Chương 1

TỔNG QUAN

1.1 GIỚI THIỆU ĐỀ TÀI

1.1.1 Đặt vấn đề

Nghề nuôi cá da trơn ở nước ta bắt đầu khởi sắc từ những năm 1993 với sản lượng lên tới hàng chục nghìn tấn/năm với 2 loài cá chính là cá ba sa (tên khoa học là Pangasius (Hamilton), Pangasius Bocourti (Souvage)) và cá tra (tên khoa học là Pangasius Micronemus hoặc Pangasius Hypopthalamus). Cá tra là một loài cá đặc sản của vùng sông Mê Kông. Sản phẩm chủ yếu là fitler đông lạnh, sản lượng xuất khẩu chiếm 80%, tiêu thụ nội địa chỉ 20%. Theo Hiệp hội Chế biến và Xuất khẩu Thủy sản (Vasep), 7 tháng đầu năm 2009, xuất khẩu thuỷ sản cả nước đạt hơn 1000 tấn, kim ngạch gần 2,2 tỉ USD [5].

Tuy nhiên, sự phát triển của ngành chế biến thuỷ sản cũng làm cho vấn đề ô nhiễm môi trường ngày càng lớn. Chất thải phát sinh trong ngành chế biến thuỷ sản bao gồm chất thải rắn (đầu, xương, vây,…) và nước thải có lẫn máu cá, nhớt cá. Lượng chất thải (nhất là nước thải) của ngành này thải vào môi trường ngày càng tăng về số lượng, biến động về thành phần. Theo số liệu thống kê, trong một năm, toàn bộ ngành chế biến thuỷ sản thải vào môi trường lượng nước thải từ 8 – 12 triệu m^3/năm [2], trong đó thành phần chủ yếu là lượng máu cá từ quy trình chế biến. Xét về khía cạnh môi trường, trong nước thải chế biến thuỷ sản, chỉ số BOD của máu cá khoảng 200 g/l, COD khoảng 400 g/l thậm chí máu đông có chỉ số BOD gần 900 g/l [2]. Điều này cho thấy nguồn nước thải bị ô nhiễm nặng nề nếu không có phương pháp xử lý phù hợp.

Nếu chế biến mỗi ngày khoảng 100 tấn cá thì lượng máu cá thải ra là 1.2 tấn, lượng nước thải dùng để rửa máu cá trung bình từ 1.3 – 1.5 m^3/tấn cá. Mặt khác, một tấn máu cá thu được ở trên thì tương đương với lượng chất khô khoảng 150 kg, trong đó protein chiếm 87% ($\approx$130.5 kg) [2].

Như vậy nhà máy không những tốn chi phí đầu tư quy trình xử lý nước thải mà còn lãng phí một lượng prôtêin không nhỏ từ máu cá. Bên cạnh đó, nước thải thải ra với hàm lượng chất khô quá lớn và giàu dinh dưỡng sẽ là môi trường thuận lợi để phát

triển mầm bệnh, gây ô nhiễm môi trường. Vì vậy, việc tách và thu hồi lượng máu cá này không những có ý nghĩa về mặt môi trường mà còn có lợi về mặt kinh tế.

Vì vậy, đề tài sau đây tập trung nghiên cứu: ***"Nghiên cứu công nghệ thu hồi máu cá trong nước thải chế biến thủy sản tại công ty TNHH XNK Thủy sản An Phát –Tiền Giang"*** nhằm xử lý nước thải nhà máy chế biến thủy sản và thu hồi lượng máu cá để làm nguyên liệu cho chế biến thức ăn gia súc hoặc thức ăn thủy hải sản.

1.1.2 Mục tiêu của đề tài

Đề tài được nghiên cứu nhằm mục đích:

- Nghiên cứu xác định thành phần nước thải chứa máu cá và đề xuất phương pháp thu hồi máu cá.
- Nghiên cứu xác định các điều kiện công nghệ (độ pha loãng, nhiệt độ, sự có mặt và nồng độ các chất keo tụ, pH…) đến hiệu quả thu hồi máu cá.

1.1.3 Nội dung nghiên cứu của đề tài

Để đạt được mục tiêu đề ra, nội dung nghiên cứu bao gồm các vấn đề sau:

1. Tổng quan lý thuyết.
2. Khảo sát về thực trạng thải bỏ máu cá trong quy trình chế biến.
3. Đề xuất phương pháp thu hồi máu cá trong nước thải chế biến thủy sản.
4. Nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ, thời gian, pH, loại và nồng độ chất keo tụ đến hiệu suất của quá trình kết tụ (hiệu suất thu hồi máu cá).
5. Xây dựng mô hình công nghệ quy mô phòng thí nghiệm của quá trình thu hồi, đánh giá khả năng tách và thu hồi máu cá trong nước thải nhà máy chế biến thuỷ sản của công ty.

1.1.4 Phương pháp nghiên cứu

- Phương pháp nghiên cứu tài liệu
- Phương pháp thực nghiệm trong phòng thí nghiệm
- Phương pháp phân tích
- Phương pháp xử lý số liệu.

1.2 TỔNG QUAN TÀI LIỆU

1.2.1 Tổng quan về ngành chế biến thủy sản ở Việt Nam [6, 13, 14, 15]

Ngành thủy sản bao gồm: ngành nuôi trồng và chế biến thủy sản. Trong đó, ngành chế biến thuỷ sản là một phần cơ bản, ngành có hệ thống cơ sở vật chất tương đối lớn, bước đầu tiếp cận với trình độ khu vực, đội ngũ quản lý có kinh nghiệm, công nhân kỹ thuật có tay nghề giỏi.

Ngành chế biến thủy sản ngày càng mở rộng quy mô sản xuất phục vụ cho nhu cầu ngày càng cao của con người. Sản phẩm của ngành chế biến thủy sản rất đa dạng và phong phú với nhiều phương thức chế biến thủy sản khô, nước mắm, sản phẩm lên men, sản phẩm hun khói, đồ hộp thủy sản và chả cá rán, cá phi lê, ….

Đối với hàng chế biến xuất khẩu, ngành đang chuyển dần từ hình thức bán nguyên liệu sang xuất khẩu các sản phẩm tươi sống, sản phẩm ăn liền và sản phẩm bán lẻ siêu thị có giá trị cao hơn.

Hiện nay, cả nước có khoảng 168 nhà máy, cơ sở chế biến đông lạnh với công suất tổng cộng khoảng 100.000 tấn sản phẩm/ năm [5]. Sản lượng thủy sản chế biến 9 tháng đầu năm 2009 ước tính đạt 3623.3 nghìn tấn, trong đó sản lượng cá đạt 2755.3 nghìn tấn (tổng sản lượng cá tra xuất khẩu 7 tháng năm 2009 là 326.000 tấn, kim ngạch xuất khẩu đạt hơn 737,1 triệu USD), tôm đạt 380.4 nghìn tấn. Nhìn chung sản lượng và giá trị xuất khẩu đều giảm so với cùng kỳ năm 2008 nhưng trong 3 tháng, từ tháng 5 đến tháng 7, sản lượng và giá trị xuất khẩu cá tra của Việt Nam tăng so với năm 2008.

Đồng bằng sông Cửu Long hiện có xấp xỉ 120 doanh nghiệp chế biến thủy sản xuất khẩu (công suất khoảng 3.200 tấn/ngày). Năm 2007, xuất khẩu cá tra, cá ba sa đạt 1 tỷ USD, xuất khẩu gần 400.000 tấn phi lê [13].

Ngành thủy sản là ngành có nhiều tiềm năng phát triển. Vị trí của xuất khẩu thủy sản Việt Nam khá vững chắc và hiện là một trong 10 nước có giá trị thủy sản xuất khẩu hàng đầu thế giới và nằm trong nhóm 4 ngành hàng có giá trị xuất khẩu hơn 3 tỷ USD của Việt Nam năm 2007. Các thị trường xuất khẩu quan trọng của Việt Nam hiện nay là Hoa Kỳ, Nhật Bản, Trung Quốc và EU [5].

Việc gia nhập WTO mang lại nhiều lợi thuận lợi cho các doanh nghiệp thủy sản, ngành đang chiếm tới 8.6% tổng kim ngạch xuất khẩu cả nước[13]. Tốc độ phát triển xuất khẩu thủy sản rất lớn và tiềm năng phát triển thêm còn rất rộng.

1.2.2 Tổng quan về công ty TNHH XNK Thủy sản An Phát [1, 11]

1.2.2.1 Giới thiệu chung về công ty

- Tên công ty: Công ty TNHH XNK Thủy sản An Phát
- Địa chỉ: lô 25, khu công nghiệp Mỹ Tho, tỉnh Tiền Giang.
- Năm thành lập: tháng 10/1996
- Năm bắt đầu hoạt động: 1997
- Tình hình sản xuất kinh doanh:

Bảng 1.1 *Tình hình sản xuất kinh doanh của công ty năm 2006, 2007 và 2008*

	Năm 2006	**Năm 2007**	**Năm 2008**
Sản phẩm	Cá tra	Cá ba sa	Cá ba sa
Sản lượng	1500 tấn	2800 tấn	3080 tấn
Kim ngạch	12.000.000 USD	20.645.000 USD	22.709.500 USD
Thị trường	Châu âu, Nhật, Trung Quốc,…	Mỹ, Châu Âu, Nhật, Hàn Quốc,	Mỹ, Châu Âu, Nhật, Hàn Quốc,…

(Nguồn: Công ty TNHH XNK Thủy sản An Phát)

1.2.2.2 Cơ cấu tổ chức

Tổng số công nhân sản xuất: 363 người.

Số lượng công nhân tại thời điểm cao nhất/ca sản xuất: 363 người. Trong đó:

- Khu tiếp nhận nguyên liệu: 12 người.
- Khu vực sơ chế: 98 người.
- Khu vực chế biến: 121 người.
- Khu vực cấp đông bao gói: 26 người.
- Khu vực khác: 82 người.

- Khu vực băng chuyền IQF: 24 người.

1.2.2.3 Tóm tắt hiện trạng sản xuất

✓ ***Nhà xưởng***

Tổng diện tích các khu vực sản xuất chính: 2.916.34 m^2. Trong đó:

- Khu vực tiếp nhận: 84.00m^2.
- Khu vực sơ chế: 182.00m^2.
- Khu vực chế biến: 227.94m^2.
- Khu vực cấp đông: 926.40m^2.
- Khu vực kho lạnh: 261.00m^2.
- Khu vực sản xuất khác: 1232.00m^2.

✓ ***Mô tả hiện trạng điều kiện cơ sở vật chất nhà xưởng và kết cấu:***

Kết cấu nhà xưởng khung thép tiền chế, tường xây gạch thu hồi, mái lợp tol mạ kẽm, xung quanh bên trong ốp gạch men cao 1.25m. Các vách ngăn bằng nhôm, kính. Nền bằng đá mài màu trắng, trần tấm nhôm sóng. Trang bị các thiết bị lạnh, quạt thông gió.

✓ ***Trang thiết bị chính***

Bảng 1.2 *Trang thiết bị chính trong Công ty TNHH XNK Thủy sản An Phát – Tiền Giang.*

STT	Tên trang thiết bị	Nước sản xuất	Số lượng	Năm đưa vào sử dụng
1	Hệ thống cấp đông tiếp xúc 1tấn/mẻ. Sabro – HM128L	Đan Mạch	04 bộ	1997
2	Hệ thống kho trữ đông 200 tấn Capland 15HP	Mỹ	04 bộ	1997
3	Hệ thống hấp- Cấp đông IQF 500kg/h-Carnitech-Mycom	Đan Mạch	01 bộ	2002
4	Hệ thống kho trữ đông 150 tấn Bitzer + Surely	Đức + Nhật	01 bộ	2002
5	Các thiết bị khác: ▪ Máy hút chân không ▪ Máy dò kim loại ▪ Nồi hơi	Đài Loan Nhật Việt Nam Đan Mạch	01cái 01cái 01cái 01cái	 2002 2002 2002

	▪ Máy làm lạnh nước ▪ Máy SX đá vẩy 15tấn/ngày ▪ Hệ thống xử lý, lọc nước 60m^3/giờ	Việt Nam Việt Nam	01cái 01	2002 1997 1997

(Nguồn: Công ty TNHH XNK Thủy sản An Phát)

Nhận xét chung về hiện trạng hoạt động của các thiết bị: Các loại trang thiết bị đang hoạt động tốt.

✓ ***Hệ thống phụ trợ***

Nguồn nước sử dụng cho khu vực sản xuất:

Nguồn nước đang sử dụng: Nước giếng khoan với độ sâu 140m. Phương pháp đảm bảo chất lượng nước cung cấp cho khu vực sản xuất (kể cả khu vực sản xuất nước đá).

- Hệ thống có lắng lọc với 01 bể chứa có dung tích 400m^3.
- Hệ thống khử trùng dùng Chlorine định lượng.

Nguồn nước đá:

- Tự sản xuất: đá vẩy với công suất 15 tấn/ngày.
- Mua ngoài: đá cây với công suất 120 tấn/ngày.

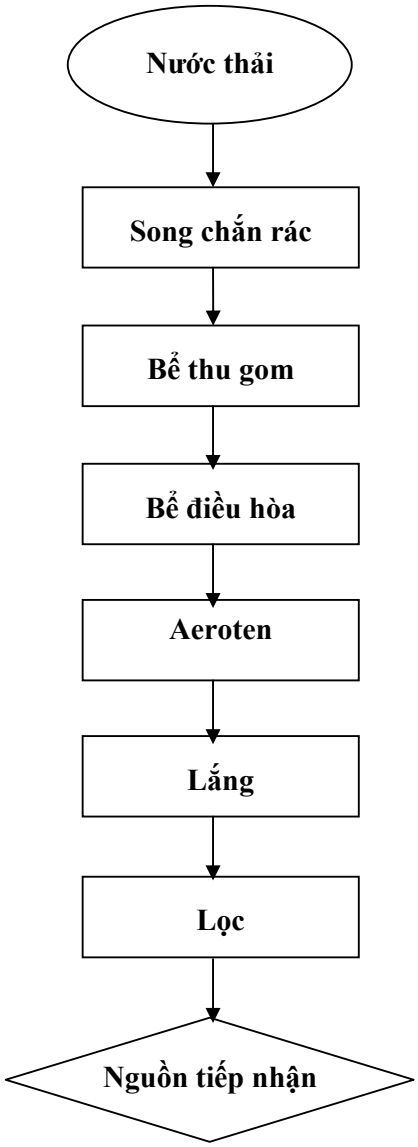
1.2.2.4 Hệ thống xử lý nước thải

Bảng 1.3 *Nồng độ các chất ô nhiễm trong nước thải của nhà máy*

Các chỉ tiêu	Đơn vị	Số liệu
BOD_5	mg/l	1800
COD	mg/l	3200
SS	mg/l	450
Nitơ tổng	mg/l	120
Phospho tổng	mg/l	16
pH	-	7.1-7.4
Nhiệt độ	^{0}C	28
Dầu mỡ, mg/l	mg/l	250

(Nguồn: Công ty TNHH XNK Thủy sản An Phát)

Quy trình xử lý nước thải:



Hình 1.1 *Sơ đồ công nghệ xử lý nước thải của công ty An Phát*

- ***Chất thải rắn:*** thịt cá vụn, đầu, vây, xương cá được thu gom bán cho các nhà máy chế biến thức ăn gia súc.

1.2.2.5 Quy trình sản xuất của công ty

❖ **Đặc tính nguyên liệu – nhiên liệu**

Nguyên liệu

Nguồn nguyên liệu chủ yếu được vận chuyển về công ty là cá tra, cá basa phục vụ cho việc chế biến các sản phẩm đông lạnh xuất khẩu (thịt cá tra, basa phi lê, da cá, các sản phẩm giá trị tăng từ cá tra …). Số lượng nguyên liệu được vận chuyển từ các

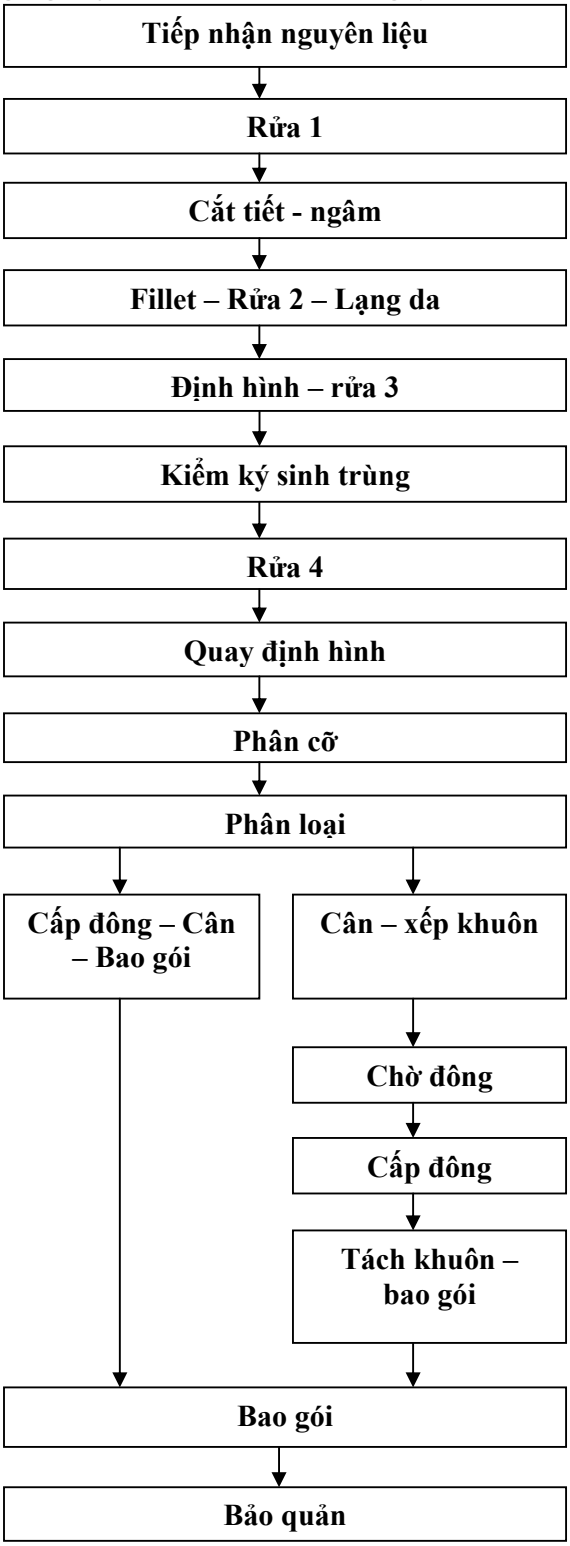
địa phương về công ty luôn thay đổi tùy theo đơn đặt hàng và nhu cầu của thị trường. Do các loại thuỷ hải sản tươi sống rất dễ bị hỏng hoặc giảm phẩm chất nếu không được chuyên chở, giao nhận, tồn trữ đúng kỹ thuật nên nguyên liệu thuỷ hải sản được chuyên chở và giao nhận bằng các xe lạnh chuyên dùng của công ty và được tồn trữ trong các kho lạnh với thời gian quy định chặt chẽ.

Nhiên liệu

Nhiên liệu được sử dụng chủ yếu là dầu DO dùng cho lò hơi, chạy máy phát điện. Ngoài ra còn có nước để rửa nguyên liệu, hoá chất khử trùng. Đối với hoá chất khử trùng dùng trong chế biến thuỷ sản đông lạnh thì công ty sử dụng Chlorine. Mục đích của việc khử trùng là nhằm bảo quản sản phẩm và vệ sinh nhà xưởng theo tiêu chuẩn của ngành.

❖ ***Quy trình sản xuất***

Sơ đồ qui trình công nghệ fillet cá: 100 tấn cá/ngày.



Hình 1.2 *Sơ đồ qui trình công nghệ fillet cá*

1.2.2.6 Vấn đề gây ô nhiễm của công ty

Tương tự như các công ty chế biến thủy sản khác nói riêng và ngành chế biến thủy sản nói chung, vấn đề gây ô nhiễm môi trường mà công ty cần quan tâm trong quá trình sản xuất là ô nhiễm môi trường do khí thải, bụi, mùi, ô nhiễm môi trường do chất thải rắn và ô nhiễm môi trường do nước thải.

❖ ***Ô nhiễm do khí thải***

Khí thải phát sinh từ nhà máy chủ yếu từ các lò hơi sử dụng dầu DO, máy phát điện, các máy nén khí của các thiết bị đông lạnh với các loại khí như: NH_3, NO_2, SO_2, bụi, H_2S. Tuy vậy, mức độ ô nhiễm không lớn và có thể khống chế nếu công ty thường xuyên quan tâm đến việc bảo hành và sửa chữa trang thiết bị.

❖ ***Ô nhiễm do chất thải rắn***

Lượng chất thải rắn thải ra ngày càng nhiều trong quá trình sản xuất nếu không có biện pháp xử lý kịp thời thì sẽ gây ô nhiễm mùi, ảnh hưởng đến môi trường xung quanh. Hiện nay công ty đã có biện pháp tách riêng chất thải rắn từ khu vực sản xuất với chất thải sinh hoạt, chất thải rắn từ khu sản xuất được đưa ra khỏi nhà máy và mang đi xử lý theo quy định chung. Chất thải rắn từ khâu bao bì, đóng gói … và chất thải rắn sinh hoạt được tập trung về vị trí riêng và được cơ quan quản lý công trình vệ sinh công cộng mà công ty hợp đồng vận chuyển ra bãi đỗ.

❖ ***Ô nhiễm do nước thải***

Nguồn nước thải phát sinh trong quá trình hoạt động:

- ***Nước thải sản xuất:*** phát sinh chủ yếu từ khâu rửa nguyên liệu trong quá trình tiếp nhận, sơ chế thủy sản. Đây là loại nước thải có nồng độ các chất ô nhiễm cao nhất.

- ***Nước thải vệ sinh công nghiệp:*** đây là lượng nước cần dùng cho việc rửa sàn nhà mỗi ngày, ngoài ra còn dùng cho việc rửa máy móc, thiết bị, rửa xe…

- ***Nước thải sinh hoạt:*** nước thải ra từ việc tắm giặt, vệ sinh của toàn bộ công nhân, cán bộ trong xí nghiệp.

Bảng 1.4 *Nồng độ các chất ô nhiễm trong nước thải sinh hoạt tính theo bình quân đầu người.*

Các chỉ tiêu	Đơn vị	Số liệu
BOD_5	mg/l	200
COD	mg/l	500
SS*	mg/l	220
Nitơ tổng	mg/l	40
pH	-	6.8

(Nguồn: tính toán theo giáo trình Xử lý đô thị và công nghệ tính toán thiết kế công trình – Lâm Minh Triết, Nguyễn Thanh Hùng, Nguyễn Phước Dân)

Cả ba loại nước thải trên được thoát vào đường mương dẫn nước thải đến khu vực xử lý nước thải của công ty.

Tổng lưu lượng của ba loại nước thải này dao động khoảng 400 m^3/ng.đ [1].

1.2.3 Hiện trạng thải bỏ máu cá

- Công suất chế biến cá trung bình: 100tấn/ngày
- Lượng máu thải ra mỗi ngày tính theo nguyên liệu cá: khoảng 1.6 tấn máu cá/100 tấn cá.
- Lượng nước dùng rửa cá mỗi ngày: 100 m^3/100tấn cá

Theo sơ đồ quy trình chế biến cá fillet của Công ty TNHH XNK Thủy sản An Phát thì nước thải phát sinh từ rất nhiều công đoạn trong quy trình sản xuất. Theo thực tế chúng tôi khảo sát thì lượng nước thải thải ra tại khâu cắt tiết – ngâm rửa cá là nhiều nhất. Trong đó, chỉ số BOD, COD trong nước thải tại khâu cắt tiêt – ngâm rửa cá là rất cao.

Nước thải từ khâu này được thu gom chung với nước thải của toàn bộ quy trình sản xuất, sau đó dẫn đến hệ thống xử lý nước thải của nhà máy.

Nước thải đầu ra đạt loại C trước khi dẫn sang khu xử lý nước thải tập trung của khu công nghiệp.

Tuy nhiên, hệ thống xử lý nước thải thường xuyên bị quá tải, hoạt động không hiệu quả. Như vậy, công ty không những tốn chi phí đầu tư và vận hành hệ thống xử lý nước thải mà còn lãng phí một lượng protein không nhỏ từ nguồn máu cá. Bên cạnh đó, nước thải ra của Công ty với hàm lượng chất khô khá lớn và giàu dinh dưỡng sẽ

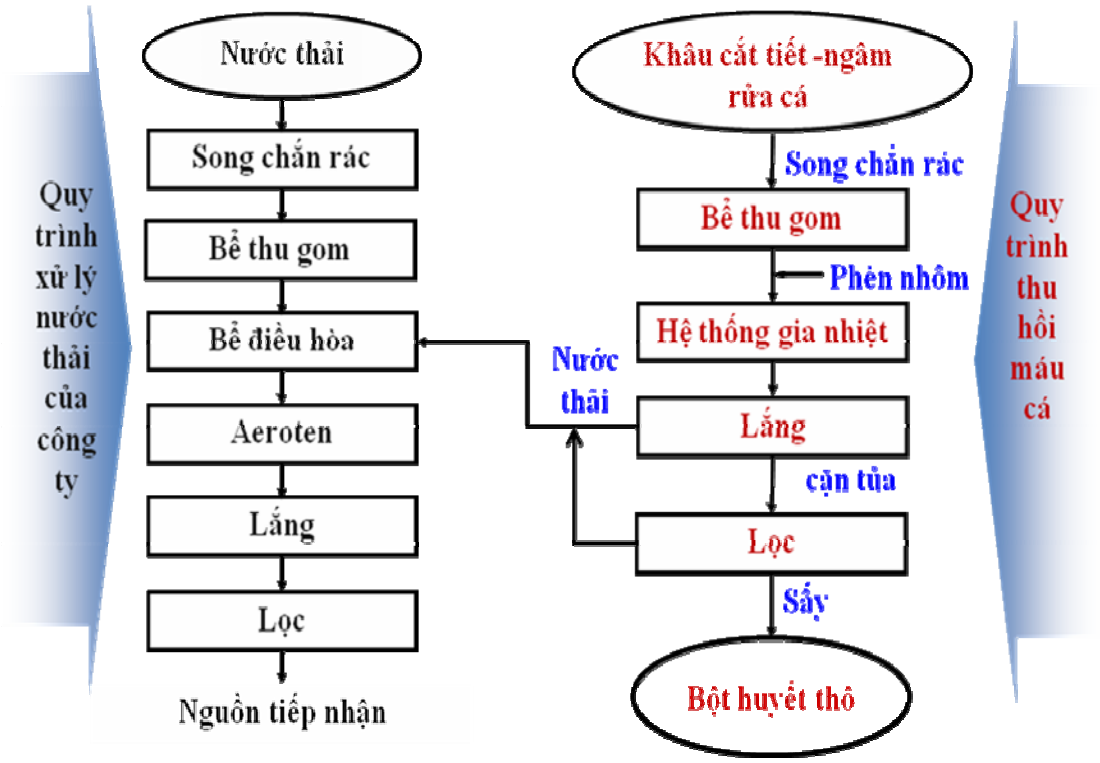
làm môi trường thuận lợi để phát triển mầm bệnh, gây ô nhiễm môi trường. Do vậy, nếu chúng ta kết hợp thu hồi được máu cá và đưa nước sau khi thu hồi máu cá vào hệ thống xử lý nước thải của nhà máy thì sẽ giảm nồng độ các chất ô nhiễm dẫn tới giảm chi phí đầu tư cho quy trình xử lý nước thải, đồng thời đem lại hiệu quả về kinh tế cho nhà máy.

1.2.4 Khả năng thu nhận máu cá

Qua quá trình khảo sát thực tế chúng tôi nhận thấy hiện tại công ty có hai đường dẫn nước thải chính bao gồm: nước thải sinh hoạt và nước thải sản xuất. Tuy nhiên, hai đường dẫn nước thải này đều được tập trung vào một hố thu gom, sau đó dẫn vào hệ thống xử lý chung của công ty. Do đó, nếu chúng ta tiến hành thu hồi máu cá từ nước thải trong hố thu gom nước thải chung của nhà máy thì sẽ không có hiệu quả do nồng độ máu cá trong nước thải quá thấp.

Chính vì vậy, chúng tôi đề nghị thu gom nước thải tại khâu cắt tiết – ngâm rửa cá riêng để tiến hành thu hôi máu cá. Như vậy, hiệu quả thu hồi sẽ rất cao.

1.2.5 Quy trình công nghệ xử lý nước thải CBTS đề xuất



Hình 1.3 *Sơ đồ quy trình công nghệ xử lý nước thải CBTS đề xuất*

Thuyết minh quy trình:

Nước thải tại công đoạn cắt tiết – ngâm rửa cá sẽ được đưa cào bể thu gom, sau đó đưa qua bể kết tủa, ở đây sử dụng các tác nhân gây kết tủa, nước thải sau đó được đưa qua bể lắng, cặn tủa thu được đem đi lọc, sấy ta thu được chất khô, còn nước sau lắng được đưa qua bể thu gom của hệ thống xử lý nước thải của nhà máy.

1.2.6 Cơ sở lý thuyết của các quá trình [7, 10]

1.2.6.1 Quá trình lắng

Lắng là phương pháp thường dùng nhất để tách huyền phù và chất keo (được hợp lại dưới dạng bông cặn sau giai đoạn keo tụ - kết bông). Mỗi hạt rắn không hòa tan trong nước thải khi lắng sẽ chịu tác động của hai lực: trọng lực và lực cản xuất hiện khi hặt rắn chuyển động dưới tác động của trọng lực. Mối tương quan giữa hai lực đó quyết định tốc độ lắng của hạt rắn.

Trọng lượng P của hạt rắn phụ thuộc vào khối lượng, kích thước và tỉ trọng của nó. Lực cản P_1 phụ thuộc vào kích thước, hình dạng, tốc độ rơi của hạt rắn và độ nhớt của nước thải.

Tùy theo nồng độ và bản chất các hạt cặn (tỉ trọng và hình dạng) người ta phân biệt bốn kiểu lắng: lắng các hạt đồng nhất ổn định, lắng các hạt cặn không đồng nhất có khả năng keo tụ, lắng chậm lại (do lớp cặn có nồng độ cao) và lắng kiểu nén bùn.

- ***Kiểu 1: Lắng hạt đồng nhất ổn định***

Kiểu lắng này (gọi là lắng hạt rời hoặc cá thể) được đặc trưng bởi: các hạt cặn bảo toàn tính chất vật lý ban đầu của chúng (hình dạng, kích thước, tỉ trọng) trong quá trình lắng. Vận tốc lắng độc lập với nồng độ hạt cặn: có nghĩa là các định luật cổ điển của Newton và Stoke áp dụng được trong trường hợp này.

Khi một hạt cặn đồng nhất ổn định lắng, vận tốc của nó tăng dần đến giá trị ma các lực lắng (trọng lượng) cân bằng với các lực ma sát. Trạng thái dVp/ dt = 0 tương ứng với điểm cân bằng các lực tác dụng lên hạt cặn.

- ***Kiểu 2: Lắng các hạt cặn không đồng nhất có khả năng keo tụ (các hạt cặn keo tụ)***

Trong kiểu lắng này, các cặn trong quá trình lắng vẫn có hiện tượng kết tụ. Vì thế các tính chất vật lý của các cặn (hình dạng, kích thước, tỉ trọng và vận tốc lắng) thay đổi trong quá trình lắng.

Lắng một dung dịch nước có các hạt keo tụ không những phụ thuộc vào các đặc tính lắng của các keo bông mà còn phụ thuộc vào đặc tính keo tụ của chúng. Vận tốc lắng phụ thuộc vào đường kính, tỉ trọng của các hạt cặn và độ nhớt động lực học của nước.

Tỉ lệ kết bông của các hạt cặn trong bể lắng phụ thuộc vào:

- ✓ Khoảng cách giữa các phân tử chuyển động.
- ✓ Điện tích bề mặt
- ✓ Gradient vận tốc trong bể
- ✓ Nồng độ các hạt cặn

✓ Đường kính các hạt cặn

- ***Kiểu 3: Lắng bị chậm lại***

Kiểu lắng này đặc trưng bởi nồng độ các hạt cặn cao. Điều đó tạo ra một lớp các hạt cặn và làm xuất hiện một ranh giới rõ rang giữa các chất rắn lắng xuống và chất lỏng nổi lên trên.

- ***Kiểu 4: Lắng theo kiểu nén bùn***

Trong kiểu lắng này, các hạt cặn tiếp xúc với nhau và lắng xuống, lớp này chồng lên lớp kia.

1.2.6.2 Đông tụ và keo tụ

Quá trình lắng chỉ có thể tách được các hạt rắn huyền phù nhưng không thể tách được các chất gây nhiễm bẩn ở dạng keo và hoà tan vì chúng là những hạt rắn có kích thước quá nhỏ. Để tách các hạt rắn đó một cách có hiệu quả bằng phương pháp lắng, cần tăng kích thước của chúng nhờ sự tác động tương hỗ giữa các hạt phân tán liên kết thành tập hợp các hạt, nhằm tăng vận tốc lắng của chúng. Việc khử các hạt keo rắn bằng lắng trọng lượng đòi hỏi trước hết cần trung hoà điện tích của chúng, thứ đến là liên kết chúng với nhau. Quá trình trung hoà điện tích thường được gọi là quá trình đông tụ (coagulation), còn quá trình tạo thành các bông lớn hơn từ các hạt nhỏ gọi là quá trình keo tụ (flocculation).

- ***Phương pháp đông tụ***

Quá trình thuỷ phân các chất đông tụ và tạo thành các bông keo xảy ra theo các giai đoạn sau :

$$Me^{3} + HOH \Leftrightarrow Me(OH)^{2+} + H^{+}$$
$$Me(OH)^{2+} + HOH \Leftrightarrow Me(OH)^{+} + H^{+}$$
$$Me(OH)^{+} + HOH \Leftrightarrow Me(OH)_3 + H^{+}$$
$$\overline{\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad}$$
$$Me^{3+} + 3HOH \Leftrightarrow Me(OH)_3 + 3H^{+}$$

Chất đông tụ thường dùng là muối nhôm, sắt hoặc hoặc hỗn hợp của chúng. Việc chọn chất đông tụ phụ thuộc vào thành phần, tính chất hoá lý, giá thành, nồng độ tạp chất trong nước, pH.

Các muối nhôm được dùng làm chất đông tụ: $Al_2(SO_4)_3.18H_2O$, $NaAlO_2$, $Al(OH)_2Cl$, $KAl(SO_4)_2.12H_2O$, $NH_4Al(SO_4)_2.12H_2O$. Thường dùng sunfat nhôm làm

chất đông tụ vì hoạt động hiệu quả pH = 5 – 7.5, tan tốt trong nước, sử dụng dạng khô hoặc dạng dung dịch 50% và giá thành tương đối rẻ.

Các muối sắt được dùng làm chất đông tụ: $Fe_2(SO_4)_3.2H_2O$, $Fe_2(SO_4)_3.3H_2O$, $FeSO_4.7H_2O$ và $FeCl_3$. Hiệu quả lắng cao khi sử dụng dạng khô hay dung dịch 10 - 15%.

- ***Phương pháp keo tụ***

Keo tụ là quá trình kết hợp các hạt lơ lửng khi cho các chất cao phân tử vào nước. Khác với quá trình đông tụ, khi keo tụ thì sự kết hợp diễn ra không chỉ do tiếp xúc trực tiếp mà còn do tương tác lẫn nhau giữa các phân tử chất keo tụ bị hấp phụ trên các hạt lơ lửng. Sự keo tụ được tiến hành nhằm thúc đẩy quá trình tạo bông hydroxyt nhôm và hydroxyt sắt với mục đích tăng vận tốc lắng của chúng. Việc sử dụng chất keo tụ cho phép giảm chất đông tụ, giảm thời gian đông tụ và tăng vận tốc lắng.

Cơ chế làm việc của chất keo tụ dựa trên các hiện tượng sau: hấp phụ phân tử chất keo trên bề mặt hạt keo, tạo thành mạng lưới phân tử chất keo tụ. Sự dính lại các hạt keo do lực đẩy Van Der Walls. Dưới tác động của chất keo tụ giữa các hạt keo tạo thành cấu trúc 3 chiều, có khả năng tách nhanh và hoàn toàn ra khỏi nước.

Chất keo tụ thường dùng có thể là hợp chất tự nhiên và tổng hợp chất keo tự nhiên là tinh bột, ete, xenluloce, dectrin $(C_6H_{10}O_5)_n$ và dioxyt silic hoạt tính ($xSiO_2.yH_2O$).

1.2.7 Tổng quan nguồn nguyên liệu, sản phẩm [2, 3]

1.2.7.1 Máu

Máu là một loại mô liên kết đặc biệt với thành phần cơ bản bao gồm dịch lỏng là huyết tương và phần tế bào là hồng cầu.

Hình 1.4 *Tế bào máu [15]*

- ***Cấu tạo, đặc tính hình thái học và những tính chất vật lý, hóa học của máu***

Máu là một tổ chức di động được tạo thành từ thành phần hữu hình là các tế bào (hồng cầu, bạch cầu, tiểu cầu) và huyết tương. Chức năng chính của của máu là cung cấp các chất nuôi dưỡng và cấu tạo các tổ chức cũng như loại bỏ các chất thải trong quá trình chuyển hóa của cơ thể như khí cacbonic và acid lactic. Máu cũng là phương tiện vận chuyển của các tế bào (bao gồm tế bào có chức năng bảo vệ cơ thể và tế bào bệnh lý), các chất khác nhau (các amino acid, lipid, hormone) giữa các tổ chức và cơ quan trong cơ thể. Các rối loạn về thành phần cấu tạo của máu hay ảnh hưởng đến sự tuần hoàn bình thường của nó có thể dẫn đến rối loạn chức năng của nhiều cơ quan khác nhau.

Máu gia súc, gia cầm là một dạng mô liên kết có vai trò rất quan trọng đối với đời sống động vật. Cấu trúc của máu gồm hai phần rõ rệt: phần lỏng gọi là huyết tương, phần hữu hình gọi là huyết cầu (hồng cầu, bạch cầu, tiểu cầu). Tỉ lệ huyết tương và huyết cầu rất khác nhau giữa các loài gia súc.

Trong cơ thể động vật máu nóng, lượng máu chiếm 3-5% trọng lượng, trong đó khoảng 35-45% hồng cầu, phần còn lại là huyết tương. Trong máu có khoảng 10-17% protein tùy loại động vật nên có thể coi như máu cá là “thịt lỏng”.

- Tỷ trọng: tỷ trọng toàn phần của máu là 1.05-1.06. Trong đó, tỷ trọng huyết tương là 1.03, tỷ trọng của huyết cầu là 1.1. Tỷ trọng thay đổi tùy theo nồng độ của protein và huyết cầu trong máu.
- pH: giá trị pH khoảng 7.39 điều này dẫn đến máu có tính kiềm.

- Độ nhớt: độ nhớt của máu so với nước là 3.8/1-4.5/1: giá trị này phụ thuộc vào nồng độ của protein và số lượng huyết cầu.
- Áp suất thẩm thấu: áp suất thẩm thấu của máu gần bằng 7.5 atm, trong đó phần lớn là do muối NaCl gây ra và một phần nhỏ là do các protein hòa tan. Áp suất thẩm thấu của máu quyết định sự phân phối nước trong cơ thể.

Dưới tác dụng của nhiệt máu bị đông đặc, một phần nước tự do trong máu bị thoát ra ngoài. Bản chất đông đặc của máu là sự biến tính và kết vón cục các tiểu phần protein. Các tiểu phần protein huyết thanh khác nhau đông đặc ở nhiệt độ khác nhau: albumin ở 67^0C; globulin ở 69- 75^0C; fibriogen ở 56^0C. Để đông đặc hoàn toàn máu cần nâng nhiệt đến 80^0C.

- ***Thành phần hóa học của máu***

Máu là một dung dịch keo, thành phần cơ bản là protein. Ngoài ra, trong máu còn có một số thành phần khác nhau như chất khoáng, carbonhydrate, lipit, các vitamin, sắc tố, các mem, hoocmon và những chất có hoạt tính sinh học khác.

- ***Một số vấn đề thường gặp ở máu cá***

Máu cá cũng như các loại máu khác chứa nhiều thành phần có giá trị dinh dưỡng cao như vi khoáng, amino acid, vitamin B, C…, protein, glucid, lipid nên rất thuận lợi cho vi sinh vật phát triển như vi khuẩn Samolella, Bacillus, Clostridium, E.Coli, Coliform… nấm mốc, nấm men… Do đó, máu là môi trường truyền mầm bệnh cho người và động vật. Đồng thời, vi sinh vật tiết enzyme phân huỷ các hợp chất hữu cơ có trong máu làm giảm giá trị dinh dưỡng và gây ôi máu, tạo ra mùi lạ gây khó chịu, ô nhiễm môi trường. Nấm men và trực khuẩn đường ruột có thể làm cho máu sủi bọt, làm thay đổi trạng thái và màu sắc của máu.

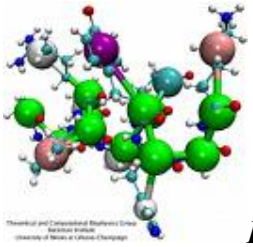
- ***Một số yếu tố khác có ảnh hưởng đến thành phần, chất lượng máu cá***

Ngoài vi sinh vật, các điều kiện sinh hoá lý khác cũng ảnh hưởng đến thành phần hoá học và tính chất của máu cá. Máu sau khi ra khỏi cơ thể cá sẽ nhanh chóng bị đông tụ bởi nếu sự can thiệp vào quá trình này bởi các yếu tố như nhiệt độ, ánh sáng, hoá chất, acid citric, acid lactic, EDTA… có thể ảnh hưởng đến quá trình đông máu. Ion sắt trong máu ở dạng dễ hấp thu nhưng khi tác dụng với gốc acid có thể tạo muối không tan sẽ chuyển thành dạng không hấp thu. Các yếu tố môi trường như nhiệt độ,

ánh sáng hoặc enzyme vi sinh vật có sẵn trong máu sẽ nhanh chóng oxi hoá máu thành CO_2, NH_3 và nước, làm thất thoát đáng kể thành phần dinh dưỡng của máu.

1.2.7.2 Protein

Cấu tạo của protein:



Hình 1.5. *Cấu tạo protein [15]*

Tất cả các protein đều chứa các nguyên tố C, H, O, N. Một số còn có chứa một lượng nhỏ S. Tỉ lệ phần trăm khối lượng các nguyên tố này trong phân tử protein như sau:

C: 50-55% H: 6,5-7,3% O: 21-24%

N: 15-18% S: 0-0,24%

Ngoài các nguyên tố trên, một số protein còn chứa một lượng rất nhỏ các nguyên tố khác như: P, Fe, Zn, Mn, Ca, …

Protein được cấu tạo từ đơn vị cơ bản là các axitamin. Axitamin là những hợp chất hữu cơ mạch thẳng hoặc vòng trong phân tử có chứa ít nhất một nhóm amin ($-NH_2$)**,** và một nhóm cacboxyl (-COOH).

Công thức cấu tạo tổng quát của các axitamin:

$$R - \underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}} - COOH \qquad \text{hoặc} \qquad R - \underset{\displaystyle NH_3^+}{\underset{|}{CH}} - COOH$$

R: mạch bên hay nhóm bên.

Protein của máu là albumin, globulin và fibriogen tan trong huyết tương, hemoglobin tan trong hồng cầu. Hemoglobin là một protein phức tạp. Thành phần cấu tạo của hemogiobin gồm có 96% là golobin và 4% là nhóm heme. Công thức hóa học chung của hemoglobin $C_{758}H_{1203}N_{195}S_3O_{218}Fe$.

Một phân tử hemoglobin có 4 nguyên tử sắt, nếu được sử dụng làm thức ăn, máu không những là nguồn protein mà còn là nguồn cung cấp sắt hữu hiệu.

Hàm lượng vật chất khô của máu biến đổi tùy thuộc vào thể trạng của gia súc. Khoảng 90% vật chất khô của máu là protein. Protein trong máu có giá trị sinh học cao trừ izoloxin, hàm lượng các axit amin không thay thế protein của máu cao hơn so với thịt nạc.

1.2.7.3 Bột máu cá

Bột máu cá là một trong số những sản phẩm chế biến từ máu có thể được sử dụng làm thức ăn chăn nuôi. Sản phẩm này dễ bảo quản, bảo quản được lâu, gọn nhẹ khi vận chuyển và ngon miệng đối với gia súc.

So với những thức ăn có nguồn gốc động vật khác bột huyết là một sản phẩm khá đặc biệt. Thành phần chủ yếu trong vật chất khô của bột huyết là protein. Vì vậy trong dinh dưỡng động vật bột máu được coi là chất mang protein hữu hiệu nhất.

Protein của bột huyết chứa hầu hết các axit amin thiết yếu đối với cơ thể động thực vật đặc biệt là lizin và tryptophan.

Ngoài protein, trong vật chất khô của bột huyết là các dẫn xuất chứa nitơ, các viamin, chất khoáng. Bột huyết nghèo canxi, phospho, nhưng rất giàu sắt. Hàm lượng sắt trong máu dao động từ 2500-4000 mg/kg vật chất khô, cao hơn 4.6 lần so với bột gan, 6.82 lần so với bột thịt, 13.6 lần so với bột cá. Hàm lượng sắt không cao cũng là nguyên nhân làm giảm tính ngon miệng của gia súc. Giá trị năng lượng của bột huyết tùy thuộc vào khả năng tiêu hóa và hấp thu protein trong bột huyết của gia súc.

1.2.8 Các phương pháp thu hồi máu cá trong nước thải chế biến thủy sản

Để thực hiện mục đích thu hồi máu cá, điều quan trọng nhất là lựa chọn đuợc phương pháp thích hợp về mặt công nghệ, mỗi phương pháp này đều có những ưu việt cũng như những mặt hạn chế nhất định mà chúng ta sẽ căn cứ vào đó để quyết định thực hiện phương pháp nào.

Tóm lại, dù thực hiện với các phương pháp thu hồi máu cá khác nhau nhưng cần đáp ứng một số điều kiện sau: tình hình sản xuất thực tế tại mỗi nhà máy, chi phí đầu tư thiết bị, lượng chất thu hồi, sản phẩm sau cùng có đem lại lợi nhuận cho nhà

máy hay không và cuối cùng là quá trình sản xuất có ảnh hưởng tới môi trường tự nhiên không.

Các phương pháp thường được áp dụng thu hồi máu cá từ dung dịch bao gồm phương pháp hóa học (pI, diêm tích, alcaloit, dung môi hữu cơ, muối kim loại nặng, polymer hữu cơ…) và phương pháp vật lý (siêu lọc, siêu âm tia cực tím, nhiệt độ…)

1.2.8.1 Phương pháp kết tủa

Đây là phương pháp được ứng dụng nhiều nhất để thu hồi máu cá từ dung dịch. Nguyên tắc của phương pháp này là dưới tác động của các yếu tố bên ngoài, tương tác giữa protein trong máu cá với nước, giữa protein với protein và giữa protein với các thành phần khác bị thay đổi, dẫn đến hệ quả là giảm khả năng hòa tan của phân tử trong dung dịch, dẫn đến sự tập hợp các phân tử protein tạo thành khối kết tủa và tách ra khỏi dung dịch. Tuỳ theo tác nhân gây biến tính mà sự biến tính của phân tử được phân thành hai dạng:

- **Biến tính thuận nghịch**:

Là dạng biến tính thường gây ra những thay đổi bên ngoài phân tử như: sự phá vỡ lớp vỏ hyđrat trên bề mặt phân tử protein hay điện tích của các phân tử bị trung hoà. Bên cạnh đó, biến tính thuận nghịch cũng có thể là những biến đổi về cấu trúc không gian của phân tử protein mà nguyên nhân là do có sự phá huỷ các liên kết trong phân tử. Chủ yếu là các liên kết yếu như liên kết ion, liên kết hyđro, liên kết kỵ nước (liên kết Van Der Walls) bị phá huỷ tương ứng với các cấu trúc bậc 4, bậc 3 bị thay đổi, chuyển thành cấu trúc bậc 2, thậm chí cấu trúc bậc 2 cũng có thể bị làm thay đổi một phần. Nói chung, ở đây hầu như không có sự phân huỷ các liên kết bền trong phân tử (tiêu biểu là liên kết cầu disunfua). Chính vì thế, khi tác nhân gây biến tính được loại ra khỏi môi trường thì các cấu trúc ban đầu của phân tử protein có thể được phục hồi trở lại (thuận nghịch).

- **Biến tính không thuận nghịch:**

Là dạng biến tính gây ra những biến đổi sâu sắc, dẫn đến mất khả năng phục hồi trở lại cấu trúc ban đầu của phân tử protein. Khi đó, hầu hết các liên kết hoá học yếu trong phân tử và cả một số liên kết mạnh như cầu disunfua cũng bị phá huỷ, đầu tiên phân tử protein duỗi mạch chuyển về dạng cấu trúc đơn giản (bậc 2 hoặc bậc 1), sau

đó có thể hình thành liên kết mới và trong trường hợp này, do mất đi các liên kết ban đầu mà phân tử protein không còn khả năng phục hồi lại cấu trúc tự nhiên ngay cả khi tác nhân gây biến tính được loại bỏ. Điều này cũng đồng nghĩa với việc phân tử protein mất đi các tính chất ban đầu. Trên cơ sở đó phương pháp kết tủa gây biến tính không thuận nghịch được ứng dụng rất nhiều để thu nhận máu cá với mục đích là giữ lại các giá trị dinh dưỡng của chế phẩm.

Tùy vào điều kiện cụ thể mà các tác nhân gây biến tính có thể được sử dụng độc lập hoặc phối hợp với nhau sao cho quá trình thu nhận đạt được hiệu quả mong muốn.

❖ ***Kết tủa bằng pH***

Do tính chất phân ly lưỡng cực nên khi hòa tan trong dung dịch ở một pH nhất định, các phân tử protein chủ yếu tồn tại ở dạng ion lưỡng cực với các nhóm amin bị proton hóa (nhận proton) còn các nhóm cacboxyl bị phân ly (mất proton). Khi đó bề mặt các phân tử protein cũng được bao quanh bởi lớp vỏ hydrat, cho nên trạng thái của dung dịch keo protein được duy trì bằng các tác nhân acid, bazơ, từ các dung dịch đệm ta có thể đưa pH của dung dịch về giá trị mà tại đó điện tích của các phân tử protein bị trung hòa khiến cho lực đẩy tĩnh điện giữa các phân tử mất đi, đồng thời tương tác giữa phân tử protein với các phân tử nước cũng giảm, dẫn đến lớp vỏ hyrat bao quanh bề mặt bị phá vỡ làm tăng tương tác giữa các phân tử protein, tạo điều kiện cho các phân tử tập hợp với nhau hình thành kết tủa. Ở đây do không có sự thay đổi cấu trúc phân tử nên khi loại tác nhân gây kết tủa ra khỏi dung dịch protein có thể hòa tan trở lại trong môi trường có pH thích hợp.

Mặt khác, trong trường hợp pH của dung dịch thay đổi đến một giá trị quá cao hoặc quá thấp thì biến tính không thuận nghịch có thể xảy ra. Khi đó, điện tích của các nhóm phân cực mạch bên của acid amin thay đổi, tạo ra lực đẩy tĩnh điện giữa các nhóm bị ion hoá nên làm giãn mạch các phân tử protein, xuất hiện các nhóm kỵ nước trên bề mặt, tương tác giữa các protein chiếm ưu thế, kết quả là các phân tử protein tiến lại gần nhau, làm xuất hiện kết tủa.

Vì cơ chế kết tủa bằng pH có thể mang tính thuận nghịch nên áp dụng để tách hợp chất protein có hoạt tính sinh học ra khỏi hỗn hợp mà vẫn đảm bảo hoạt tính và cấu trúc phân tử. Tuy nhiên, thời gian tủa thường rất lâu, hiệu suất lại thấp và chi phí cho hoá chất là không nhỏ nên hiệu quả kinh tế không cao.

❖ ***Kết tủa bằng nhiệt độ***

Dưới tác dụng của nhiệt độ cao, các liên kết trong cấu trúc phân tử protein sẽ phá huỷ, các cấu trúc bậc 2, bậc 3 và bậc 4 bị giãn mạnh, xuất hiện các nhóm kỵ nước trên bề mặt phân tử protein, làm giảm tương tác giữa protein với nước nên gây kết tủa protein. Tất cả các trường hợp biến tính do nhiệt độ cao đều là biến tính không thuận nghịch do khi đó các cầu disunfua hầu như bị phá huỷ hoàn toàn. Mỗi loại protein khác nhau sẽ có nhiệt độ biến tính khác nhau, nồng độ và thời gian xử lý nhiệt sẽ quy định mức độ của các biến đổi, trong đa số các trường hợp các protein bắt đầu bị biến tính ở nhiệt độ khoảng 45-50^{0}C, nhiệt độ càng tăng, sự biến tính càng sâu sắc.

Bên cạnh đó các yếu tố như hoạt độ nước, pH của môi trường, hàm lượng muối, bản chất và nồng độ của các chất khác cũng có ảnh hưởng nhất định. Protein khi bị gia nhiệt ở điểm đẳng điện sẽ kết tủa nhanh hơn, do đó người ta thường dùng cách này để phân lập và tinh chế các protein từ Lactoserum, máu hoặc huyết tương. Tuy nhiên, người ta cũng nhận thấy một số protein sẽ bị kết tủa ở nhiệt độ thấp (trường hợp trứng, sữa). Điều này được giải thích là do các phân tử protein này có tỉ lệ acid amin kỵ nước/ acid amin háo nước cao nên nhiệt độ thấp làm giảm liên kết hydro giữa protein với nước, tăng tương tác giữa protein và protein làm xuất hiện kết tủa.

Vì vậy, phương pháp này rất ưu việt để tách protein từ dung dịch sinh học mà khi chúng ra ít quan tâm đến hoạt tính và cấu trúc sinh học của nó. Ngược lại, để thu nhận enzym cần phải tiến hành ở nhiệt độ thấp. Phương pháp tủa bằng nhiệt xảy ra nhanh, triệt để, ít gây ô nhiễm môi trường. Bên cạnh ưu điểm, phương pháp này còn có nhược điểm là chi phí năng lượng cho quá trình là khá lớn.

❖ ***Kết tủa bằng muối trung tính***

Khi cho dung dịch muối trung tính vào dịch chứa máu cá, muối sẽ hòa tan làm nồng độ các ion trong dung dịch. Khi đó, có sự cạnh tranh nước giữa các ion muối trung tính và phân tử protein. Ở nồng độ muối thấp thì độ tan của protein xem như tỷ lệ với nồng độ muối (chính xác là tỷ lệ thuận với lực ion trong dung dịch). Khi nồng độ muối tăng thì độ tan của protein sẽ tăng dần và độ tan của protein sẽ đạt cực đại ở một giá trị nào đó của nồng độ muối (điểm muối tích). Khi đó nếu nồng độ muối tiếp tục tăng thì độ tan của protein sẽ giảm do tương tác muối – nước lúc này sẽ tăng mạnh dẫn đến làm giảm tương tác giữa nước và protein, lớp vỏ hydrat của phân tử protein bị

phá vỡ, thêm vào đó, các ion muối trung tính sẽ bám lên bề mặt của phân tử protein tạo thành lớp vỏ có điện tích trung hòa, kết quả là làm kết tủa protein.

Nồng độ của dung dịch muối cần dùng tùy thuộc vào hóa chất của protein trong dung dịch. Các ion âm và ion dương trong phân tử muối sẽ quyết định hiệu quả của loại muối đó, cụ thể là:

- Hiệu quả của các ion âm giảm dần theo thứ tự: phosphate > sunfate > acetate > chloride.
- Các ion dương cho hiệu quả cao thường được sử dụng là $NH^+_4 > K^+ > Na^+$

Trong đó, muối được sử dụng nhiều nhất là $(NH_4)_2SO_4$ với lý do là giá thành rẻ, độ hoà tan cao. Tỷ trọng của dung dịch amoni sulfat bão hoà khoảng 1.235 g/ml với nồng độ tương ứng là 4M. Muối thường được bổ sung vào ở dạng dung dịch, nhưng khi không muốn thể tích dung dịch thay đổi thì dùng muối ở dạng bột. Nồng độ muối amoni kết tủa thường dùng là 50-80% độ bão hoà. Lượng muối trong sản phẩm có thể được tách ra bằng phương pháp lọc qua màng thẩm tích.

Ưu điểm của phương pháp này là không gây biến tính bất thuận nghịch protein, nên có thể áp dụng để tinh sạch enzyme. Ngoài ra, với lớp ion muối bao quanh bề mặt phân tử protein có tác dụng ngăn cản sự thuỷ phân protein, chống lại tác động của vi sinh vật nên có thể bảo quản lượng protein tủa trong một thời gian trước khi tiến hành các bước tiếp theo. Tuy nhiên, lượng hoá chất sử dụng có thể gây ô nhiễm môi trường hiệu suất tủa không cao nên khó khai triển ở quy mô công nghiệp.

❖ ***Kết tủa bằng dung môi hữu cơ***

Các dung môi hữu cơ tan trong nước như: ethanol, acetone, methanol, isopropanol… khi được bổ sung vào dung dịch protein, một mặt vừa làm kết tủa hằng số điện môi của dung dịch, khiến cho tương tác giữa các phân tử protein tăng lên. Mặt khác, do tính chất háo nước nên khi cho vào dung dịch protein, các phân tử dung môi hữu cơ sẽ hút nước, làm giảm tương tác giữa nước và protein, dẫn đến phá vỡ lớp vỏ hyđrat của phân tử protein, kết quả là gây kết tủa protein.

Nồng độ ion trong dung dịch cũng ảnh hưởng đến quá trình kết tủa. Nồng độ ion trong dung dịch khoảng 0.05-0.2M là thích hợp. Với nồng độ ion cao hơn thì cần

lượng dung môi nhiều hơn và nguy cơ biến tính tăng. Trong khi nồng độ ion quá thấp kết tủa thu được mịn và khó tách.

Nếu điều chỉnh pH của dung dịch về giá trị pI của protein thì sự kết tủa sẽ xảy ra nhanh hơn và nồng độ dung môi hữu cơ cần cũng thấp hơn. Bên cạnh đó, kích thước của các phân tử protein cũng ảnh hưởng đến tốc độ của quá trình kết tủa, với các phân tử có kích thước lớn thì sự kết tủa sẽ xảy ra nhanh chóng và dễ dàng hơn các phân tử protein có cùng tính chất nhưng có kích thước nhỏ hơn. Aceton và ethanol là 2 dung môi phổ biến nhất trong việc kết tủa protein. Trong đó, aceton được sử dụng nhiều hơn do nồng độ cần thiết thấp hơn. Hầu hết, protein trong dung dịch sẽ kết tủa khi aceton trong dung dịch chiếm 50% (v/v) còn đối với ethanol là 80% (v/v). Điều cần lưu ý là để tránh nồng độ protein trở nên quá loãng khi thêm dung môi, làm giảm hiệu quả kết tủa. Cho nên dung dịch protein trước đó cần có nồng độ lớn hơn 1mg/l.

Ưu điểm của phương pháp này là khi tủa ở nhiệt độ thấp protein không bị biến tính nên thích hợp để thu nhận enzym, hormon. Tuy nhiên, lượng dung môi sử dụng rất lớn nên gây ô nhiễm môi trường và không kinh tế ở quy mô công nghiệp.

❖ ***Kết tủa bằng polymer hữu cơ***

PEG (polyethylene glycol) là loại polymer hữu cơ dùng phổ biến để kết tủa protein từ dung dịch. Khối lượng phân tử PEG nhỏ hơn 500.000 (dalton), các phân tử PEG tan được trong các dung môi: nước, methanol,benzen… không tan trong diethyl ether, hexane.

Cơ chế của tác nhân này tương tự như khi dùng dung môi hữu cơ, các phân tử PEG hòa tan trong dung dịch, hút nước làm mất lớp vỏ hydrat bao quanh phân tử protein nên gây kết tủa protein.

Ưu điểm phương pháp này là lượng PEG sử dụng thấp chiếm khoảng dưới 20%, PEG hầu như không gây biến tính protein, không độc hại hiệu quả thu nhận cao. Do đó, phương pháp này thường được áp dụng để thu nhận các chế phẩm enzyme và các hợp chất có hoạt tính sinh học khác. Tuy nhiên, ở nồng độ PEG cao hơn có thể làm cho dung dịch có độ nhớt cao, khó tách kết tủa ở giai đoạn tiếp theo và thời gian kết tủa tương đối dài.

1.2.8.2 Phương pháp siêu lọc

Phân tử protein có kích thước lớn nên không thể khuyếch tán qua màng bán thấm. Do đó, dưới áp lực cao hoặc lực ly tâm, khi cho dung dịch protein qua màng bán thấm thì chỉ có nước và các phân tử nhỏ khác có thể đi qua, các phân tử protein sẽ bị giữ lại. Tuy nhiên, việc ứng dụng phương pháp này để thu nhận lượng lớn chế phẩm protein thì chi phí về thiết bị là rất lớn, thời gian xử lý dài nên thông thường chỉ được áp dụng ở quy mô phòng thí nghiệm. Nhưng ưu điểm của phương pháp là chế phẩm thu nhận có độ tinh sạch cao.

1.2.8.3 Phương pháp hấp phụ bằng polymer

Dùng các polymer có kích thước nhỏ để hấp phụ nước và các phân tử nhỏ khác ra khỏi nước thải chứa máu cá. Phương pháp này có thể áp dụng để cô đặc dung dịch protein, tuy nhiên, hiệu suất thu hồi thấp do các phân tử protein có thể bị hấp phụ vào polymer nên việc ứng dụng còn rất hạn chế.

Ngoài các phương pháp nêu trên còn có một số phương pháp phân tích protein như phương pháp sắc ký và phương pháp điện di được áp dụng để tách riêng các protein từ một hỗn hợp. Các phương pháp này hiện nay được sử dụng chủ yếu để phân tích protein ở quy mô phòng thí nghiệm.

1.2.9 Tổng quan tình hình nghiên cứu trong và ngoài nước [2, 4, 12]

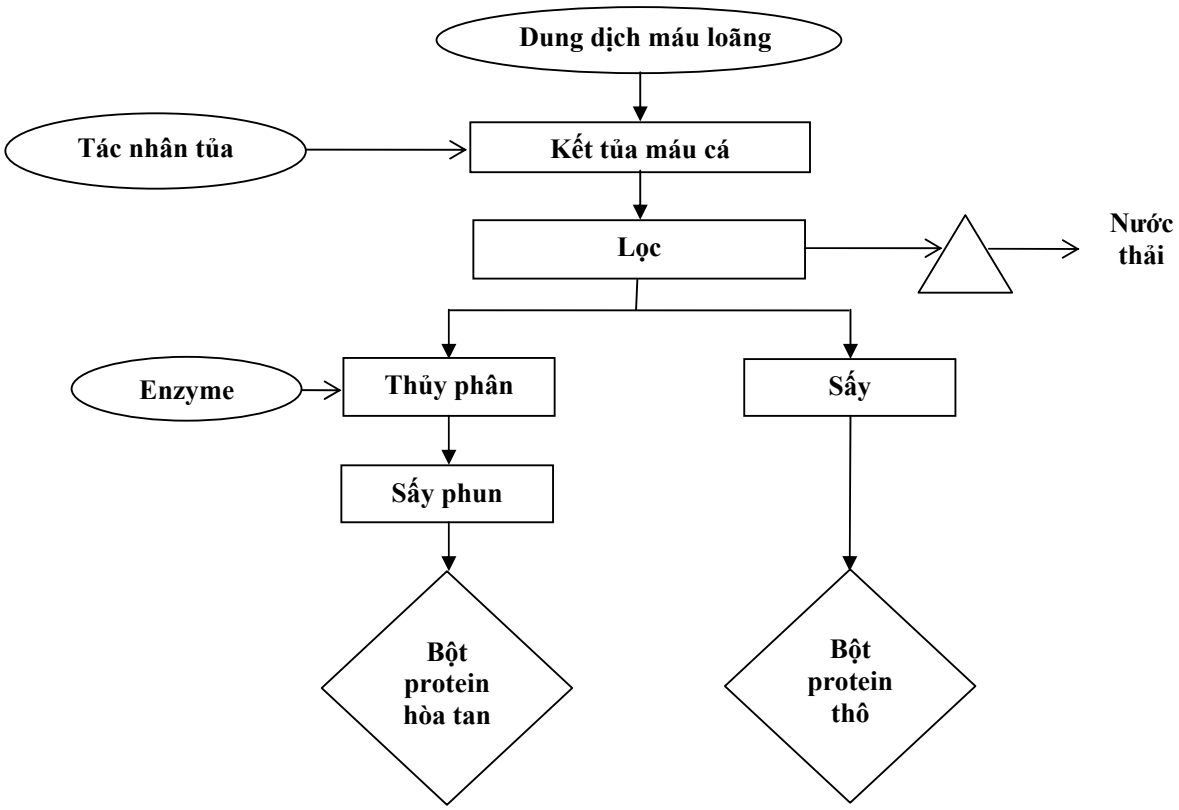
1.2.9.1 Tình hình nghiên cứu trong nước

✓ **"*Nghiên cứu thu hồi protein máu cá từ quy trình chế biến cá tra*" – tác giả Lê Thanh Hải, Đại học Bách Khoa, 8/2006.**

Tác giả đã tiến hành thu hồi protein máu cá với các thông số tối ưu cho quá trình kết tủa như sau:

- Sử dụng dung dịch đệm acetat pH = 4.
- Tỉ lệ thể tích dung dịch máu cá/dung dịch đệm: 30:1.
- Thời gian kết tủa: 50 phút.
- Nhiệt độ kết tủa: 60^0C.

Quy trình thu hồi protein máu cá của tác giả như sau:



Hình 1.6 *Quy trình thu hồi và tận dụng máu cá*

Qua các thông số này, tác giả đã thu được protein máu cá từ quy trình chế biến cá tra với hiệu suất kết tủa protein 91.47%.

Sau khi thu được protein, tác giả tiến hành xác định các thành phần cơ bản của chế phẩm là:

* Hàm lượng ẩm.
* Hàm lượng Nito tổng
* Hàm lượng tro tổng

Kết quả thu được: bột kết tủa protein sau khi sấy khô tới độ ẩm 5-7% có hàm lượng Nito tổng 21% và tro tổng 2.14%, bột có màu nâu đen của phức hợp Fe trong hemoglobin.

Bột máu cá thu được có thể được ứng dụng trong các lĩnh vực:

- Làm thức ăn cho gia súc.

- Tạo thành sản phẩm protein thủy phân dưới dạng pepton dùng bổ sung dinh dưỡng trong môi trường nuôi cấy vi sinh vật.
- Trong y học, bột máu cá với hàm lượng protein cao sẽ là nguyên liệu thuận lợi để sản xuất pepton hoặc thay thế một phần cho nguyên liệu sản xuất pepton.
- Bột máu cá cũng có thể dùng sản xuất màu thực phẩm tượng tự như các chế phẩm từ máu động vật khác.

✓ **"*Nghiên cứu ứng dụng chitosan trong việc thu hồi protein từ nước rửa sumiri*" – các tác giả, Trường Đại học Thủy Sản Nha Trang.**

Chitosan chiết rút từ phế liệu tôm thẻ chân trắng được ứng dụng làm chất trợ lắng để thu hồi protein trong nước rửa sumiri. Kết quả cho thấy protein trong nước rửa sumiri được kết tủa ở pH = 5 và thu hồi bằng phương pháp lắng, lọc với sự trợ lắng của chitosan ở nồng độ xử lý là 80-100 ppm trong thời gian 15 phút. Hiệu suất thu hồi đạt được gần 60% protein hòa tan trong nước rửa sumiri trong thời gian ngắn. Protein thu hồi chứa đầy đủ các acid amin thiết yếu và phù hợp trong việc tái sử dụng trong việc chế biến thức ăn gia súc.

1.2.9.2 Tình hình nghiên cứu ngoài nước

✓ **"*Recovery of protein and oil by coagulation from fishery bloodwater: Effect of pH and temperature*". Water Research, Volume 16, Issue 6, 1982, Pages 809-814. E.M Civit, M.A Parin, H.M Lupín**

A study has been made to determine the conditions of pH and temperature, for maximum recovery of protein and oil by coagulation from fishery bloodwater. Heating must be carried out above 65°C, but temperature above 75–80°C will not improve the recovery. The optimum range for the adjustment of pH is between 5.6–5.9. The maximum reduction in chemical oxygen demand (COD) was found in the same temperature and pH ranges. The combination of heating and pH adjustment is shown to be more effective than each process by itself. Delay in processing increased the non protein nitrogen and diminished the protein recuperated and the COD reduction.

Nghiên cứu này được thực hiện để xác định điều kiện pH, nhiệt độ, nhằm thu hồi tối đa lượng protein và mỡ bằng sự keo tụ từ nước thải chế biến thủy sản. Nhiệt được cấp vào phải trên 65^0C, nhưng nhiệt độ trên 75-80^0C thì hiệu suất thu hồi cũng không được

cải thiện. pH tối ưu cho quá trình là khoảng 5.6-5.9. Sự kết hợp giữa hai yếu tố nhiệt độ và pH làm cho hiệu suất thu hồi cao hơn so với các quá trình riêng lẻ, nồng độ COD giảm được tối đa.

Chương 2

NGUYÊN LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1 Thời gian và địa điểm tiến hành nghiên cứu

2.1.1 Thời gian

Nghiên cứu được tiến hành từ tháng 7/2009 đến 11/2009.

2.1.2 Địa điểm tiến hành

Tiến hành thí nghiệm tại phòng thí nghiệm khoa CNSH-Môi Trường, Trường ĐH Lạc Hồng.

2.2 Nguyên liệu và thiết bị nghiên cứu

2.1 Nguyên liệu

Nước thải được lấy từ công đoạn cắt tiết – ngâm rửa máu cá của quy sản xuất fillet cá tra tại Công ty TNHH XNK Thủy sản An Phát.

Nguyên liệu được bảo quản ở 4^0C trong suốt thời gian nghiên cứu.

2.2 Thiết bị

- Bộ điều nhiệt
- Máy sấy
- Máy đo pH
- Máy đo COD
- Bơm chân không
- Bộ lọc hút chân không
- Cân phân tích 4 số lẻ

Ngoài ra còn một số vật dụng khác phục vụ cho quá trình khảo sát và nghiên cứu.

2.3 Phương pháp thực hiện

2.3.1 Sơ đồ tiến trình nghiên cứu

Hình 2.1 *Sơ đồ tiến trình nghiên cứu*

2.3.2 Thuyết minh quy trình nghiên cứu

✓ **Khảo sát tính chất nước thải chứa máu cá**

Nước thải chứa máu cá được lọc sạch tạp chất (cặn, mỡ..) sau đó tiến hành phân tích:

- Xác định: pH

- Xác định thành phần hóa học cơ bản: hàm lượng chất khô.

- Xác định nồng độ ban đầu của các chất ô nhiễm trong nước thải: COD, chất rắn lơ lửng (SS), BOD_5, nitơ tổng.

Các tính chất máu cá như: tỷ trọng, hàm lượng tro tổng, hàm lượng Nitơ tổng, hàm lượng protein tổng được tham khảo theo tài liệu [2].

✓ **Phương pháp thu hồi máu cá**

Chọn phương pháp thu hồi máu cá là phương pháp kết tủa.

Khảo sát các quá trình kết tủa dựa trên các chỉ tiêu:

- Hiệu suất thu hồi chất khô (máu cá)

- Hiệu suất xử lý COD

2.3.2.1 Ảnh hưởng của nhiệt độ

Mục đích: tìm ra nhiệt độ thích hợp cho quá trình kết tủa máu cá cho hiệu suất thu hồi tủa cao nhất.

Tiến hành thí nghiệm với các thông số cố định như sau:

- Thể tích mẫu thí nghiệm là 200 ml dung dịch máu.
- Nhiệt độ thí nghiệm: 30; 40; 50; 60; 70; 80 (^{0}C).
- Thời gian thí nghiệm: 20, 30, 40, 50, 60, 70 (phút).

Mẫu máu loãng trước khi thí nghiệm được rã đông, loại tạp chất, phân phối vào các bình tam giác 250 ml.

Nhiệt độ khảo sát là nhiệt độ tại tâm của bình chứa dung dịch máu cá.

Thời gian kết tủa máu cá bằng nhiệt độ được tính từ lúc nhiệt độ tại tâm của bình chứa đạt giá trị nhiệt độ cần khảo sát.

2.3.2.2 Ảnh hưởng của pH

Mục đích: tìm ra khoảng pH thích hợp nhất cho quá trình kết tủa máu cá.

Thông số thí nghiệm cố định như sau:

- Nhiệt độ phòng
- Thời gian kết tủa là 60 phút.
- Thể tích mẫu thí nghiệm: 200 ml dung dịch máu (ứng với thể tích dung dịch đệm là 10 ml).

Trước khi tiến hành keo tụ, lắng và lọc tủa máu cá, ta dùng dung dịch HCl 2% và NaOH 2% để điều chỉnh pH của nước thải về các pH khác nhau (3, 4, 5, 6, 7, 8, 9), pH ban đầu của nước thải là 7.2

Mẫu nước được phân phối vào các bình tam giác 250 ml, tiến hành khuấy trong 2 phút, sau thời gian 60 phút, quan sát hiện tượng kết tủa và sự thay đổi màu sắc mẫu trong suốt thời gian thí nghiệm. Sau đó tiến hành lọc hút chân không, sấy và cân giấy lọc. Xác định lượng chất khô thu được, nồng độ COD trong nước thải sau lọc. Từ đó tính toán hiệu suất thu hồi chất khô và hiệu suất xử lý COD.

2.3.2.3 Ảnh hưởng của loại chất keo tụ đến hiệu suất thu hồi máu cá

Mục đích: tìm ra loại chất keo tụ thích hợp cho quá trình kết tuả máu cá.

Tiến hành thí nghiệm với các thông số sau:

- Chất keo tụ: PAC, phèn nhôm $KAl(SO_4)_2.12H_2O$, phèn sắt $FeCl_3$
- Nồng độ chất keo tụ: 20 mg/l
- Dãy nhiệt độ: 50^0C, 55^0C, 60^0C, 65^0C
- Khoảng thời gian: 20, 30, 40, 50, 60, 70 phút

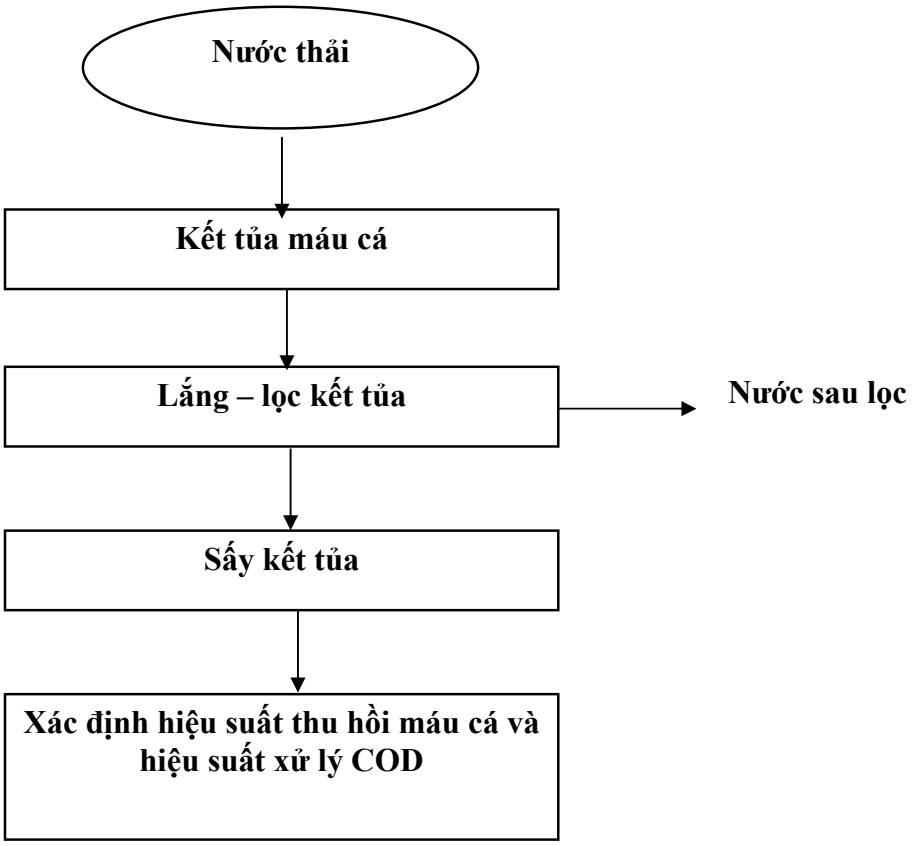
2.3.2.4 Ảnh hưởng của nồng độ chất keo tụ đến hiệu suất thu hồi máu cá

Mục đích: sau khi tiến hành thí nghiệm khảo sát ảnh hưởng của ba loại chất keo tụ trên đến hiệu suất thu hồi chất khô, chọn được loại chất keo tụ thích hợp nhất cho quá trình thu hồi. Sau đó, khảo sát ảnh hưởng của nồng độ chất keo tụ đó đến hiệu suất thu hồi máu cá trong nước thải.

Thí nghiệm được tiến hành với các thông số sau:

- Nhiệt độ thí nghiệm: 60^0C
- Nồng độ phèn nhôm: 10, 20, 30, 40, 50 mg/l
- Sử dụng chất keo tụ đã chọn ở thí nghiệm trên (mục 2.3.2.3)
- Thời gian kết tụ: 60 phút
- Thể tích mẫu nước thải: 20 ml

2.3.3 Sơ đồ khảo sát quá trình kết tủa máu cá



Hình 2.2 *Sơ đồ khảo sát quá trình kết tủa máu cá*

2.4 Phương pháp phân tích [8]

2.4.1 Phân tích hàm lượng chất khô

Xác định theo phương pháp sấy ở 105^0C đến khối lượng không đổi.

2.4.2 Phương pháp xử lý số liệu

Các kết quả tính toán dựa trên số liệu được lấy giá trị trung bình của 3 lần thí nghiệm. Các tính toán được tính và trình bày trên bảng tính Excel.

2.4.3 Xác định khối lượng chất khô ở quá trình kết tủa máu cá

Dung dịch máu sau khi đã kết tủa protein sẽ được lọc qua giấy lọc.

Khối lượng chất khô: $m = m_s – (m_t + m_đ)$ (3.1)

m: khối lượng chất khô thu được (g).

m_s: khối lượng giấy sau khi lọc có chứa kết tủa (g).

m_t: khối lượng giấy lọc (g).

$m_đ$: khối lượng chất tan của chất keo tụ chứa trên giấy lọc sau khi lọc (g).

2.4.4 Xác định hiệu suất thu hồi chất khô

$$H = \frac{m}{m_o}.100\text{, \%} \qquad (3.2)$$

H: hiệu suất thu hồi chất khô, %.

m: khối lượng chất khô thu được, g

m_o: khối lượng chất khô ban đầu, g : m_o = Vdk

V: thể tích dung dịch máu loãng dùng để kết tủa máu cá, ml

d: tỷ trọng của dung dịch máu loãng d = 1.0036 g/ml.

k: phần trăm khối lượng chất khô có trong dung dịch máu loãng (%) với k = 0.43%

Vậy: m_o = Vdk = 200 ml.1,0036 g/ml.0,43% = 0.8631 g

2.4.5 Xác định hiệu suất xử lý COD

$$H = \frac{C_0 - C}{C_0}.100\text{ , \%} \qquad (3.3)$$

Trong đó:

H: hiệu suất xử lý COD, %

C_0: nồng độ COD ban đầu, mg/l

C: nồng độ COD của nước thải sau quá trình lắng, mg/l

2.5 Xây dựng mô hình thí nghiệm quá trình thu hồi máu cá tại phòng thí nghiệm

***Mục đích*:** Sau khi xác định các yếu tố thí nghiệm thích hợp, chúng tôi tiến hành xây dựng mô hình thu hồi máu cá quy mô phòng thí nghiệm để khảo sát hiệu suất thu hồi máu cá tại các nhiệt độ khác nhau. Từ đó, đánh giá khả năng ứng dụng mô hình thu hồi máu cá tại các nhà máy chế biến thủy sản.

Chương 3

KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

3.1 Xác định hàm lượng máu có trong nước thải tại khâu chọc huyết

Tiến hành thí nghiệm để xác định hàm lượng máu cá theo khối lượng cá: chúng tôi tiến hành cân khối lượng cá sau đó cắt tiết, từ đó thu được khối lượng máu, theo tỷ lệ máu cá thu được với khối lượng cá chúng tôi xác định được hàm lượng máu cá. Kết quả tỉ lệ thu hồi máu trên nguyên liệu các tra còn sống như sau:

Bảng 3.1 *Hàm lượng máu có trong nước thải tại công đoạn cắt tiết – ngâm rửa cá*

STT	Khối lượng cá (kg)	Khối lượng máu (g)	Khối lượng máu tính trên 1 kg cá (g/kg)	Lượng chất khô tính trên 1 kg cá (g/kg)	Hàm lượng chất khô có trong máu (%)
1	1.34	22.01	16.42	7.73	47.06
2	1.48	23.55	15.91	7.38	46.38
3	1.5	23.98	15.98	7.42	46.42
4	1.55	24.80	16.00	7.58	47.37
5	1.58	24.93	15.78	7.39	46.84
6	1.59	26.53	16.69	7.91	47.41
7	1.62	26.84	16.57	7.81	47.14
8	1.76	28.02	15.92	7.51	47.17
9	1.94	31.05	16.00	7.49	46.80
10	2.16	35.74	16.54	7.81	47.21
TRUNG BÌNH			**16.18**	**7.60**	**46.98**

Sau khi xác định được khối lượng máu dựa trên khối lượng cá.

- Xác định khối lượng máu cá trính trên 1 kg cá theo công thức:

$$m_3 = \frac{m_2}{m_1}, \text{ g/kg}$$

Sau đó, đem sấy khối lượng máu cá thu được ở 105°C trong 120 phút đến khối lượng không đổi. Đem cân tính được khối lượng chất khô trên 1 kg cá.

- Hàm lượng chất khô có trong máu:

$$C_{ck} = \frac{m_{ck}}{m_3}.100, \%$$

Trên thực tế, 1 tấn cá thì lượng nước sử dụng trung bình trong khâu cắt tiết – ngâm rửa cá là $1m^3$.

Vậy 1 m^3 nước thải chứa máu cá thì khối lượng máu là 16.18 kg/tấn trong đó hàm lượng chất khô chiếm khoảng 47 %.

3.2 Đặc trưng của nước thải chứa máu cá

- Để đáp ứng vấn đề nghiên cứu của đề tài mẫu nước thải chứa máu cá tại công đoạn cắt tiết – ngâm rửa cá được đem đi phân tích hàm lượng các đăc trưng hóa lý và nồng độ (có kết hợp một số tài liệu tham khảo) của nó.

Bảng 3.2 *Các đặc trưng hóa lý ban đầu của nước thải chứa máu cá*

Đặc trưng hóa lý	Nước thải chứa máu cá
pH	7.1-7.4
Tỷ trọng (g/ml)	1.0036
Chất khô (%w/w)	0.3-0.5
Nitơ tổng (g/l)	1.056
Protein tổng (g/l)	3
Protein tổng (% chất khô, w/w)	86.885
Tro tổng (%)	-

(*Nguồn: [1])*

Qua bảng phân tích trên ta thấy hàm lượng chủ yếu trong chất khô của máu cá trong nước thải chế biến thủy sản là protein.

Xác định nồng độ các chất ô nhiễm ban đầu của nước thải tại công đoạn cắt tiết – ngâm rửa cá:

Bảng 3.3 *Đặc trưng nồng độ các chất ô nhiễm của nước thải tại khâu cắt tiết – ngâm rửa cá*

Các chỉ tiêu	Đơn vị	Số liệu
BOD_5	mg/l	1500
COD	mg/l	2700
SS*	mg/l	120
Nitơ tổng	mg/l	255
Phospho tổng*	mg/l	20
pH	-	7.2
Nhiệt độ	^0C	28
Dầu mỡ, mg/l*	mg/l	35

(*Các chỉ tiêu ô nhiễm có dấu "*" tham khảo từ tài liệu [2], Nguồn: phụ lục [4]*)

Nhận xét:

Với lượng nước sử dụng tại công đoạn cắt tiết – ngâm rửa cá là $100m^3$/ngày (chỉ chiếm ¼ tổng lưu lượng nước thải toàn nhà máy) nhưng chỉ số BOD_5, COD trong đó là khá cao, chứng tỏ đây là một trong những nguyên nhân chính làm cho nồng độ chất ô nhiễm trong nước thải của hệ thống xử lý nước thải chung của nhà máy tăng cao.

3.3 Kết quả nghiên cứu

Đối với các yếu tố gây kết tủa máu cá thì nhiệt độ là tác nhân phổ biến nhất. Để thu hồi máu cá, chúng tôi bắt đầu bằng sự biến tính nhiệt của protein máu cá.

Kết quả thí nghiệm được tính như sau:

- Sử dụng công thức (3.1) xác định khối lượng chất khô thu được, từ đó xác định được hiệu suất thu hồi chất khô theo công thức (3.2).
- Từ nồng độ COD ban đầu của dung dịch máu thải là 2700 mg/l và nồng độ COD đo được sau quá trình lắng. Áp dụng công thức (3.3), ta tính được hiệu suất xử lý COD.

3.3.1 Ảnh hưởng của nhiệt độ

<u>Bảng kết quả đo được:</u>

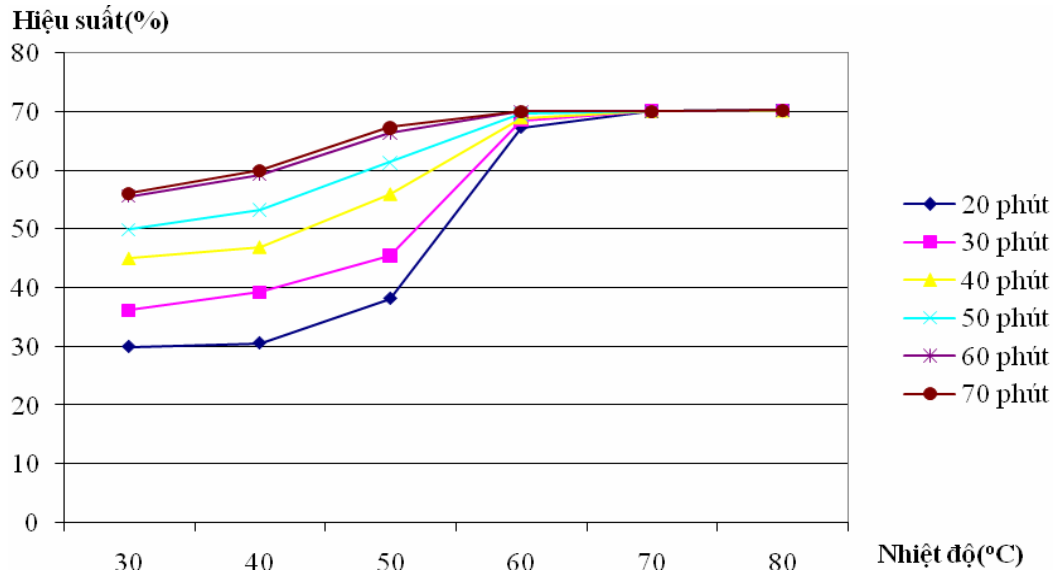
Bảng 3.4 *Khối lượng chất khô thu được theo nhiệt độ và thời gian (gam)*

Nhiệt độ (^{0}C)	Thời gian (phút)					
	20	**30**	**40**	**50**	**60**	**70**
30	0.2590	0.3127	0.3892	0.4316	0.4798	0.4844
40	0.2644	0.3385	0.4058	0.4602	0.5116	0.5178
50	0.3298	0.3926	0.4835	0.5295	0.5720	0.5808
60	0.5810	0.5917	0.5957	0.6004	0.6049	0.6052
70	0.6042	0.6043	0.6047	0.6050	0.6051	0.6054
80	0.6049	0.6052	0.6056	0.6060	0.6061	0.6063

Bảng 3.5 *Hiệu suất kết tủa máu cá theo nhiệt độ và thời gian (%)*

Nhiệt độ (^{0}C)	Thời gian (phút)					
	20	**30**	**40**	**50**	**60**	**70**
30	30.01	36.23	45.09	50.01	55.59	56.12
40	30.63	39.22	47.02	53.32	59.27	59.99
50	38.21	45.49	56.02	61.35	66.27	67.29
60	67.32	68.56	69.02	69.56	70.08	70.12
70	70.00	70.02	70.06	70.10	70.11	70.14
80	70.09	70.12	70.16	70.21	70.22	70.25

Biểu đồ:



Hình 3.1 *Hiệu suất thu hồi chất khô tại các nhiệt độ và thời gian khảo sát khác nhau*

Nhận xét:

- Theo các kết quả thực nghiệm, khoảng thời gian từ phút thứ 50 trở đi ứng với miền nhiệt độ 50-65^{0}C là thích hợp cho các thí nghiệm tiếp theo để xác định hiệu suất thu hồi máu cá.

- Từ 70^{0}C trở đi thì khối lượng chất khô có tăng nhưng không đáng kể.

- Dưới tác dụng của nhiệt độ thì phân tử protein máu cá bị giãn mạch, vận tốc biến tính phụ thuộc rất mạnh vào nhiệt độ. Sự biến tính của các protein máu cá do nhiệt làm cho khả năng hòa tan của protein giảm xuống do xuất hiện các nhóm kị nước ở bề mặt phân tử.

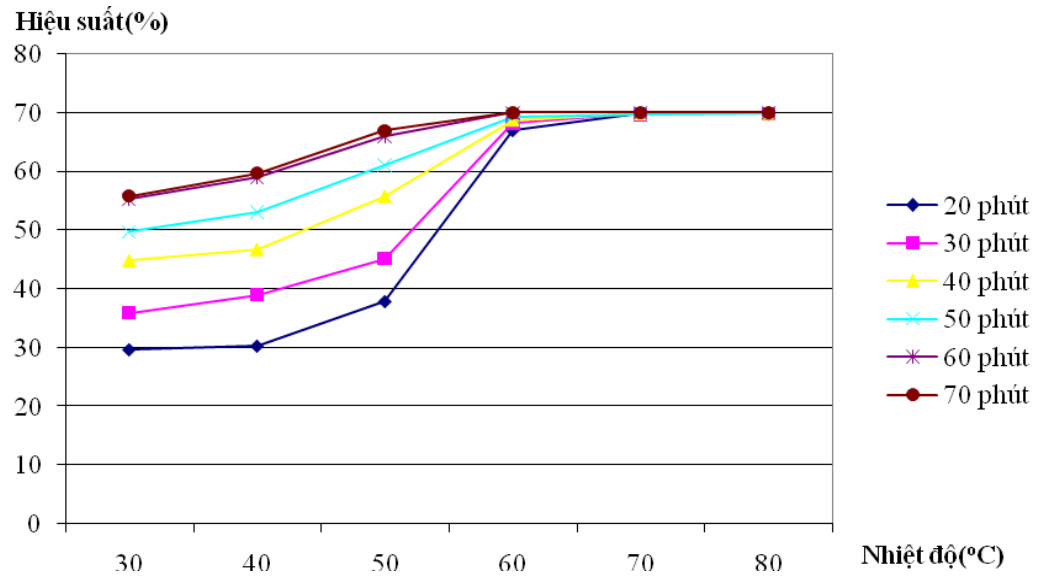
Bảng 3.6 *Ảnh hưởng của nhiệt độ và thời gian kết tủa máu cá đến nồng độ COD của máu thải (mg/l)*

Nhiệt độ (^{0}C)	**Thời gian (phút)**					
	20	**30**	**40**	**50**	**60**	**70**
30	1897.8	1729.9	1490.7	1357.8	1207.2	1192.9
40	1881.1	1649.2	1438.6	1268.5	1107.8	1088.4
50	1676.4	1479.9	1195.6	1051.7	918.81	891.27
60	890.46	856.98	844.56	829.98	809.73	809.19
70	818.1	817.56	816.48	815.4	809.19	808.92
80	815.67	814.86	813.78	812.43	808.92	808.65

Bảng 3.7 *Hiệu suất xử lý COD theo nhiệt độ và thời gian (%)*

Nhiệt độ (^{0}C)	Thời gian (phút)					
	20	**30**	**40**	**50**	**60**	**70**
30	29.71	35.93	44.79	49.71	55.29	55.82
40	30.33	38.92	46.72	53.02	58.97	59.69
50	37.91	45.19	55.72	61.05	65.97	66.99
60	67.02	68.26	68.72	69.26	70.01	70.03
70	69.7	69.72	69.76	69.8	70.03	70.04
80	69.79	69.82	69.86	69.91	70.04	70.05

Biểu đồ:



Hình 3.2 *Hiệu suất xử lý COD tại các nhiệt độ và thời gian*

Nhận xét:

- Hiệu suất xử lý COD của nước thải sau khi lọc kết tủa máu cá đạt cao nhất ở khoảng nhiệt độ từ 50-65^{0}C.

- Nhiệt độ trên 70^{0}C thì hiệu suất xử lý COD tăng không đáng kể.

<u>Nhận xét chung:</u>

Hiệu suất thu hồi chất khô trong nước thải chứa máu cá càng cao thì hiệu suất xử lý COD càng hiệu quả.

Qua thực nghiệm nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá trình thu hồi máu cá chúng tôi chọn được khoảng nhiệt độ từ 50-65^{0}C, thời gian khảo sát từ 50 phút trở đi để tiến hành các thí nghiệm tiếp theo.

3.3.2 Ảnh hưởng của pH

Bảng kết quả thu được :

Bảng 3.8 *Ảnh hưởng của pH đến trạng thái kết tủa máu cá từ dung dịch máu thải*

pH	Trạng thái kết tủa
3	Kết tủa rất ít, không lắng, dịch màu nâu đỏ chuyển sang màu vàng nâu đỏ
4	Kết tủa ít, lắng rất chậm, dịch màu nâu đậm
5	Kết tủa nhiều, lắng rất nhanh, dịch màu vàng nâu đậm
6	Kết tủa nhiều, lắng nhanh, dịch màu nâu đậm
7	Kết tủa rất ít, lắng chậm, dịch màu nâu đậm
8	Không có kết tủa, dịch màu vàng cam
9	Không có kết tủa, dịch màu đỏ

Nhận xét:

- Ở miền pH = 5-6 dung dịch biến màu nâu đậm kết tủa xuất hiện rất rõ, kết tủa xuất hiện nhiều và lắng tốt tạo ra lớp dịch trong trên bề mặt.

- Tại khoảng pH = 3-4 kết tủa hình thành ít và lắng kém.

- Đối với các mẫu ở khoảng pH = 7-9 hầu như không có xuất hiện kết tủa, giá trị pH càng tăng thì màu của dung dịch càng gần với màu của máu thải ban đầu.

Tuy nhiên, để khảo sát ảnh hưởng của pH đến hiệu suất thu hồi máu cá, chúng tôi tiến hành thí nghiệm để xác định hiệu suất thu hồi máu cá và khả năng xử lý COD ở giá trị pH là 4, 5, 6, 7.

Bảng 3.9 *Khối lượng chất khô thu được và nồng độ COD sau quá trình lắng tại các pH khác nhau*

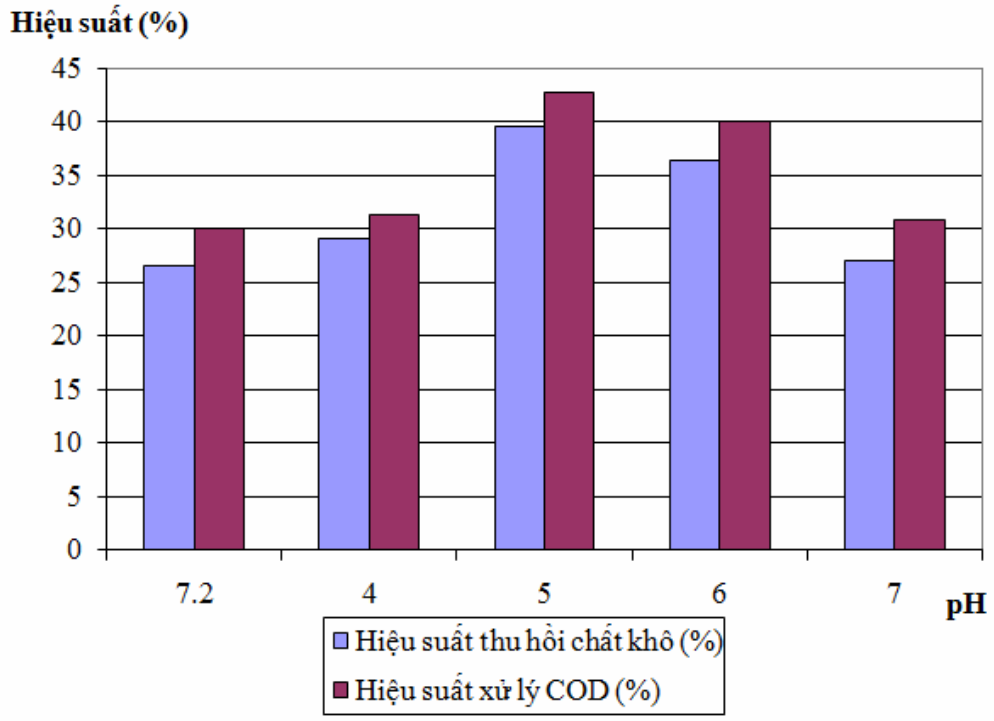
pH	**7.2**	**4**	**5**	**6**	**7**
Khối lượng chất khô thu hồi, g	0.2288	0.2512	0.3416	0.3148	0.2332

COD sau, mg/l	1890	1852.2	1547.1	1617.3	1865.7

Bảng 3.10 *Hiệu suất thu hồi chất khô và hiệu suất xử lý COD tại các pH khác nhau*

pH	**7.2**	**4**	**5**	**6**	**7**
Hiệu suất thu hồi chất khô, %	26.51	29.1	39.58	36.47	27.02
Hiệu suất xử lý COD, %	30	31.4	42.7	40.1	30.9

Biểu đồ:



Hình 3.3 *Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất quá trình thu hồi máu cá*

<u>Nhận xét:</u>

- Kết quả khảo sát tại pH = 5 thì hiệu suất kết tụ cao nhất là 39.58%. Ở giá trị pH = 4 thì mức độ kết tụ khá thấp.

Kết quả này cho thấy, khi pH thay đổi dẫn đến thay đổi mức độ ion hóa và sự tích điện trên bề mặt của các phân tử protein, luôn thay đổi lực đẩy và lực hút giữa các phân tử này và khả năng liên kết với nước.

- Ở khoảng pH 5-6 thì phần lớn máu cá kết tụ có dạng hạt mịn (do khả năng hydrat hóa của các phân tử protein trong máu cá là thấp nhất nên chúng tập hợp lại, kết tụ thành các hạt mịn), quá trình lắng bắt đầu nhưng diễn ra rất chậm.

Tuy nhiên, các kết quả thí nghiệm trên cho thấy, nếu chỉ sử dụng tác nhân kết tủa là pH thì hiệu suất thu hồi máu cá lớn nhất cũng chỉ đạt gần 40%,

Như vậy, khoảng pH thích hợp cho quá trình kết tụ máu cá là 5-6.

3.3.3 Ảnh hưởng của loại chất keo tụ đến quá trình thu hồi máu cá

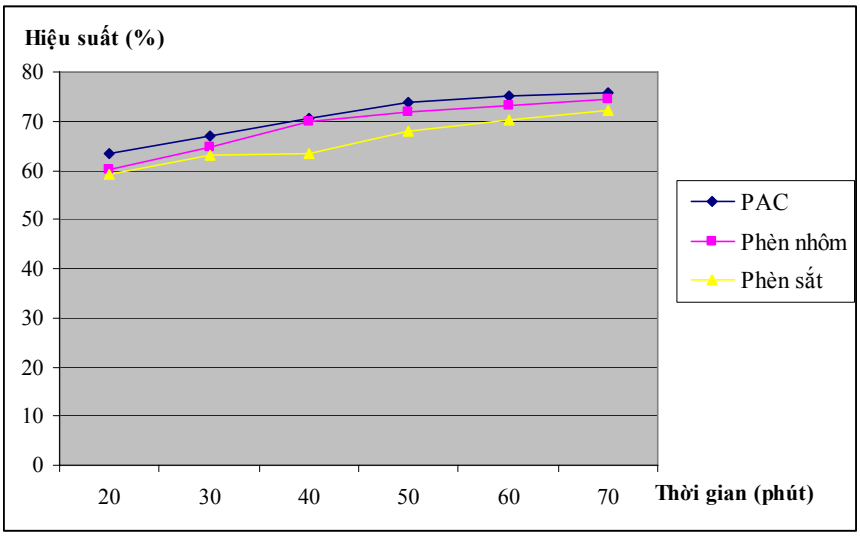
Kết quả thu được như sau:`

Bảng 3.11 *Ảnh hưởng của loại chất keo tụ đến khối lượng chất khô thu được tại 50^oC*

Thời gian (phút)		20	30	40	50	60	70
Khối lượng chất khô, gam	PAC	0.5466	0.578	0.6077	0.6368	0.6477	0.6547
	Phèn nhôm	0.5188	0.5582	0.6046	0.6213	0.6306	0.6435
	Phèn sắt	0.5122	0.5457	0.5465	0.5873	0.6051	0.6226

Bảng 3.12 *Hiệu suất thu hồi chất khô tại nhiệt độ 50^oC*

Thời gian (phút)		20	30	40	50	60	70
Hiệu suất thu hồi chất khô %	PAC	63.33	66.97	70.41	73.78	75.04	75.86
	Phèn nhôm	60.11	64.67	70.05	71.99	73.06	74.56
	Phèn sắt	59.34	63.23	63.32	68.05	70.11	72.13



Hình 3.4 *Ảnh hưởng của loại chất keo tụ đến hiệu suất thu hồi máu cá tại 50^0C*

Nhận xét:

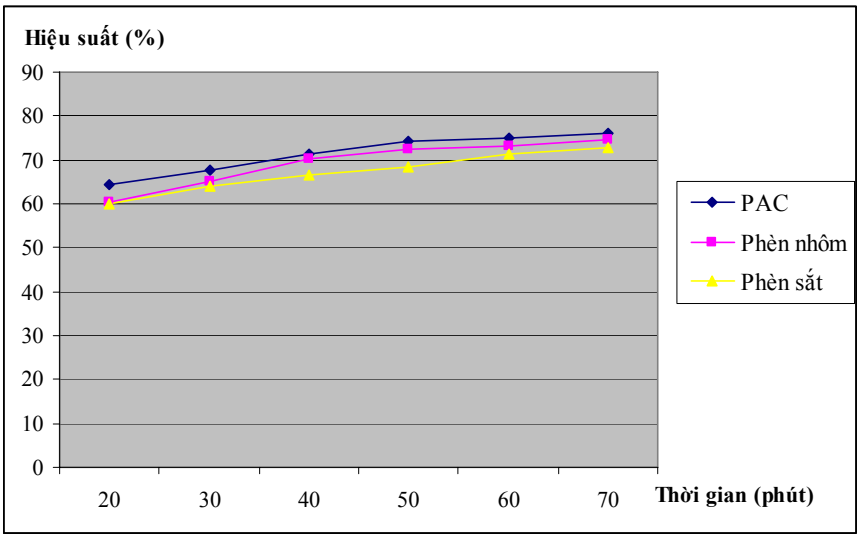
Tại 50^0C, thời gian 70 phút hiệu suất thu hồi máu cá cao nhất đạt 75.86% khi sử dụng PAC làm chất keo tụ. Hiệu suất thu hồi thấp nhất là 59.34% khi chất keo tụ là phèn sắt, khoảng thời gian kết tủa là 20 phút. Sử dụng phèn nhôm thì hiệu suất thu hồi máu cá cao nhất đạt 74.56%.

Bảng 3.13 *Ảnh hưởng của loại chất keo tụ đến khối lượng chất khô thu được tại 55^oC*

Thời gian (phút)		**20**	**30**	**40**	**50**	**60**	**70**
Khối lượng chất khô, gam	**PAC**	0.5547	0.585	0.6168	0.6396	0.6479	0.6577
	Phèn nhôm	0.5198	0.5621	0.6069	0.6245	0.6328	0.6449
	Phèn sắt	0.5175	0.5513	0.5759	0.5902	0.6163	0.6272

Bảng 3.14 *Hiệu suất thu hồi chất khô tại nhiệt độ 55^oC*

Thời gian (phút)		**20**	**30**	**40**	**50**	**60**	**70**
Hiệu suất thu hồi chất khô, %	**PAC**	64.27	67.78	71.46	74.11	75.07	76.2
	Phèn nhôm	60.23	65.12	70.32	72.35	73.32	74.72
	Phèn sắt	59.96	63.88	66.73	68.38	71.4	72.67



Hình 3.5 *Ảnh hưởng của loại chất keo tụ đến hiệu suất thu hồi máu cá tại 55^0C*

<u>Nhận xét:</u>

Tại 55^0C ta thấy, hiệu suất thu hồi máu cá thay đổi từ 59.96 -76.20%. Khi sử dụng phèn nhôm làm chất keo tụ thì hiệu suất thu hồi cao nhất khoảng 74.12%.

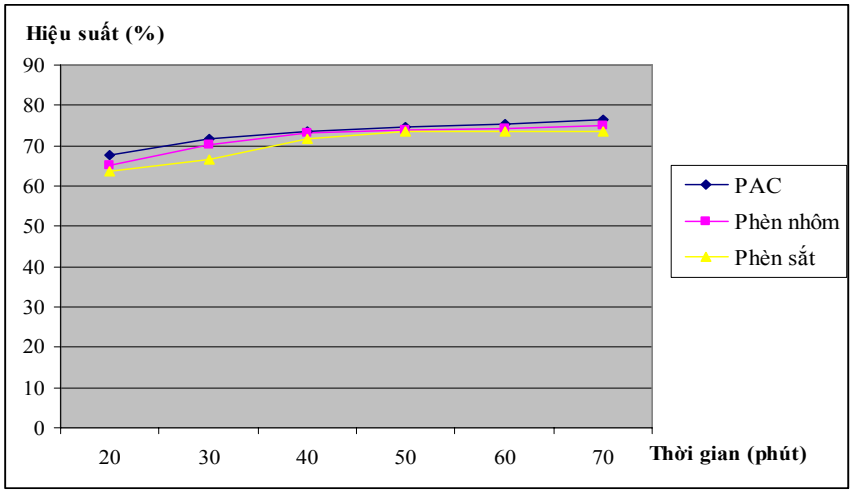
Bảng 3.15 *Ảnh hưởng của loại chất keo tụ đến khối lượng chất khô thu được tại 60°C*

Thời gian (phút)		20	30	40	50	60	70
Khối lượng chất khô, gam	PAC	0.5833	0.6173	0.6341	0.6427	0.6483	0.6579
	Phèn nhôm	0.5612	0.6057	0.6294	0.6362	0.6384	0.6463
	Phèn sắt	0.547	0.5746	0.6176	0.6321	0.6328	0.6336

Bảng 3.16 *Hiệu suất thu hồi chất khô tại nhiệt độ 60°C*

Thời gian (phút)		20	30	40	50	60	70
Hiệu suất thu hồi chất khô, %	PAC	67.72	71.67	73.62	74.62	75.27	76.38
	Phèn nhôm	65.16	70.32	73.07	73.87	74.12	75.04
	Phèn sắt	63.51	66.71	71.71	73.39	73.47	73.56

Biểu đồ



Hình 3.6 *Ảnh hưởng của loại chất keo tụ đến hiệu suất thu hồi máu cá tại 60^{0}C*

Tại 60^{0}C, sử dụng phèn nhôm làm chất keo tụ thì hiệu suất thu hồi máu cá đạt khoảng 65.16 - 75.04%.

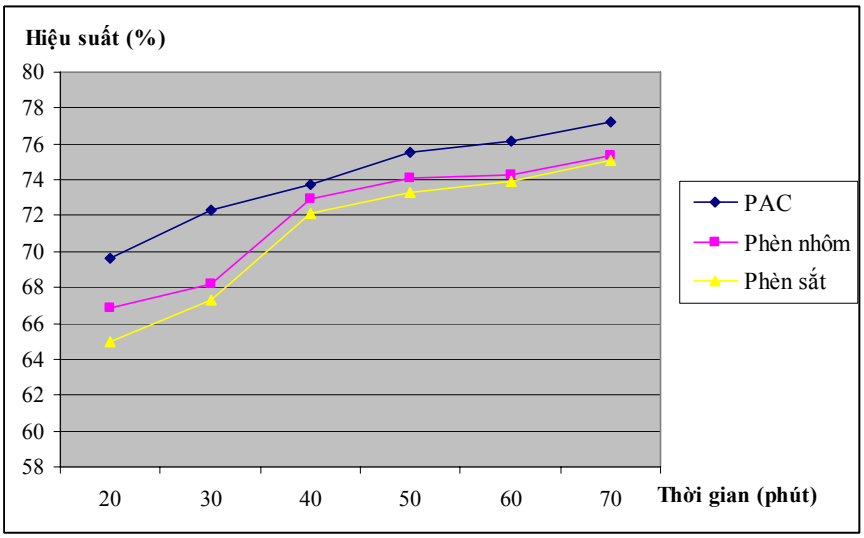
Bảng 3.17 *Ảnh hưởng của loại chất keo tụ đến khối lượng chất khô thu được tại 65°C*

Thời gian (phút)		20	30	40	50	60	70
Khối lượng chất khô thu được, gam	PAC	0.6011	0.6245	0.6368	0.6519	0.6576	0.6668
	Phèn nhôm	0.5773	0.5889	0.6297	0.6395	0.6411	0.6503
	Phèn sắt	0.5611	0.5806	0.6224	0.6326	0.6383	0.6477

Bảng 3.18 *Hiệu suất thu hồi chất khô tại nhiệt độ 65^oC*

Thời gian (phút)		20	30	40	50	60	70
Hiệu suất thu hồi chất khô, %	PAC	69.64	72.35	73.78	75.53	76.19	77.26
	Phèn nhôm	66.89	68.23	72.96	74.09	74.28	75.34
	Phèn sắt	65.01	67.27	72.11	73.29	73.96	75.04

Biểu đồ



Hình 3.7 *Ảnh hưởng của loại chất keo tụ đến hiệu suất thu hồi máu cá tại 65^0C*

<u>Nhận xét chung:</u>

Như vậy, tại khoảng nhiệt độ khảo sát từ 50 – 65^{0}C ta thấy nhiệt độ càng tăng thì hiệu suất thu hồi càng cao. Hiệu suất thu hồi cao nhất với chất keo tụ PAC đạt khoảng 77.26%, phèn nhôm khoảng 75.34 %, phèn sắt khoảng 75.04%.

Chúng tôi chọn phèn nhôm $KAl(SO_4)_2.12H_2O$ làm chất keo tụ giúp cho quá trình lắng các hạt kết tủa máu cá. Hiệu suất quá trình thu hồi cao nhất đạt khoảng 75.34%, hiệu suất xử lý COD.

3.3.4 Ảnh hưởng của nồng độ chất keo tụ

<u>Kết quả thu được như sau:</u>

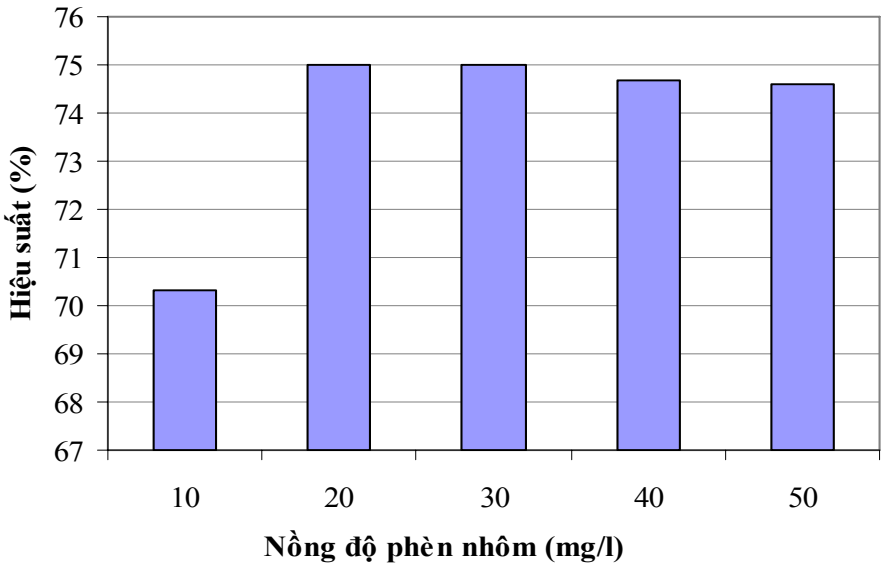
Bảng 3.19 *Ảnh hưởng của nồng độ phèn nhôm đến khối lượng chất khô thu được*

Nồng độ phèn nhôm, mg/l	10	20	30	40	50
Khối lượng chất khô thu được, g	0.6057	0.6461	0.6469	0.6472	0.6477

Bảng 3.20 *Ảnh hưởng của nồng độ phèn nhôm đến hiệu suất thu hồi chất khô*

Nồng độ phèn nhôm, mg/l	10	20	30	40	50
Hiệu suất thu hồi chất khô, %	70.32	75.02	74.98	74.67	74.6

Biểu đồ:



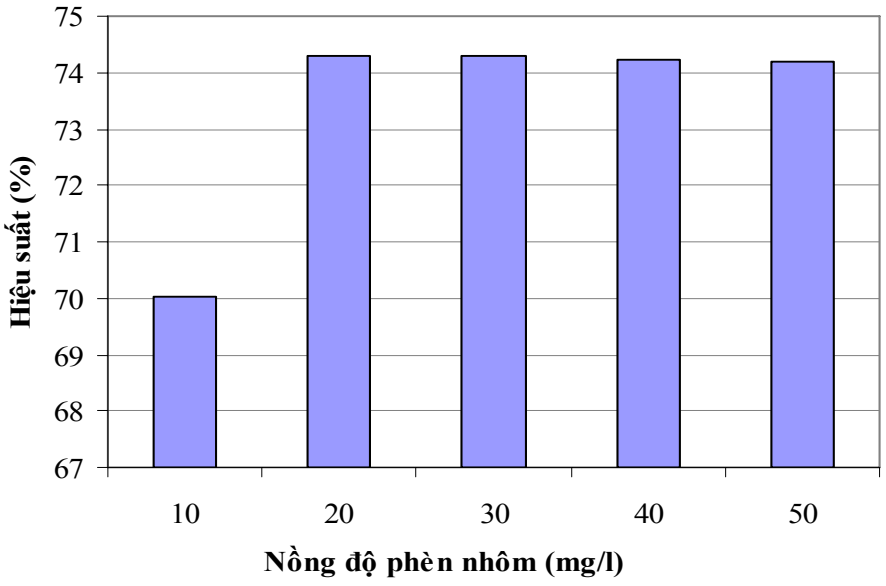
Hình 3.8 *Ảnh hưởng của nồng độ chất keo tụ đến hiệu suất thu hồi máu cá*

Bảng 3.21 *Ảnh hưởng của nồng độ phèn nhôm đến nồng độ COD tại 60^0C*

Nồng độ phèn nhôm, mg/l	10	20	30	40	50
COD sau, mg/l	809.73	694.44	694.17	693.63	693.36

Bảng 3.22 *Ảnh hưởng của nồng độ phèn nhôm đến hiệu suất xử lý COD tại 60^0C*

Nồng độ phèn nhôm, mg/l	10	20	30	40	50
Hiệu suất xử lý COD, %	70.01	74.3	74.29	74.24	74.2



Hình 3.9 *Ảnh hưởng của nồng độ chất keo tụ đến hiệu suất xử lý COD*

<u>Nhận xét chung:</u>

- Kết quả cho thấy khả năng trợ lắng của phèn nhôm đối với máu cá trong nước thải như sau: khi thay đổi nồng độ phèn nhôm từ 10 – 50 mg/l thì hiệu suất thu hồi chất khô khoảng 70.32 - 75.02 %, hiệu suất xử lý COD khoảng 70.01 - 74.28%.

- Khi nồng độ phèn nhôm là 20 mg/l, tốc độ lắng đạt nhanh nhất, tạo nên lớp dung dịch màu vàng nhạt sau thời gian khảo sát 30 phút. Kết quả này cũng có thể do các phân tử phèn nhôm có khả năng hấp phụ, tạo cầu nối để liên kết các hạt keo protein trong máu cá đã kết tủa thành các phân tử có kích thước lớn hơn và lắng xuống. Ngoài ra, phèn nhôm có độ deacetyl hóa cao sẽ trung hòa điện tích của các phân tử protein tích điện âm trong dung dịch máu thải, giảm khả năng hydrat hóa tập hợp lại và kết tụ. (*Piontti và cộng sự, 1997; Zeng và cộng sự, 2008*).

- Ở các mẫu có nồng độ phèn nhôm càng tăng lên thì tốc độ lắng không tăng lên và trạng thái dung dịch lắng đục dần. Vì nồng độ phèn nhôm cao làm tăng số điện tích cùng dấu, đẩy nhau tạo nên một mạng lưới keo cản trở quá trình lắng.

<u>Kết luận</u>: chúng tôi sử dụng phèn nhôm nồng độ 20 mg/l để làm chất keo tụ trong quá trình thu hồi tủa máu cá.

Tóm lại: Thông số cơ sở cho quá trình thu hồi máu cá trong nước thải như sau:

- Sử dụng phèn nhôm $KAl(SO_4)_2.12H_2O$ 1% làm chất trợ lắng.
- Nồng độ phèn nhôm: 20 mg/l
- Thời gian kết tủa: 50-60 phút

- Nhiệt độ kết tủa máu cá: 60^0C

3.4 Kết quả mô hình thí nghiệm

3.4.1 Xây dựng mô hình pilot

Trong quy trình thu hồi máu cá đã nêu trên chúng tôi nhận thấy cần khảo sát hai vấn đề quan trọng nhất đó là: nguồn nhiệt cung cấp cho quá trình kết tủa máu cá và quá trình lắng các hạt kết tủa.

Do thời gian có hạn và điều kiện thí nghiệm nên chúng tôi tiến hành xây dựng mô hình quy mô phòng thí nghiệm gồm hai phần chính:

- Dàn ống dạng chữ U để thu năng lượng Mặt trời cung cấp nhiệt cho quá trình kết tủa máu thải.
- Thiết bị lắng để lắng các hạt kết tủa (dạng bể lắng ngang kích thước 70x15x20cm).

Sơ đồ mô hình quy mô phòng thí nghiệm:

Hình 3.10 *Mô hình thu hồi máu cá quy mô phòng thí nghiệm*

Chú thích:

1. Bể chứa
2. Bộ gia nhiệt bằng năng lượng Mặt trời
3. Bể chứa nước sau gia nhiệt
4. Bể lắng
5. Bể thu nước sau lắng

3.4.2 Thực nghiệm mô hình

Sau khi xây dựng mô hình chúng tôi tiến hành khảo sát sự thay đổi nhiệt độ của dòng nước thải khi đi qua dàn ống của mô hình phòng thí nghiệm.

Nhiệt độ nước thải tại bình chứa: 28^0C

Lưu lượng nước thải: $Q = 20.10^{-3}$ m^3/h = 20 lít/h

Vận tốc dòng chảy: v = 0,07 m/h = $1,98.10^{-5}$ m/s

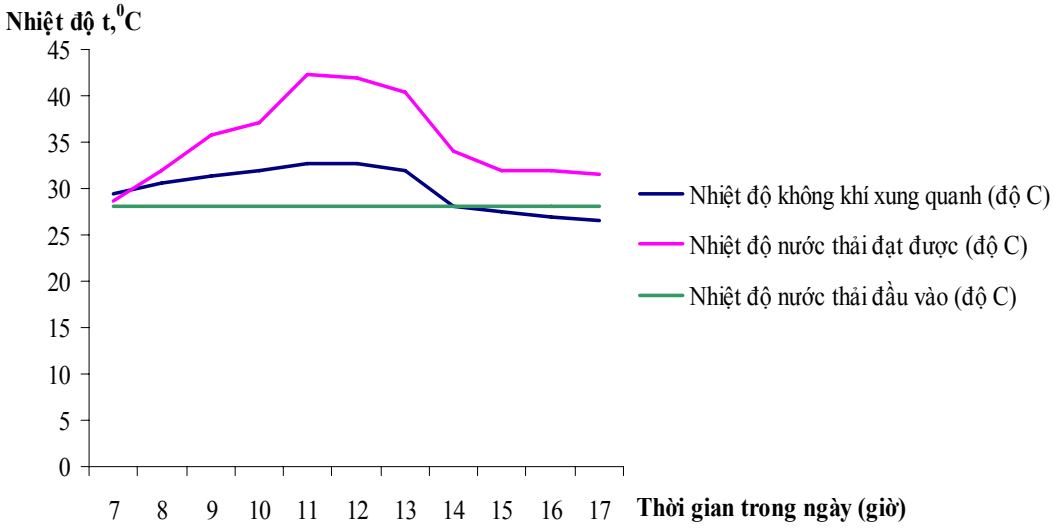
Tận dụng nguồn năng lượng tự nhiên sẵn có (năng lượng Mặt trời), chúng tôi tiến hành làm thí nghiệm để khảo sát sự thay đổi nhiệt độ của nước thải sau khi qua dàn ống chữ U..

Sau thời gian làm thí nghiệm chúng tôi thu được kết quả như sau:

Bảng 3.23 *Nhiệt độ nước thải đạt được khi sử dụng năng lượng mặt trời tại các thời điểm trong các ngày.*

STT	Thời gian bắt đầu khảo sát (giờ)	Nhiệt độ không khí xung quanh (^0C)	Nhiệt độ đạt được khi qua dàn ống chữ U(^0C)
1	7	29.5	28.7
2	8	30.5	31.8
3	9	31.3	35.8
4	10	31.8	37.2
5	11	32.7	42.3
6	12	32.7	41.8
7	13	32.0	40.3
8	14	28.0	34.0
9	15	27.5	32.0
10	16	27	32
11	17	26.5	31.5

Biểu đồ:



Hình 3.11 *Nhiệt độ dòng nước thải đạt được khi qua dàn ống chữ U*

Nhận xét:

Qua các ngày khảo sát và các biểu đồ chúng tôi thấy:

Nhiệt độ trong các ngày khảo sát khoảng từ 25 – 33^{0}C. Nhiệt độ ngoài trời cao nhất đạt được 33^{0}C vào khoảng thời gian từ 10 giờ đến 14 giờ thì nhiệt độ qua dàn ống thu được cao nhất khoảng 45^{0}C. Nhiệt độ ngoài trời giảm dần từ 15 giờ đến 17 giờ còn khoảng 25 – 29^{0}C. Khi đó, nhiệt độ của nước thải đạt được qua dàn ống chữ U thấp nhất là 28^{0}C (nhiệt độ không khí xung quanh 25^{0}C).

Thời gian khảo sát từ 10 giờ đến 14 giờ, nhiệt độ của nước thải đạt cao nhất 45°C, nhiệt độ này chưa đủ cho quá trình kết tủa máu cá. Do đó, chúng tôi tiến hành kết hợp giữa thu nhiệt từ nguồn năng lượng mặt trời và dùng thêm nguồn năng lượng điện. Nhu vậy, sẽ tiết kiệm được nguồn năng lượng điện cung cấp cho quá trình kết tủa máu cá.

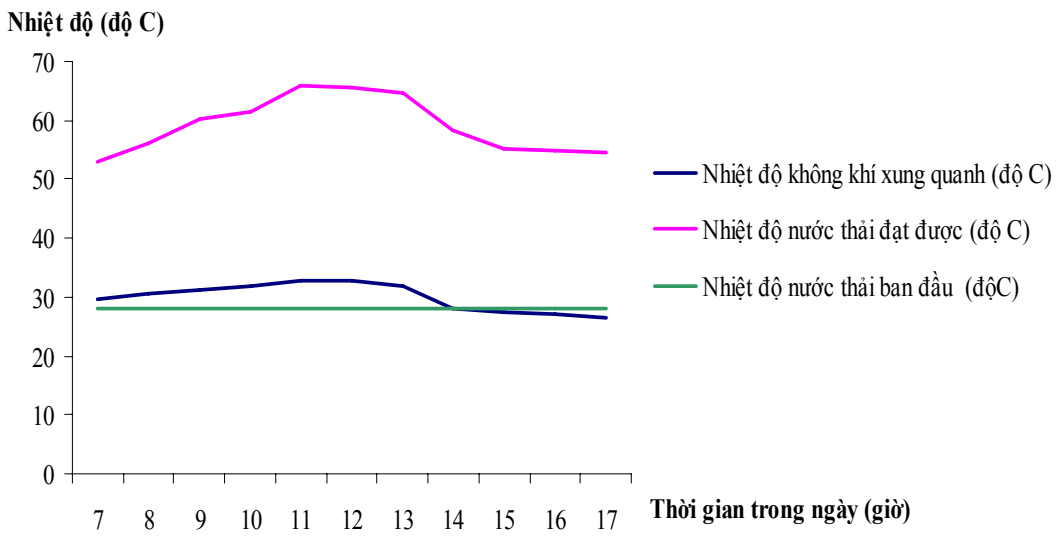
Sau khi nước thải dẫn qua dàn ống được dẫn vào một thùng chứa, chúng tôi dùng điện năng cung cấp thêm nhiệt độ sao cho nhiệt độ nước thải đạt 60^{0}C trước khi dẫn qua bể lắng.

Kết quả thu được như sau:

Bảng 3.24 *Nhiệt độ dòng nước thải đạt được khi kết hợp sử dụng năng lượng Mặt trời và điện năng tại các thời điểm trong các ngày*

STT	Thời gian bắt đầu khảo sát (giờ)	Nhiệt độ ngoài trời (^{0}C)	Nhiệt độ đạt được sau khi qua dàn ống chữ U(^{0}C)
1	7	29.5	53.0
2	8	30.5	56.2
3	9	31.3	60.2
4	10	31.8	61.5
5	11	32.7	66.0
6	12	32.7	65.5
7	13	32.0	64.7
8	14	28.0	58.3
9	15	27.5	55.3
10	16	27	55
11	17	26.5	54.5

Biểu đồ:



Hình 3.12 *Nhiệt độ dòng nước thải đạt được khi kết hợp dùng điện năng và năng lượng Mặt trời*

Nhận xét:

Sau khi kết hợp sử dụng năng lượng mặt trời và nguồn điện năng thì nhiệt độ của dòng nước thải sau khi đi qua hệ thống dàn ống đạt được trong khoảng từ 50-65^{0}C. Đây chính là khoảng nhiệt độ thích hợp cho quá trình kết tủa máu cá.

❖ **Kết quả khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất thu hồi và hiệu suất xử lý tại bể lắng:**

Mục đích: Khảo sát hiệu suất lắng tại các nhiệt độ khác nhau trong mô hình thu hồi máu cá quy mô phòng thí nghiệm.

Thí nghiệm được tiến hành với các thông số như sau:

- Lưu lượng nước thải: Q = 0.02 m^3/h
- Khảo sát tại các nhiệt độ: 50, 55, 60, 65, 70, 80^0C
- Thời gian lưu nước: 30 phút
- Chất keo tụ: phèn nhôm với nồng độ 20 mg/l.

Kết quả khảo sát thu được như sau:

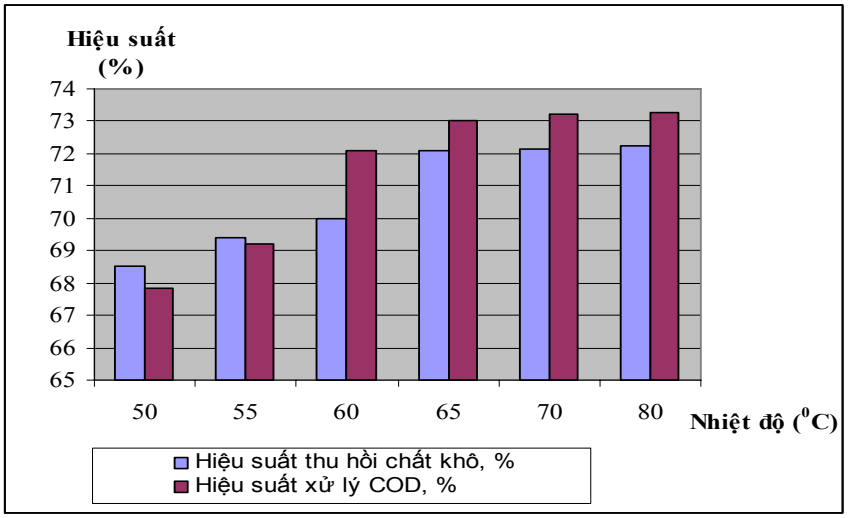
Bảng 3.25 *Sự ảnh hưởng của nhiệt độ đến khối lượng chất khô thu được và nồng độ COD sau quá trình lắng*

Nhiệt độ (^0C)	**50**	**55**	**60**	**65**	**70**	**80**
Khối lượng chất khô thu được (gam)	0.5903	0.5976	0.6029	0.6210	0.6213	0.6223
COD sau (mg/l)	867.78	830.79	753.30	729.00	723.60	735.21

Bảng 3.26 *Hiệu suất thu hồi chất khô và hiệu suất xử lý COD sau quá trình lắng ở các nhiệt độ khác nhau*

Nhiệt độ (^0C)	**50**	**55**	**60**	**65**	**70**	**80**
Hiệu suất thu hồi chất khô (%)	68.54	69.38	70	72.1	72.13	72.25
Hiệu suất xử lý COD (%)	67.86	69.23	72.1	73	73.2	73.27

Biểu đồ:



Hình 3.13 *Hiệu suất thu hồi chất khô và hiệu suất xử lý COD ở các nhiệt độ khác nhau*

Nhận xét:

Hiệu suất thu hồi chất khô và hiệu suất xử lý COD ở nhiệt độ từ 60-70^{0}C đạt khoảng 70-73%.

Qua thực nghiệm khi tăng nhiệt độ trên 70^{0}C thì hiệu suất của quá trình thu hồi máu cá tăng không đáng kể.

Kết quả đo nồng độ các chỉ tiêu trong nước thải sau quá trình xử lý:

Bảng 3.27 *Nồng độ các chỉ tiêu trong nước thải sau quá trình xử lý*

STT	Tên chỉ tiêu	Phương pháp thử	Kết quả thử nghiệm	Hiệu suất xử lý (%)
1	Nhu cầu oxy sinh hóa (BOD_5), mg O_2/L	TCVN 6001:1995	461	70.27
2	Nhu cầu oxy hóa học (COD), mg O_2/L	APHA 5220 -D	775	72.56
3	Hàm lượng cặn không tan, mg/L	TCVN 6625:2000	40	70.00

(*Nguồn, phụ lục)*

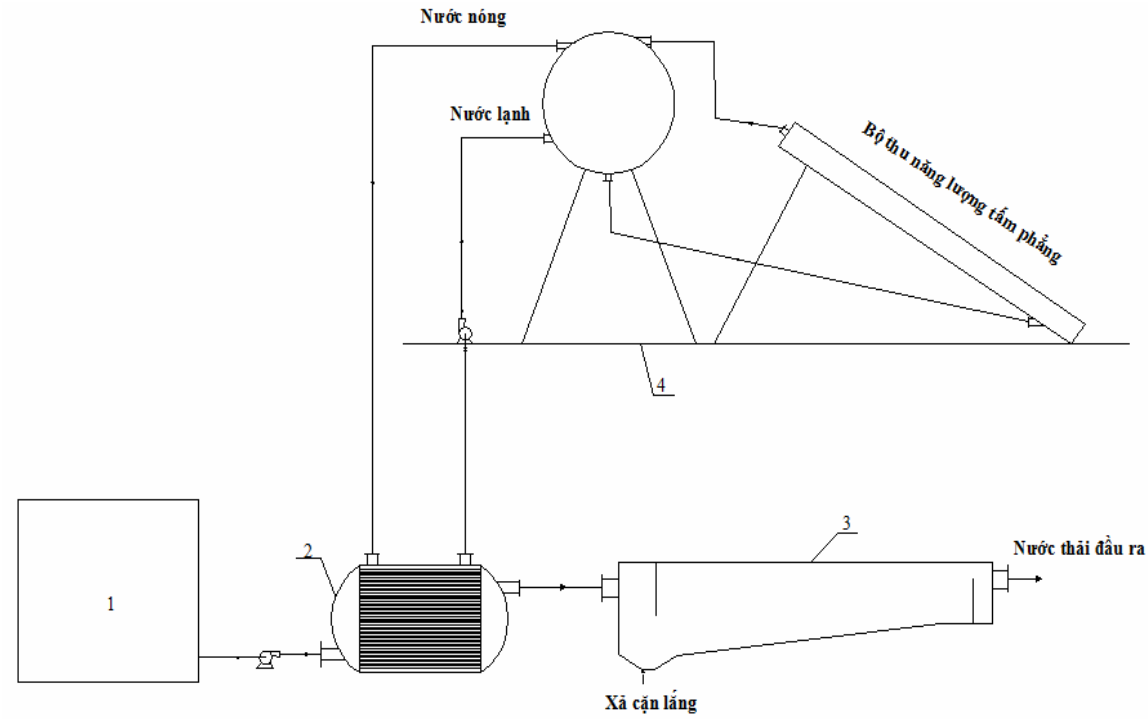
Qua quá trình nghiên cứu chúng tôi thấy: mô hình thí nghiệm xây dựng đạt được hiệu suất xử lý trên 70%.

Như vậy, sau khi xây dựng được quy trình thu hồi máu cá quy mô phòng thí nghiệm. Kết quả nghiên cứu cho thấy nước thải ra sau quy trình này đã giảm được

đáng kể nồng độ của các chỉ tiêu ô nhiễm so với ban đầu. Do vậy, hiệu suất xử lý nước thải tăng, giảm được thời gian lưu nước trong các bể nên hạn chế sự phát triển các vi sinh vật gây bệnh tại các hệ thống thu gom và chứa nước thải tại các nhà máy chế biến thủy sản. Đồng thời, sau khi khảo sát quá trình thu hồi máu cá còn có ý nghĩa về mặt kinh tế.

3.5 Đề xuất quy trình thu hồi máu cá quy mô công nghiệp

Trên thực tế, với quy mô công nghiệp thì chúng ta không thể chỉ đơn giản sử dụng cách cung cấp nhiệt như trên. Do đó, khi phát triển trên quy mô công nghiệp chúng tôi sẽ dùng bộ thu góp năng lượng mặt trời như sau để truyền nhiệt cho dòng nước thải.



Hình 3.14 *Quy trình thu hồi máu cá quy mô công nghiệp*

Trong đó:

1. Bình chứa
2. Thiết bị truyền nhiệt
3. Bể lắng ngang
4. Thiết bị đun nước nóng dùng năng lượng mặt trời

Nhận xét:

Vơi mô hình chúng tôi đề xuất thì bộ thu góp năng lượng mặt trời đáp ứng được nhiệt độ từ 40-70°C (trang 213,[5]) . Do đó, chúng tôi nhận thấy trong thực tế có thể sử dụng bộ đun nóng bằng năng lượng mặt trời để truyền nhiệt cho dòng nước thải đạt 60^{0} C.

Từ thực nghiệm xây dựng mô hình chúng tôi thấy có thể phát triển quy trình thu hồi máu cá tại các công ty chế biến thủy sản.

3.6 Đề xuất hướng ứng dụng hỗn hợp bột máu cá

Ứng với các điều kiện thí nghiệm đã khảo sát ở các bình kết tủa máu cá, tiến hành thu nhận hỗn hợp bột máu cá và xác định 3 thành phần cơ bản của bột máu cá là:

- Hàm lượng ẩm
- Hàm lượng Nito tổng
- Hàm lượng tro tổng

Kết quả thu được như sau:

- Bột kết tủa máu cá sau khi sấy khô tới độ ẩm 5-7% có hàm lượng Nito tổng 21% và tro tổng 2.14%, bột có màu nâu đen của phức hợp Fe trong hemoglobin.

- Bột máu cá giàu protein, giàu chất sắt có thể sử dụng trực tiếp làm thức ăn gia súc, gia cầm. Mặt khác, chất khoáng sắt có trong máu ở dạng hòa tan nên giúp vật nuôi hấp thu dễ dàng, đây là nguồn bổ sung chất dinh dưỡng rất tốt.

- Do thành phần giàu protein, ít lẫn tạp chất nên có thể tạo thành sản phẩm protein thủy phân dưới dạng pepton dùng bổ sung dinh dưỡng trong môi trường nuôi cấy vi sinh vật ứng dụng trong lĩnh vực nghiên cứu vi sinh và công nghệ sinh học.

- Trong lĩnh vực y học, pepeton là thành phần không thể thiếu trong môi trường nuôi cấy vi trùng mà nguồn pepton này có giá thành cao và hiện đang phải ngoại nhập.

3.7 Nhận xét sơ bộ tính kinh tế của đề tài

Vấn đề thu hồi lượng máu cá tại khâu cắt tiết – ngâm rửa cá trong quy trình sản xuất cá fillet của Công ty TNHH XNK Thủy sản An Phát-Tiền Giang mang lại những lợi ích sau:

- Góp phần làm giảm đáng kể nồng độ các chất ô nhiễm trong nước thải trước khi đi vào hệ thống xử lý nước thải chung của nhà máy, từ đó sẽ làm lượng hóa chất cần thiết cho quá trình xử ly, giảm chi phí xử lý cho nhà máy.
- Thời gian lưu tại bể aeroten giảm làm giảm nồng độ phát sinh mùi.
- Chất khô thu được có hàm lượng protein cao có thể làm thức ăn cho gia súc, gia cầm.

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

KẾT LUẬN

Từ quá trình nghiên cứu chúng tôi thu được một số kết quả ban đầu như sau:

1. Tìm hiểu cơ bản về thực trạng thải bỏ máu cá da trơn trong chế biến thủy sản ở công ty TNHH XNK Thủy sản An Phát. Lô 25, Khu công nghiệp Mỹ Tho, tỉnh Tiền Giang.
2. Khảo sát quá trình thu hồi máu cá trong nước thải tại công đoạn cắt tiết – ngâm rửa cá.

Máu cá được kết tủa bằng phương pháp nhiệt kết hợp với sử dụng chất trợ lắng cho hiệu suất thu hồi đạt khoảng 70 - 72.13%.

Các thông số cho quá trình thu hồi máu cá là:

- ✓ Khoảng nhiệt độ kết tủa: $60^0C – 65^0C$
- ✓ Thời gian lưu nước trong bể lắng: 30 phút
- ✓ Nồng độ phèn nhôm 20mg/l
- ✓ Khoảng pH thích hợp cho quá trình: 5 - 6

Quy trình thu hồi có thể triển khai ở quy mô công nghiệp. Đề tài nghiên cứu mang lại nhiều ý nghĩa:

- Góp phần làm giảm lượng hàm lượng các chất ô nhiễm trong nước thải phát sinh từ quy trình chế biến nhất là nồng độ BOD_5, COD, từ đó làm giảm chi phí cho hệ thống xử lý nước thải, đồng thời mang lại hiệu quả về kinh tế cho nhà máy.
- Bổ sung nguồn nguyên liệu chế biến thức ăn gia súc và chế biến thức ăn thủy sản, góp phần đa dạng hóa nguồn nguyên liệu cho ngành chế biến thức ăn gia súc, thức ăn thủy hải sản.
- Tận thu nguồn phụ phẩm của nhà máy chế biến thủy sản để tạo ra sản phẩm mới cho nhà máy.

- Sử dụng nhiệt từ nguồn năng lượng mặt trời làm tác nhân kết tủa máu cá, tiết kiệm điện năng.

KIẾN NGHỊ

Vì thời gian đề tài có hạn, đồng thời gặp một số khó khăn về điều kiện thí nghiệm, chúng tôi chưa khảo sát được một số khía cạnh có liên quan nên có một số kiến nghị sau:

1. Quy trình công nghệ thu hồi máu cá tối ưu chỉ mới thực hiện qui mô phòng thí nghiệm nên cần phải thử nghiệm quy mô công nghiệp và thực hiện với lượng mẫu lớn .
2. Chế phẩm là dạng thô nên cần được chế biến thành dạng thương phẩm có giá trị kinh tế cao, ví dụ như pepton, premix, bột màu…