootmise ahelasse, tahke fraktsioon kalajahu tootmisse. Vedelat fraktsiooni kutsutakse ametialases kõnepruugis *stickwater*-iks. *Stickwater* suunatakse hetkel vaakumaurutisse kontsentreerimisse, kuid vaakumauruti tootlikus ei ole hetkel vastav tekkiva *stickwateri* mahuga. Seega tuleb *stickwaterit* enne vaakumaurutit kontsentreerida. Mikro- ja nanofiltratsioonist saadud katsetulemused on toodud Tabel 3, ning protsessisaadused fotodel.

Tabel 3 *Stickwater* mikro- ja nanofiltreerimise tulemused

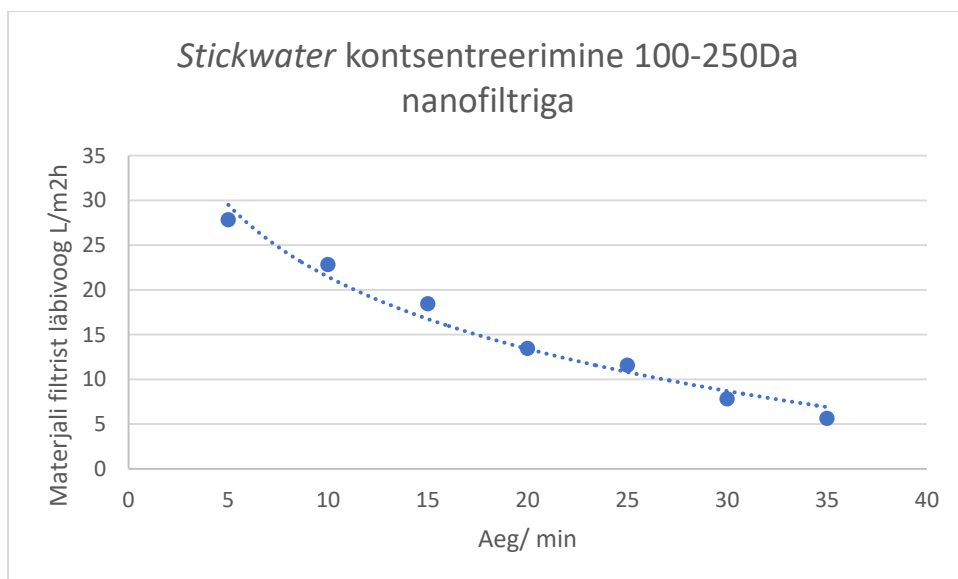
Proovi nr	Proovi nimi	pH	Juhtivus mS/cm	Kuivaine %	Brix %	Valk g/100 g
1	Algproov - <i>Stickwater</i>	6.81	13.14	5.21	6.4	-
2	Enne MF (80°C, 160 µm)	6.79	13.25	5.24	6.5	4,7
3	MF filtraat (enne NF)	6.77	13.97	2.37	4.3	2,9
4	MF kontsentraat	6.83	12.04	9.17	11.4	7,69
5	NF filtrat	7.00	9.57	0.78	1.7	1,17
6	NF kontsentraat	6.67	22.84	10.89	13.3	9,32



Graafik 3 Stickwater läbivool mikrofiltratsiooni korral ja Graafik 4 on toodud *Stickwateri* mikro ja nanofiltreerimise tootlikused.



Graafik 3 *Stickwater* läbivool mikrofiltratsiooni korral



Graafik 4 Filtri tootlikus Stickwateri nanofiltreerimise korral

Stickwater saab ca 2 x filtratsioonisüsteeme kasutades kontsentreerida. Mikrofiltratsioon tõstab algse kuivaine 5%lt 9%le. Edasi nanofiltratsiooni kasutades tõstame kuivaine mikrofiltratsiooni retendaadis 2,4% 10,8%le, ning permeaadiks on jäätmejaama suunatav vesi.

HEITVESI

Lisaks toorainest lähtuvatele tootmisahela materjalidele katsetati filtratsioonitöötlust ka heitvee puhastamiseks. Saadud tulemused on toodud Tabel 4.

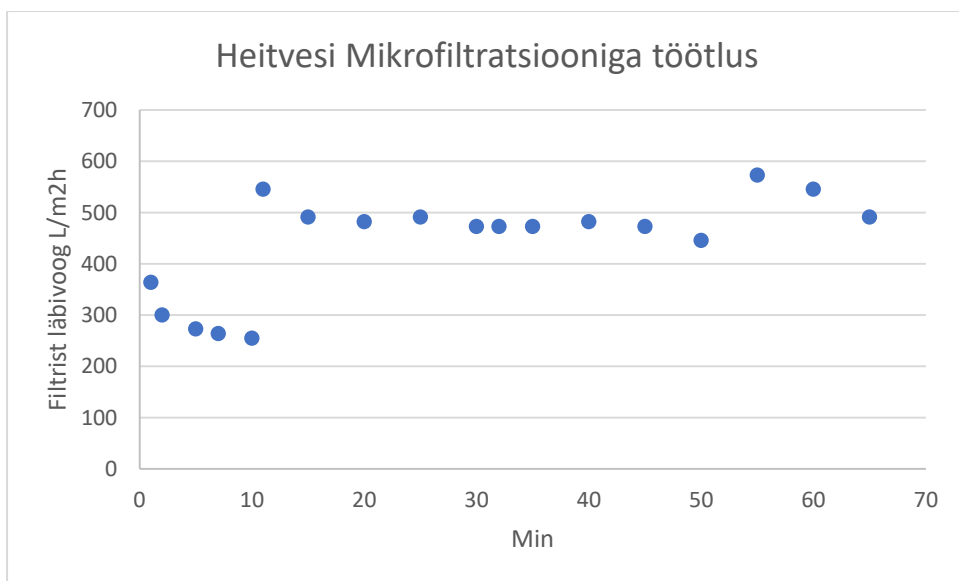
Tabel 4 Kalatööstuse heitvee puhastus filtratsioonisüsteemiga

Proovi nr	Proovi nimi	pH	Juhtivus mS/cm	Kuivaine %	Brix %	Valk g/100 g
1	Algproov - Heitvesi	8.87	2.987	0.0	0.7	-
2	Enne MF (80°C, 160 µm)	8.82	2.989	0.0	0.6	0,26
3	MF filtraat (enne NF)	8.95	2.726	0.0	0.6	0,21
4	MF kontsentraat	8.75	2.533	1.07	1.0	0,36
5	NF filtraat	9.13	1.983	0.0	0.7	0,17
6	NF kontsentraat	8.64	6.382	0.0	1.2	0,57

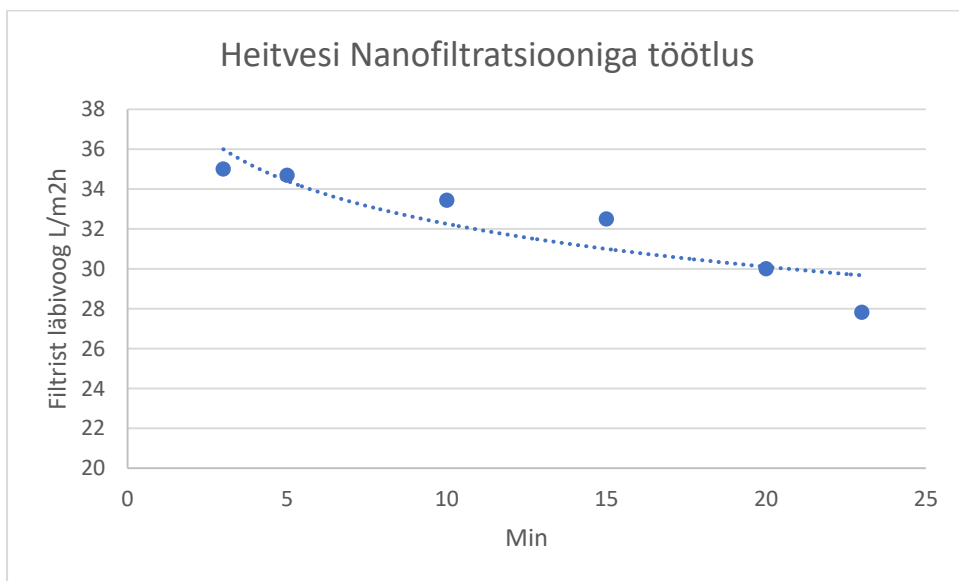
Täiendavalt määrati Stickwateri nanofiltratsiooni filtraadi ning heitvee filtreerimissaaduste Üldlämmastiku, üldfosfori ja keemilise hapniku tarbe väärtused, mis on toodud Tabel 5. Andmetest selgub, et filtratsioonisüsteem tõstab Stickwateri üldfosfori ja üldlämmastiku väärtust tasemele, kus viimast ei saa suunata heitvee puhastusjaama.

Tabel 5 Stickwateri ja heitvee keskkonnavalased näitajad

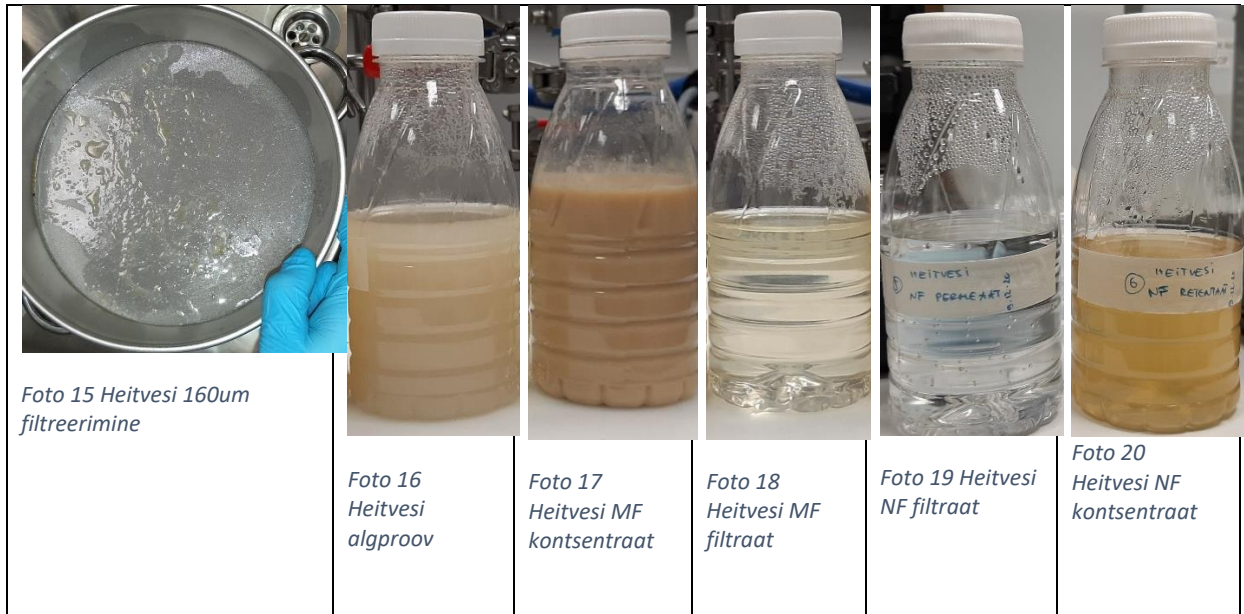
Proov	Keemiline hapniku tarve	Üldfosfor	Üldlämmastik
Heitvesi Algproov	17000	18	530
Heitvesi nanofiltratsioon kontsentraat	6800	51	1000
Heitvesi nanofiltratsioon filtraat	790	0,5	330
Stickwater nanofiltratsioon filtraat	8300	267	1900



Graafik 5 Heitvee töötlus MFigal, minutil 10 ja 50 muudeti pumba kiirust.



Graafik 6 Heitvee NFigal töötlemise tootlikus



Verevee ja Stickwateri koos filtreerimine

Analüüsid *stickwateri* ja verevee filtratsiooni tulemusi osutub, et verevesi ning stickwater kontsentreeruvad sarnaselt, otstarbekas oleks neid tootmisprotsessides kokku koguda ning üheskoos filtreerida. Nii hoiab kokku seadmete investeeringukulud kui ka opereerimise kulud. Katsetustest selgus ka, et nanofiltratsioon ei sobi kalatööstuses kontsentreerimiseks kuna välja filtreeritud vesi sisaldab liiga palju fosforit ja lämmastikku ning reoveejaamad ei ole võimelised sellist materjali vastu võtma.

Tulenevalt sellest, teostati verevee ja stickwateri segu kontsentreerimine üheskoos. Filtratsioonisüsteemi konfiguratsiooni muudeti selliselt, et nanofiltratsiooni aste vahetati pöördosmoosi vastu välja.

Teostati järgmised katsetused:

Uuritavad materjalid:

- Verevesi ja Stickwater vahekorras 2/7

Kasutatavad seadmed:

- Tsentrifuug Rotana 460R
- Filtratsioonisüsteem MMS koos temperatuurkontrollitud katlaga

Meetodid:

Filtratsioonid:

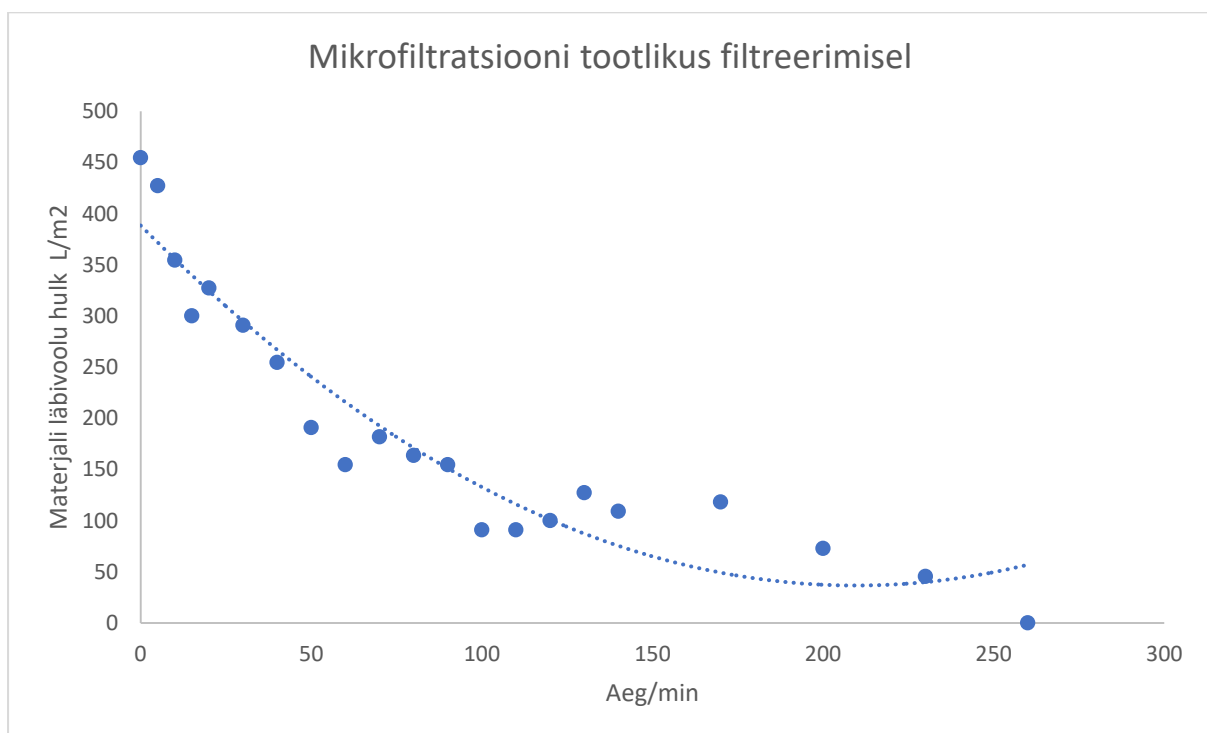
- Verevesi: 1.4 um Mikrofiltratsioon pindala 0,011m²
- Pöördosmoosfilter, edaspidi RO pindala 0,32m²

Koguti tööstuslikust dekantrist verevee proov ning tööstuslikust dikantrist Stickwater proov. Proovid segati vahekorras 2/7, mis vastab tööstuslikus protsessides tekkivatele materjali kogustele.

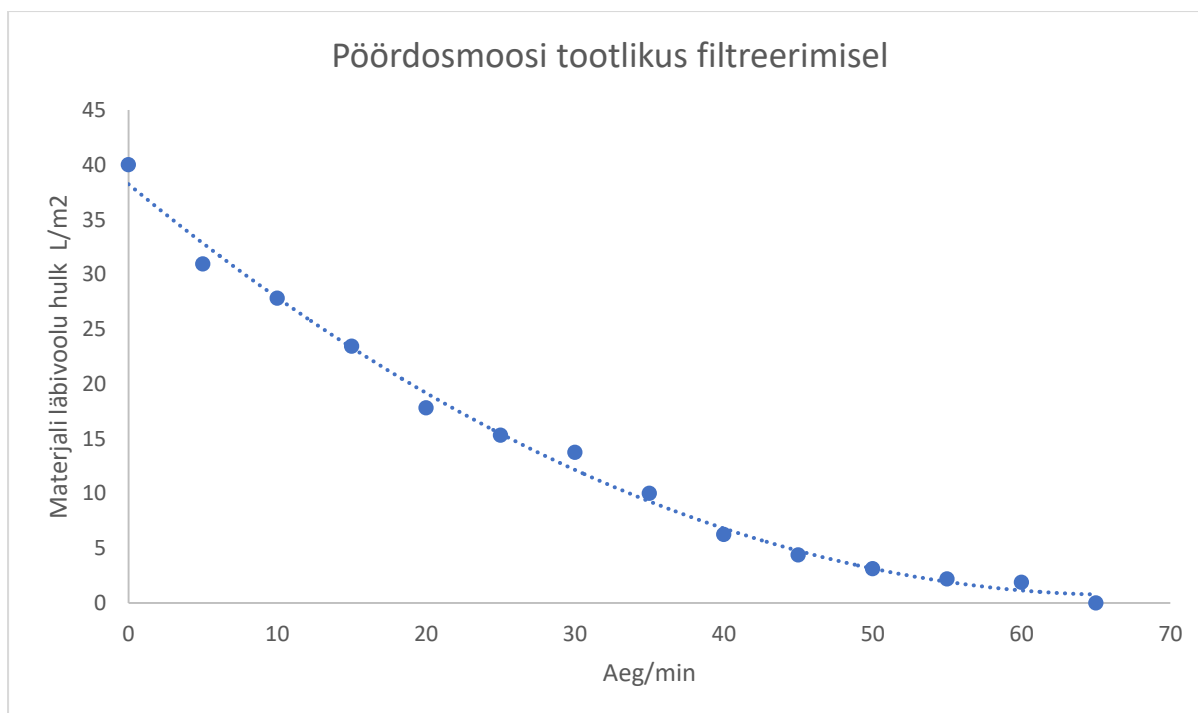
Tabelis on toodud filtratsioonikatse tulemused ja kontsentreerumise ulatus.

Tabel 6 Verevee ja stickwateri segu filtratsioonikatsete tulemused

	Proov	Protein content, as is %	Brix %	Dry weight, %	KHT mg/L	P mg/L	N mg/L
1	Tsentrifugeeritud Algproov	3,72	5,3%	4,38	-	-	-
2	MF kontsentraat	4,02	6,5%	5,73	-	-	-
3	MF filtraat	3,56	4,9%	4,12	-	-	-
4	RO filtraat	0,08	0,15%	0,20	650	0,59	70
5	RO kontsentraat	11,76	16,1%	12,93	-	-	-



Graafik 7 Mikrofiltratsiooni efektiivsus verevee ja Stickwateri töötlemisel



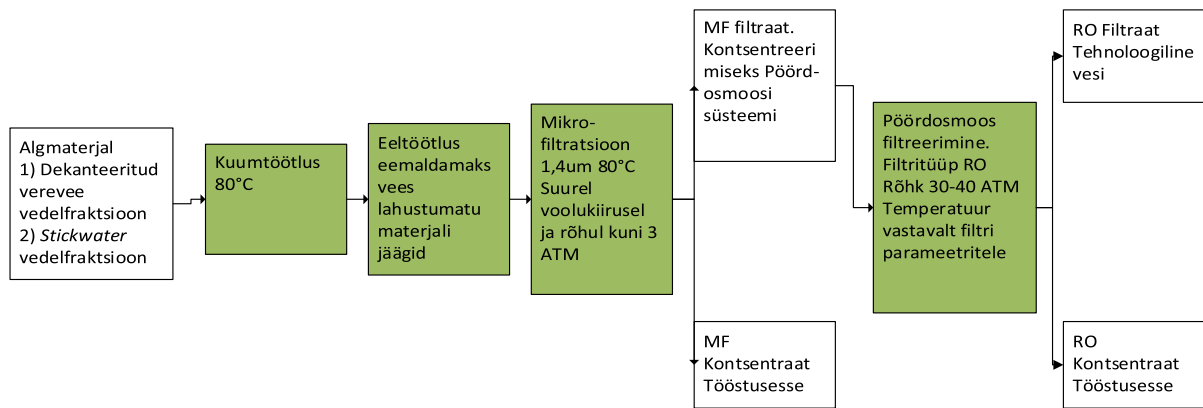
Graafik 8 Pöördosmoosifiltri tootlikus verevee ja stickwateri töötlemisel

Teostatud RO katsetusete materjalide bilanss:

Bilanss	Maht /ml	Kuivaine %	Kuivaine /g
Materjal sisse	13150	4,30%	
RO filtraat (vesi välja)	4900	0%	
MF kontsentraat (vaakumaurutisse)	6650	6%	379,05
RO kontsentraat (vaakumaurutisse)	1600	13%	206,4

Tööstusliku filtratsioonitehnoloogia maksumus ja parameetrid

Filtratsioonisüsteeme pakuvad teiste seas firmad Alfa Laval ja MMS. Filtratsioonisüsteeme soetama asudes saab näitena tuua ülal tehtud katsetuste seeria ning koostöös seadmetootjaga valida endale sobiva süsteemi, igale tööstuslikule lahendusele peab lähenema individuaalselt. Kirjeldatud mahtude 7000t/h filtreerimisega kontsentreerimise filtersüsteemi hinna suurusjärg on ~700k EUR. Süsteemi kogu voolutarve on ca 75kW. Auru tarvidus on ~250kg/h süsteemi pesu ajal ~170kg/h. Süsteem töötab kuni 20 tunniste vahetustega, mille järel tuleb filtrid puhastada, pideva läbivoolu konfiguratsioonis ei saa filtersüsteeme kasutada.



Joonis 5 Tööstusliku filtreerimise põhimõtteskeem

Projekti kokkuvõte

Toorkala töötlemisel tekib suures koguses erinevat tehnoloogilist vett, mis sisaldab materjale, mida saaks kalajahu tootmise juures ära kasutada. Selleks tuleb antud materjalid kontsentreerida, uurimustöös katsetati Fishoil kalatööstuse toorainete filtreerimist kuivaine kontsentreerimise eesmärgil. Kasutati mikro-, nano- ja pöördosmoos filtratsioonid ning määrati antud filtrite töötamisparameetrite sisendid soetamiseks tööstuslikku süsteemi. Kontsentreerimiseks kõige sobivam konfiguratsioon on pöördosmoosfiltrite kasutamine. Kui kontsentreerimisaste on nanofiltratsiooni süsteemidega võrreldav on välja filtreeritav vesi piisavalt puhas taaskasutamiseks tööstuslikes protsessides, vett utiliseerides ei ole ka puhastusseadmetele koormus suur. Filtreerimissüsteemid võimaldavad kuivaine sisaldust tõsta ca 2x. Filtratsioonisüsteemide maksumus toodud Fishoil tehase näite puhul jääb suurusjärku 700k EUR.

Lisade nimekiri

Lisadena on kaasas filtreerimiskatsetuste protokollid, kus on olemas kõik algandmed katsetuste kohta. Tabelitest leiab kokkuvõtlikult

1. Lisa 1 MF and NF with fish bloodwater
2. Lisa 2 MF and NF with fish stickwater
3. Lisa 3 MF and NF with fish wastewater
4. Lisa 4 MF and RO with fish and stickwater mix