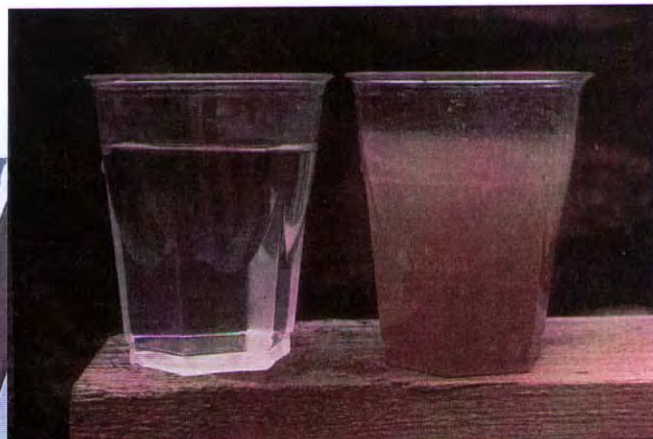


NIVA



RAPPORT LNR 3888-98

Produksjon av **kitosan** fra rekeavfall og anvendelse i rensing av prosessavløp fra rekepillebedrift



Norsk institutt for vannforskning

RAPPORT

Hovedkontor Postboks 173, Kjelsås 0411 Oslo Telefon (47) 22 18 51 00 Telefax (47) 22 18 52 00	Sørlandsavdelingen Televeien 1 4890 Grimstad Telefon (47) 37 29 50 55 Telefax (47) 37 04 45 13	Østlandsavdelingen Sandvikaveien 41 2312 Ottestad Telefon (47) 62 57 64 00 Telefax (47) 62 57 66 53	Vestlandsavdelingen Nordnesboder 5 5008 Bergen Telefon (47) 55 30 22 50 Telefax (47) 55 32 88 33	Akvaplan-NIVA A/S 9015 Tromsø Telefon (47) 77 68 52 80 Telefax (47) 77 68 05 09
------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------------------------------

Tittel Produksjon av kitosan fra rekeavfall og anvendelse i rensing av prosessavløp fra rekepillebedrift	Løpenr. (for bestilling) OR-3888-98	Dato 1998.08.28
	Prosjektnr. Undernr. O-97003 / E-97430	Sider Pris 41 -
Forfatter(e) Norgaard, Erik Liltved, Helge Skåra, Torstein (NORCONSERV)	Fagområde Miljøteknologi	Distribusjon
	Geografisk område Aust-Agder	Trykket NIVA

Oppdragsgiver(e) Havmannen A/S v/Dag Arntsen	Oppdragsreferanse Standardavtale om oppdrag av 11.februar 1997
-------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------

Sammendrag

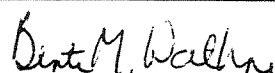
Prosjektet har fremskaffet en grunnresept for fremstilling av kitosan fra rekeskall. I prosjektperioden har fremstillingen delvis foregått i en 2-trinns ekstraksjonsprosess og delvis i en 3-trinns prosess. For å få et best mulig grunnlag å estimere blandforhold og kjemikaliebehov fra, er det etablert flere pilotanlegg for kitosanfremstilling i bedriften. Disse har vært basert på at flere kar står i serie. Erfaringene har vært at det kritiske trinn i prosessen er eksponeringsgraden av rekeskall/kitin for ekstraksjonsvæskene, vel så mye som temperatur og konsentrasjon av ekstraktantene. Med grunnlag i disse erfaringene har bedriften, på egen hånd, utviklet et system der alle ekstraksjonsfaser foregår kun i ett kar. Produktene som fremstilles er høygradige (dokumentert ved bruk av NMR og måling i viskosimeter).

For rensing av prosessavløpet med egenprodusert kitosan er det benyttet jar-tester for å bestemme fellingsbetingelser, og et flotasjonsanlegg for utprøving i større skala. Resultatene fra jar-testene tilsier gode resultater ved felling ved lav pH (5) og ca. 8 mg/l kitosan. Imidlertid er fnokkstrukturen under disse betingelsene så dårlig at separasjonen i flotasjonsanlegget fungerer suboptimalt. Ved høyere pH (>6.5) og høyere kitosan-doser (30-40 mg/l) fungerer separasjonen i flotasjonsanlegget godt. Renseeffektene med hensyn på KOF og SS vil ved belastninger på 1.5 - 1.8 m³/m² * time kunne forventes å ligge på henholdsvis 60-70% og 85-90%, mens ca. 50% av tot-N og tot-P fjernes. Ved å optimalisere separasjonstrinnet er det muligheter for å forbedre rensresultatet. Slammet som produseres har en fin konsistens, med et tørrstoffinnhold på mellom 4 og 10 %. Slammets proteininnhold ligger i området 60-75 % av TS, mens fettinnholdet er 5-7 % av TS. En hovedfraksjon i slamasken (5-10% av TS) er sannsynligvis kalkpartikler.

Fire norske emneord 1. Rekepilling 2. Kitosan 3. Avløpsrensing 4. Flotasjon	Fire engelske emneord 1. Shrimp processing 2. Chitosan 3. Wastewater treatment 4. Dissolved air flotation
-----------------------------------------------------------------------------------------	-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------


Harsha Ratnaweera
Prosjektleder

ISBN 82-577-3474-8


Bente Wathne
Forskningssjef

Produksjon av kitosan fra rekeavfall og anvendelse i rensing av prosessavløp fra rekepillebedrift

Forord

Den årlige rekefangsten i Norge er omtrent 50 000 tonn. 60 - 70% av denne fangsten ender opp som avfall, enten i form av fast avfall (ca. 35%) eller som løst og partikulært stoff i avløpsvannet (ca. 30%). SFT har varslet at de i noen områder i løpet av kort tid (1 - 1,5 år) vil innføre skjerpede krav når det gjelder deponering av rekeskall og utslipp av urensset avløp til sjøen. Dagens deponeringsordninger medfører betydelige kostnader for bedriftene.

Det var for å finne en løsning på rekepillebedriftenes avfallsproblemer dette prosjektet ble igangsatt ved rekepille-bedriften Havmannen A/S i Arendal. Prosjektet som har mottatt økonomisk støtte fra Statens forurensningstilsyn har hatt som mål å etablere produksjon av biopolymeren kitosan fra bedriftens rekeskall for delvis bruk som koagulant i eget renseanlegg. Prosjektet danner grunnmuren i utviklingen av Havmannen A/S til å bli en "nullutslipps-bedrift" der slam, avløpsvann, delstrømmer fra kitosanproduksjonen og luktutslipp forsøkes resirkulert, gjenvunnet eller behandlet.

Havmannens kontaktperson i prosjektet har vært daglig leder Dag Arntsen, som herved takkes for et meget godt samarbeide og ikke minst evne til å ta raske beslutninger. Bedriften har brukt mye ressurser i prosjektet både i form av arbeid og investeringer, og har i forbindelse med investeringer også vist mot til å prøve ut ukonvensjonelle løsninger.

Prosjektleder hos NIVA har vært Harsha Ratnaweera
Prosjektmedarbeidere har vært Helge Liltved, NIVA-Sørlandsavdelingen
Erik Norgaard, NIVA-Sørlandsavdelingen
Torstein Skåra, Norconserv

Kontaktperson hos SFT har vært Egil Strøm

En styringsgruppe for prosjektet har bestått av: Kjell Kløven, Fiskerisjefen for Skagerrakkysten
Trond Hansen, Arendal Næringsråd
Trond Tveit

Prosjektet har hatt et nært samarbeid med H. Henriksen Mekaniske Verksted v/Tor Eriksen, som leverandør av renseanlegg (flotasjonsanlegg i pilot skala). Bedriften takkes for et godt samarbeide. Spesielt i prosjektets siste fase har det vært nær kontakt med Fylkesmannen i Aust-Agder, Miljøvern avdelingen, v/Knut Berg-Larsen som takkes for interessert deltagelse.

Oslo, august 1998

Harsha Ratnaweera

Innhold

Sammendrag	8
Summary	9
1. BAKGRUNN	10
2. Lab-skala forsøk med produksjon av kitosan fra rekeskall	12
2.1 Produksjon av kitosan	12
2.1.1 Deproteinisering	12
2.1.2 Demineralisering	12
2.1.3 Deacetylering	13
2.2 Forsøk	14
2.2.1 Produksjon av kitosan i labskala	14
3. Dokumentasjon av kitosankvalitet	17
3.1 Spektrofotometrisk metode for intern dokumentasjon av kitosankvalitet	17
3.1.1 Teoretisk bakgrunn	17
3.1.2 Praktisk gjennomføring - grov innføring	18
3.2 Øvrige analyser som etableres i bedriften - Et innspill	18
3.2.1 Analyser av tørrstoff	18
3.2.2 Glødetap	19
3.2.3 pH	19
3.2.4 Viskosimeter	19
3.2.5 Øvrig utstyr	19
4. Produksjon av kitosan i stor skala ved Havmannen A/S	20
4.1 Pilotskala anlegg	20
4.1.1 Kvalitet i kitosan produsert i singelreaktor anlegg ved Havmannen A/S	20
4.1.2 Kitosanproduksjon og kjemikaliebehov ved utnyttelse av dagens avfallsmengder ved Havmannen A/S	22
5. Karakterisering av prosessvann fra Havmannen A/S	23
6. Rensing av prosessavløpet med kitosan	27
6.1 Jar-tester	27
6.1.1 Framgangsmåte	27
6.1.2 Resultater	27
6.1.3 Felling med jernklorid	29
6.1.4 Felling ved pH > 6 og høyere kitosandoser	30
6.2 Pilotskala-forsøk	32
6.2.1 Beskrivelse av pilotanlegget	32
6.2.2 Doseringsmengder	34
6.2.3 Belastninger	34

6.3 Resultater	35
6.3.1 Forsøk med lav pH	35
6.3.2 Forsøk ved høy pH	36
6.4 Om slamkvalitet og slambehandling	38
6.4.1 Slamkvalitet	38
6.4.2 Slambehandling	39
6.4.3 Slamproduksjon fra Havmannen A/S	40
7. Referanser	41

Sammendrag

Prosjektet *Produksjon av kitosan fra rekeavfall og anvendelse i rensing av prosessavløp fra rekepillebedrift* ble igangsatt for å fremskaffe et tilstrekkelig grunnlag for å kunne etablere stor skala produksjon av kitosan fra eget avfall hos Havmannen A/S.

Det skulle likeledes gjennomføres forsøk i lab- og pilotskala for å vurdere mulighetene for å etablere høygradig rensing av eget avløp ved henhold av koagulering/felling med egenprodusert kitosan og etterfølgende flotasjon.

Slammet vil videre vurderes som fôr og/eller fôrtilskudd i igangsatte og planlagte prosjekter.

Det SFT-finansierte prosjektet er det første trinnet som skal gi grunnlag for å drive Havmannen A/S som en "null-utslippsbedrift".

I prosjektperioden har fremstillingen av kitosan delvis foregått i en 2-trinns ekstraksjons-prosess og delvis i en 3-trinns prosess. For å få et best mulig grunnlag å estimere blandforhold og kjemikaliebehov fra, er det etablert flere pilotanlegg for kitosanfremstilling i bedriften. Disse var tidlig i prosjektperioden basert på at flere kar står i serie. Erfaringene har vært at det kritiske trinn i prosessen er eksponeringsgraden av rekeskall/kitin for ekstraksjonsvæskene, vel så mye som temperatur og konsentrasjon av ekstraktantene. Med grunnlag i disse erfaringene har bedriften, på egen hånd, utviklet et system der alle ekstraksjonsfaser foregår kun i ett kar. Produksjonssystemet er for tiden underlagt patentbeskyttelse.

Ut fra dagens produksjonsvolumer vil Havmannen A/S kunne fremstille 15-20 tonn kitosan pr. år. Kjemikalieforbruket vil være ca. 93 m³ 10 N HCl og 115 tonn kaustikk (NaOH). Produktene som fremstilles er høygradige (dokumentert ved hjelp av NMR og måling i viskosimeter).

For rensing av prosessavløpet med egenprodusert kitosan er det benyttet jar-tester for å bestemme fellingsbetingelser, og et flotasjonsanlegg (fra H. Henriksens Mekaniske Verksted A/S) for utprøving i pilot skala. Resultatene fra jar-testene tilsier gode renses effekter ved felling ved lav pH (5) og tilsetning av ca. 8 mg/l kitosan. Det har imidlertid vist seg at fnokkstrukturen under disse betingelsene er dårlig, noe som fører til at separasjonen i flotasjonsanlegget fungerer suboptimalt. Ved høyere pH (>6.5) og høyere kitosan-dosering (30-40 mg/l) fungerer separasjonen i flotasjonsanlegget godt, med renses effekter på 85-90 % m.h.p suspendert stoff, 60-70 % m.h.p KOF, og ca. 50 % m.h.p. tot-P og tot-N ved overflatebelastninger fra 1.5 til 1.8 m³/m²*time. Da det fortsatt er noe suspendert stoff igjen i utløpet (112-256 mg/l), er det muligheter for å bedre renses resultatet ved å optimalisere separasjonstrinnet. Kitosan kan muligens utnyttes bedre ved at dette fortynnes mer før inndosering.

Slammet som produseres har en fin, porøs konsistens, med et tørrstoffinnhold på mellom 4 og 10 %. Slammets proteininnhold ligger i området 60-75% av TS, mens fettinnholdet er 5-7 % (av TS). Forventede slammengder ved dagens produksjonsvolumer vil ligge i området 3 m³ pr. døgn (TS 10%); d.v.s. ca. 30 - 50 tonn tørrstoff i året, avhengig av antall produksjonsdøgn.

Summary

Title: Production of chitosan from shrimp waste for use as coagulant in treatment of wastewater from shrimp processing industry.

Year: 1998

Author: Norgaard, Erik and Liltved, Helge (NIVA); Skåra, Torstein (NORCONSERV)

Source: Norwegian Institute for Water Research, ISBN No.: ISBN 82-577-3474-8

The Project *Production of chitosan from shrimp waste for use as coagulant in treatment of waste water from shrimp processing industry* was accomplished in order to obtain an adequate foundation from which Havmannen A/S was able to establish production of chitosan in large scale.

Lab-scale and pilot scale tests were carried out in order to assess the possibilities for high graded waste water treatment based on coagulation with chitosan and subsequent flotation in a Dissolved Air Flotation unit (from H. Henriksen Mekaniske Verksted). The sludge produced in the treatment plant is appraised as feed or feed additive in other projects (either proceeding or planned).

This project, financed from SFT, is the first step supposed to give the necessary foundation for Havmannen A/S to establish themselves as a so-called "zero-effluent-company".

In the project period the chitosan was produced partly in a 2-step extraction process and partly in a 3-step extraction process. To get the best possible basis for estimation of mixing ratios in reactors and chemical demands, multiple pilot plants for production of chitosan were tested by at Havmannen A/S. The earlier pilot plants were built as manual lines with extraction basins in series. Experiences from the tests shows that the critical steps in the production are the degree of exposition of the peel or chitin to extraction solutions as well as the temperature and the strength of the extractants. Based on these experiences Havmannen A/S has constructed a single chamber production unit in which all extraction phases and washing phases are carried through.

Based on the today's production volume Havmannen A/S is able to produce 15 - 20 tonnes of chitosan, annually. Annual consumption of chemicals is estimated to respectively 93 m³ HCl (10 N) and 115 tonnes of sodium hydroxide. The produced chitosan is indeed of high qualities both with regards to deacetylation grade and viscosity.

Jar-tests are carried through to define the operational parameters for the precipitation processes in the pilot scale DAF-unit (from H. Henriksens Mekaniske Verksted A/S). The results from the Jar-tests suggest good separation effects when precipitation is performed at pH 5.0 and addition of 8 mg chitosan/l. The flocs produced under these sour conditions show signs of being weak which in turn has led to suboptimal separation in the flotation unit.

In the higher pH-range (pH > 6.5) at higher dosages of chitosan (30 - 40 mg/l) the separation was substantially improved, and removal efficiencies (at hydraulic loading rates from 1.5 to 1.8 m³/m² * hour) of 85 - 90 % with respect to suspended solids, 60 - 70 % with respect to organic matter (COD) and close to 50% for both nitrogen and phosphorus are expected.

The sludge has a pleasant consistence, reddish colour and a dry matter of 4 - 10%. The content of protein and fat are respectively 60 - 75% and 5 - 7% (of dry matter). The expected sludge production at the waste water treatment plant is to lay between 25 and 50 tonnes dry matter per year, depending on amount of shrimps processed.

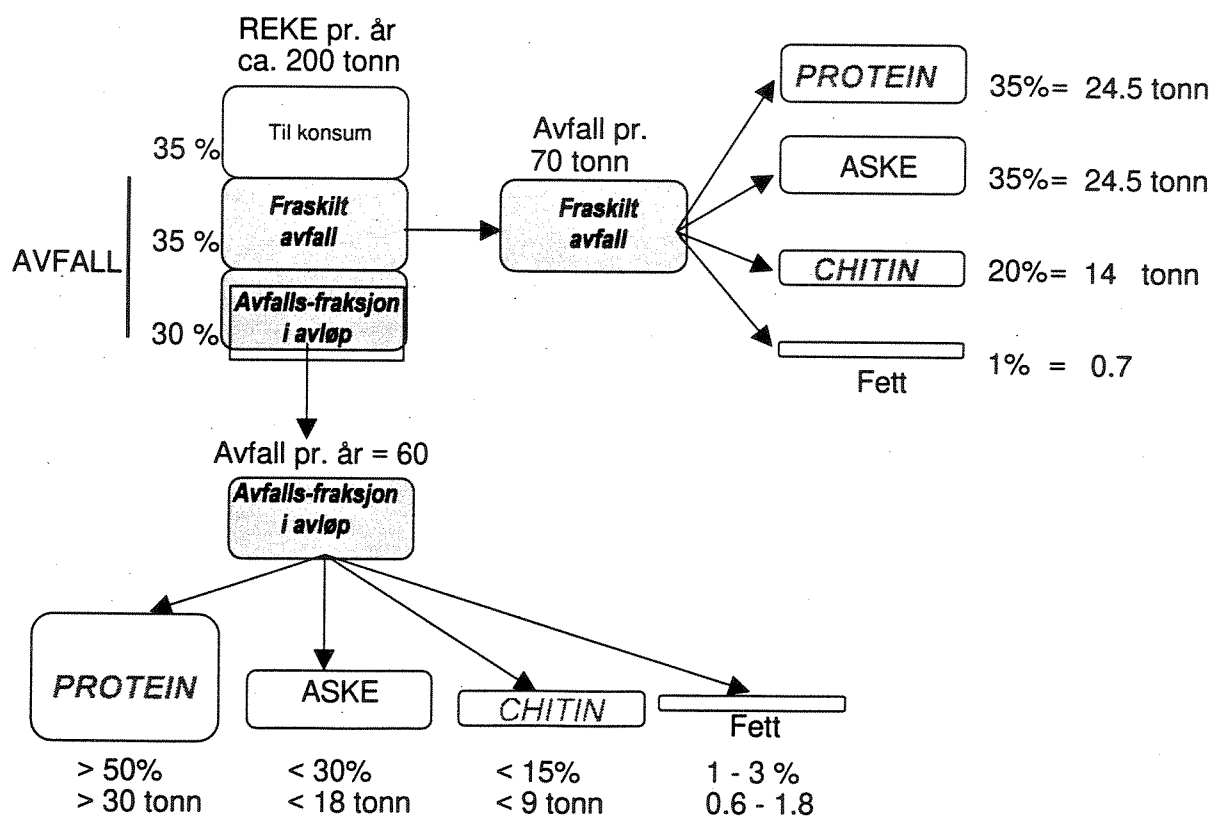
1. BAKGRUNN

Den årlige rekefangsten i Norge er omtrent 50 000 tonn. 60 - 70% av denne fangsten ender opp som avfall, enten i form av fast avfall (35%) eller som løst og partikulært stoff i avløpsvannet (ca. 30%).

SFT har varslet at det i noen områder av landet og i løpet av kort tid (1-1,5 år) vil innføres skjerpede krav når det gjelder deponering av rekeskall og utslipp av urensset avløp til sjøen. Dagens deponeringsordninger medfører betydelige kostnader for bedriftene.

Foredling av reker består i hovedsak av koking og pilling, som resulterer i "rene" og utnyttbare avfallsfraksjoner. I figur 1 under "deles reka" inn i en mat- og to avfallsfraksjoner. Fraskilt avfall er representert ved skall og hoder som lett tas ut i silsystemer med lysåpninger 0.5 -1 mm. Slikt utstyr er installert ved norske rekepillebedrifter. Avfallsfraksjonen i avløpet består av finpartikulært og oppløst stoff, i hovedsak protein, som pr. i dag ikke utnyttes.

Ved siden av å være en betydelig proteinressurs, representerer avløpsvannet også en ikke ubetydelig forurensning, som kan påvirke utsatte resipienter (se kapittel 5).



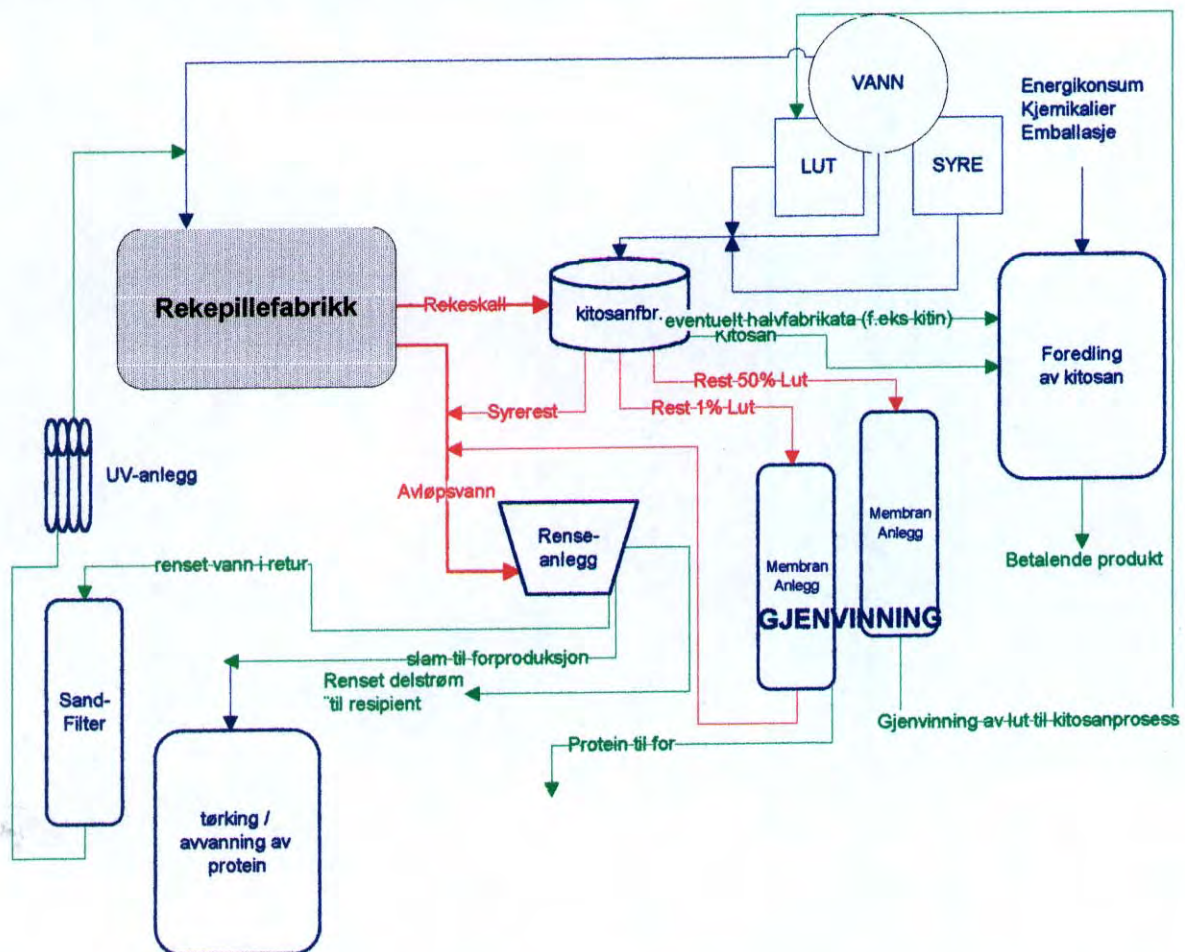
Figur 1. Anslag over sammensetning av råreke og avløpsvann fra rekepilleprosessen. Grunnlag: 100 produksjonsdøgn og mottak av 10 tonn reker/døgn (TS = 20%).

Både på grunn av forventede investeringer knyttet til behandling av eget avløpsvann og høye kostnader forbundet med vannforbruk har Havmannen A/S interesse av å utnytte alle avfallsfraksjonene som produseres gjennom prosesseringen av reker. Flytdiagrammet i figur 2 viser hvordan kitosan utvunnet fra rekeskall blir et verdifullt biprodukt. Kitosanet kan brukes internt som koagulant ved rensing av avløpsvannet. Siden kitosan ikke er giftig (100 % naturlig produkt) vil protein (i tillegg til andre fraksjoner) i slammet som produseres gjennom rensingen søkes utnyttet i førsammenheng.

I tillegg til avløpsslam og kitosan vil proteinfraksjoner fra prosesseringen av rekeskall kunne utvinnes og anvendes i ulike sammenhenger.

I figuren brukes:

- **grønn** farge på produkter som har kommersiell verdi samt på rensede delstrømmer
- **rød** farge på ubehandlede avløpsstrømmer eller annet avfall
- **blå** farge på "innsatsfaktorer" fra bedriftens side.



Figur 2. Flytskjema for produksjons- og avløpslinjer ved Havmannen A/S - Nullutslipps-konseptet

2. Lab-skala forsøk med produksjon av kitosan fra rekeskall

2.1 Produksjon av kitosan

Rekeavfall er den mest benyttede råvaren for produksjon av kitin og kitosan. Kitin er bundet til proteiner, lipider, pigment og kalsiumkarbonat (CaCO_3).

Råvaren til kitosanproduksjon, d.v.s. avfallet fra rekepillebedriften må derfor gjennomgå en omfattende behandling for å fjerne disse fraksjonene.

Simpson et al. (1994) beskriver også et avfargingstrinn med bruk av aceton eller H_2O_2 .

Produksjon av kitosan skjer gjennom tre trinn (Simpson et al., 1994):

1. Deproteinisering
2. Demineralisering
3. Deacetylering

2.1.1 Deproteinisering

Grunnen til at deproteiniseringen ofte skjer i et første trinn er ønsket om å oppnå et høyest mulig utbytte og en best mulig kvalitet på den utskilte proteinfraksjonen. Simpson et al. (1994) beskriver imidlertid en fremstillingsprosess som begynner med demineraliseringstrinnet.

For rekeskall brukes gjerne 1 - 4% NaOH, i et blandingsforhold rekeskall / lut-løsning på ca. 1:10 (TS-vekt/volum). Etter oppvarming ($> 65^\circ\text{C}$) vil reaksjonen normalt foregå i 1-2 timer. For lang lut-behandling kan medføre deacetylering og depolymerisering. Sistnevnte fører til lavere viskositet (seighet) i sluttproduktet.

2.1.2 Demineralisering

Demineraliseringen (oppløsning av CaCO_3 til Ca^{2+} og $\text{CO}_2/\text{CO}_3^{2-}$) gjennomføres oftest med fortynnet HCl (10%), i et blandingsforhold rekeskall / syreløsning på ca. 1:15 (TS-vekt/volum). Demineraliseringen skjer under omrøring ved romtemperatur, i ca 1 time. Det er viktig at tilsatt syremengde er støkiometrisk like stor, eller større enn kalkmengden, for å sikre fullstendig reaksjon.

For sterk HCl eller for lang reaksjonstid vil imidlertid nedsette viskositeten i kitin/kitosan p.g.a. depolymerisasjon. Tabell 1 viser effekten som behandlingstid og syrestyrke har på viskositeten i kitinproduktet (Madhavan og Ramachandran, 1974).

Demineraliseringstrinnet har avgjørende betydning for kvaliteten i sluttproduktet. Målet er lavest mulig askenivå og høyest mulig viskositet.

Tabell 1. Effekten som behandlingstid og syrestyrke har på viskositet og askeinnhold i kitosan produsert fra rekeskall (Madhavan og Ramachandran, 1974)

HCl konsentrasjon (N)	Behandlingstid (minutter)	Askeinnhold i kitin (%)	Viskositet i 1% løsning (cP)
1.25	30	24.35	106.85
	60	18.82	97.07
	120	6.33	58.05
	180	2.97	46.44
1.50	30	15.34	49.28
	60	7.90	43.95
	120	3.14	40.06
	180	1.46	38.84
2.00	30	2.72	37.66
	60	1.76	31.52
	120	1.03	26.94
	180	0.65	17.79

2.1.3 Deacetylering

Omdanning av kitin til kitosan ved deacetylering, skjer ved koking i 50% NaOH, i et blandingsforhold (TS-vekt/volum) 1:10, i < 1 time.

2.2 Forsøk

Det ble gjort en serie forsøk, for å komme fram til en resept som kunne brukes som utgangspunkt for pilotskala produksjon av kitin og kitosan hos Havmannen A/S.

Produktenes kvalitet ble vurdert ut fra grad av løselighet i 1% eddiksyre og visuell vurdering av viskositet.

2.2.1 Produksjon av kitosan i lab-skala

Det ble gjennomført flere forsøk for å produsere kitosan i lab.-skala.

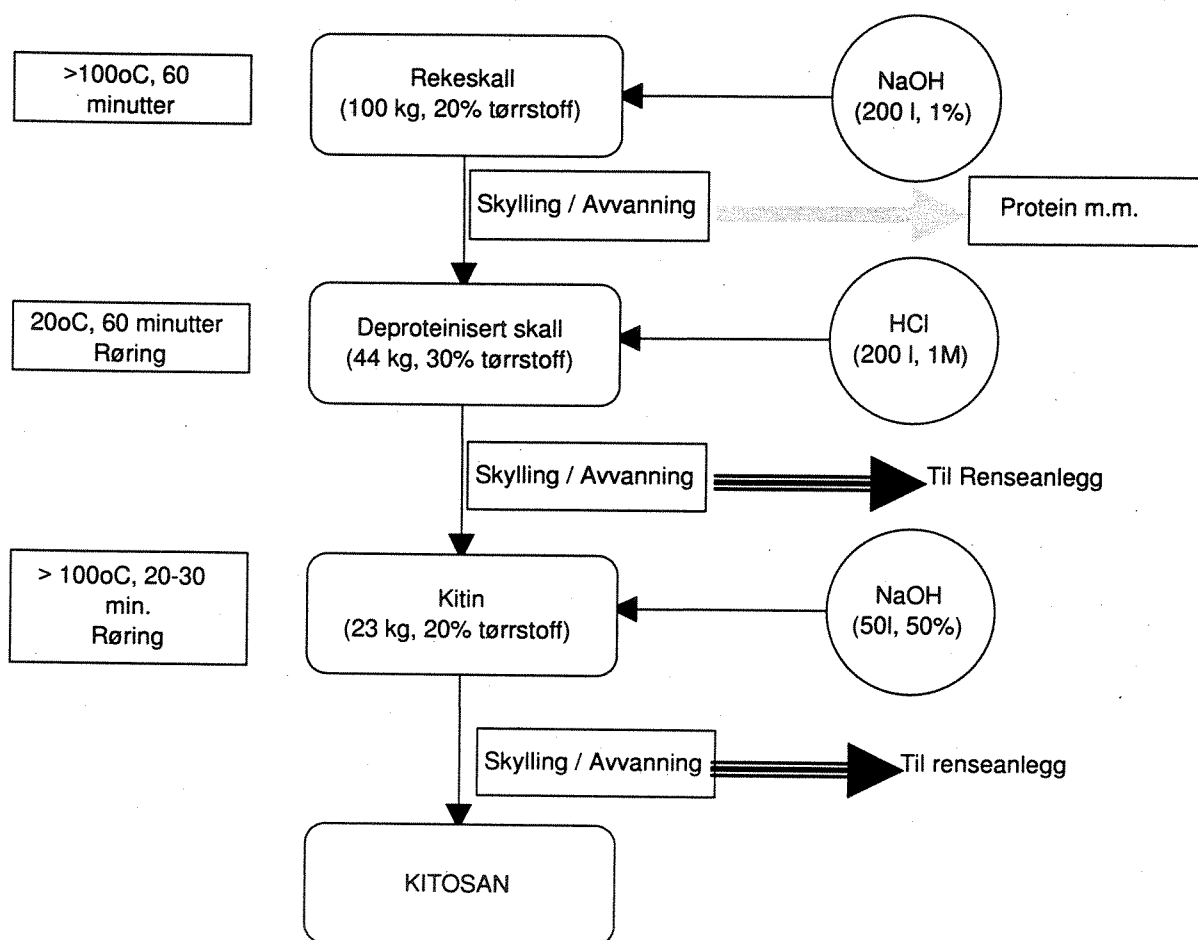
Kjemikaliekonsentrasjoner, prosessstemperaturer og -tider samt blandingsforhold mellom skall og prosesskjemikalier ble variert systematisk.

Siden prosessen består av tre trinn og det var få sikre analysekriterier for mellomproduktene, var det vanskelig å avgjøre hvilke(t) trinn som var utilstrekkelig(e) i de tilfellene som ikke førte frem til ren kitosan (kun visuelt vurdert ut fra løslighet i 1% eddiksyre).

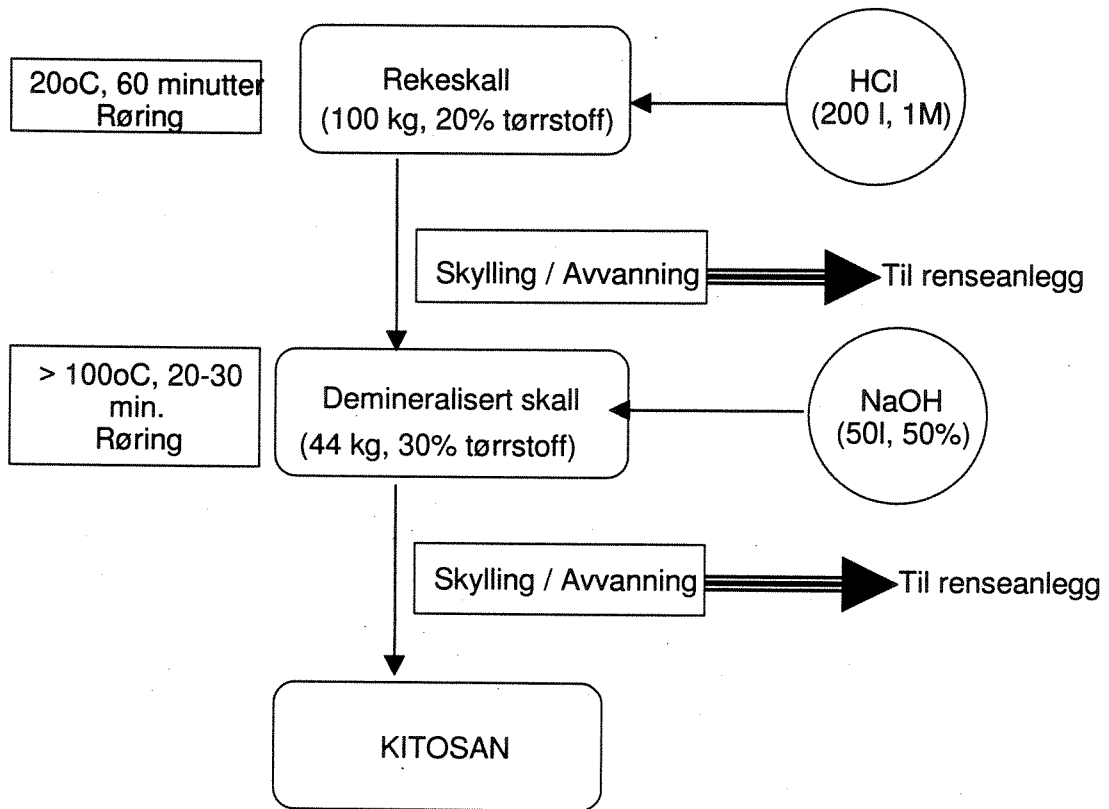
Resultatene fra forsøkene i lab-skala viste at høy prosessstemperatur er viktig for en effektiv deacetylering.

I prosjektets opprinnelige mål inngikk produksjon av lavkvalitets kitosan. Det ble derfor vurdert å bruke kun to trinn i prosessen; demineralisering og kombinert deproteinisering / deacetylering. I og med at det ikke var innarbeidet noen analyser for å bestemme kitosanets kvalitet, ble det videre arbeidet konsentrert om å sette opp en robust metode for oppskalering, og å beregne omtrentlige verdier for kjemikalieforbruk og utbytte i både 3-trinns og 2 trinns prosesser.

Disse er skjematisk vist i henholdsvis figur 3 og figur 4.



Figur 3. 3 trinns prosess for framstilling av kitosan (labskala resultater overført til produksjon i større skala ved bedrift)



Figur 4. 2 trinns prosess for framstilling av kitosan (labskalareresultater overført til produksjon større skala ved bedrift)

3. Dokumentasjon av kitosankvalitet

NOBIPOL, Institutt for Bioteknologi ved NTNU i Trondheim, har etablert flere analyser som beskriver sentrale kvaliteter i kitosanprodukter med stor grad av nøyaktighet.

Analysene foretas på prøven etter at kitosan først er overført til vannløslige salter og renses gjennom dialyse.

De aktuelle analysene inkluderer:

1. NMR (Nuclear Magnetic Resonance) for å angi fraksjon acetylerede enheter; d.v.s. i hvilken grad kitin er omdannet til kitosan gjennom at acetylgruppene på kitinpolymeren er "klippet" av. I kommersielle produkter vil denne verdien typisk ligge lavere enn 0.3
2. Viskosimeter for å bestemme egenviskositet i prøven
3. Bestemmelse av molekylvekt (gjennomsnitt) ved tolkning av egenviskositet i et henhold til en standardkurve

Siden analyseserien er arbeidskrevende og til dels gjør bruk av dyre instrumenter, vil det være svært kostbart for Havmannen A/S å basere dokumentasjonen på hyppig forsendelse av prøver til NOBIPOL.

Det vil derfor foretas analyser av utvalgte stikkprøver ved NOBIPOL, mens den interne kontrollen foreslås gjennomført ved en spektrofotometrisk metode som implementeres i bedriften (Muzzarelli et al., 1997) eller ved tolkning av viskositet og glødetapsdata.

3.1 Spektrofotometrisk metode for intern dokumentasjon av kitosankvalitet

(Metodebeskrivelse etter: *Muzzarelli, R. A. A. Rocchetti, R., Stanic, V. Weckx, M. 1997 - Methods for the determination of the degree of acetylation of chitin and chitosan. Chitin handbook. European chitin society.*)

3.1.1 Teoretisk bakgrunn

Ved deacetylering av kitin fjernes acetylgruppen og etterlater molekylet med en naken amingruppe (der acetylgruppen var lokalisert).

N-acetylglukosamin (NAG), som er byggesteinen (sukkermonomeren) i kitin, har sterk lysabsorbans ved bestråling med lys av bølglengde 199 nm. Lysabsorbansen ved denne spesifikke bølglengden er hele 130 ganger høyere enn tilsvarende for glukosamin som er den vanligste sukkermonomeren i kitosan.

Prøver med høyt innhold av NAG ("mer kitin enn kitosan") gir derfor sterkere signal enn prøver med lavt innhold av NAG (kitosan). Denne optiske kvalitetsforskjellen mellom kitosan

og kitin kan benyttes ved bestemmelse av NAG i en prøve - eller deacetyleringsgraden om man vil.

Dersom absorpsjonsspektraene til eddiksyreløsninger i ulike konsentrasjoner (0.005-0.03 M) i området 190 til 240 nm derivatiseres vil det fremkomme at spektraene har ett felles punkt ved 199 nm (Muzzarelli, 1997) eller 202 nm (målt ved NORCONSERV). Dette punktet defineres som 0-kryssningspunktet. Av ovenfor stående fremkommer at 0-kryssningspunktet korresponderer med NAG-maksimum (199 nm) noe som gjør analysen uavhengig av eddiksyrekonsentrasjonen i løsningen som NAG er løst i.

Maksima for NAG løst i eddiksyre oppnås ved 199 nm. Dersom man scanner løsningen med ulike konsentrasjoner av NAG oppnår man svært god korrelasjon ($r > 0.99$) mellom konsentrasjonen av NAG og forskjellen i absorbans (H) mellom 0-krysspunkt (202 nm) og NAG (199 nm).

Deteksjonsgrensen for NAG ved 199 nm er funnet å være 0.50 mg/l. Følsomheten skulle derfor være svært god. Det er dokumentert at signalene fra NAG ikke forstyrres selv når eddiksyrekonsentrasjonen er 300 ganger høyere enn NAG-konsentrasjonen.

Glukosamin gir lavere signalutslag enn NAG og først når forholdet NAG/glukosamin er lavere enn 0.11 bidrar glukosamin påvisbart slik at prøver med acetyleringsgrad lavere enn 0.11 må korrigeres for glukosamin.

3.1.2 Praktisk gjennomføring - grov innføring

Første trinn i analysen er å bestemme 0-kryssningspunkt og lage en kalibreringskurve (H mot NAG) der NAG-konsentrasjoner fra 5 til 35 mg/l benyttes. Vann inngår som blank.

Kalibreringskurven gir en lineær kurve med høy korrelasjon ($r > 0.99$).

Prøver prepareres ved å løse 500 mg kitosan i 50 ml 0.1 M eddiksyre, som etter at kitosanet har løst seg fortynnes med vann slik at sluttkonsentrasjonen til eddiksyren er 0.01 M.

3.2 Øvrige analyser som etableres i bedriften - Et innspill

Siden det vil være viktig for Havmannen A/S å kunne dokumentere produkter overfor ulike markeder, og på kort varsel justere kriteriene i produksjonsprosessen, vil bedrifter etablere et internlaboratorium for gjennomføring av driftsinterne analyser.

3.2.1 Analyser av tørrstoff

En termostatstyrt tørkeovn (eller alternativt en mikrobølgeovn) benyttes for å bestemme tørrstoff i ferdige produkter. Prøver på 2 - 3 gram veies inn på analysevekt og tørkes ved

105°C i 2 timer. Alternativt tørkes innveide prøver i mikrobølgeovn. Det kan ved sistnevnte metode anvendes mere prøvemateriale (10 - 30 g).

3.2.2 Glødetap

Glødetap (eller askeinnholdet i produktene) bestemmes ved forbrenning i porselensdigel ved 550°C - 650°C i en glødetapsovn (kleberstein). Prøvene avkjøles til stabil vekt i eksikator etter forbrenning.

For bestemmelse av tørrstoff og glødetap er det behov for en analysevekt med følsomhet 10^{-3} g.

3.2.3 pH

Både i prosesslinjen og i renseanlegg er det viktig av kunne bestemme pH, bl.a. for å kontrollere kvaliteten i brukte ekstraksjonsvæsker og i sluttproduktet (viktig med tilstrekkelig utvasking av lut fra kitosan) samt pH i flokkuleringskammer og i utløp fra renseanlegg.

3.2.4 Viskosimeter

Det bør vurderes å gå til anskaffelse av et enkelt viskosimeter for bestemmelse av egenviskositet i ferdige produkter.

3.2.5 Øvrig utstyr

Av annet utstyr som kan være aktuelt å anskaffe er:

- Utstyr for å bestemme Kjeldahl-N (av interesse i forbindelse med dokumentasjon av protein i slamprodukt)
- HACH eller Dr. Lange utstyr for hurtiganalyser av næringssalter og KOF

4. Produksjon av kitosan i stor skala ved Havmannen A/S

Basert på resultater fra lab-skala fremstilling av kitosan, ble det etablert en produksjonslinje i pilot skala for fremstilling av kitosan ved Havmannen A/S. Intensjonen med linjen var å gjennomføre forsøk som gjorde det mulig å beregne kjemikalieforbruk, behov for omrøring, optimale ekstraksjonstider og temperaturer og andre driftsparametere ved stor skala fremstilling.

4.1 Pilotskala anlegg

På forsommeren 1997 ble det etablert produksjon av kitosan i en sterilkoker (fra Aust-Agder sentralsykehus).

Etter kort tid ble det fremstilt kitosan i en 2-trinnsprosess i henhold til oppskrift fra Norconserv, og i løpet av juli 1997 ble et 3-trinns pilotanlegg etablert i fabrikken. Anlegget kjørte deproteinisering og demineralisering i rektangulære plastkar med volum på 200 liter.

Deacetyleringstrinnet skjedde i en steamkoker.

Produksjonen av kitosan gikk relativt greit i anlegget ved lav belastning. Ved høy belastning (> 100 liter rekeskall pr. batch) var erfaringen at det var vanskelig å fremstille produkter av jevn kvalitet. Det ble spesielt stilt krav til:

1. Koketid i deacetyleringstrinnet
2. Eksponering av rekeskallet til kjemikalieløsning (ekstraksjonsvæsken)

Erfaringene er at effektiv eksponering er en sentral "parameter" å kontrollere for produksjon av høyverdige og kvalitetsstabile kitosanprodukter i stor skala.

Etter flere revisjoner av pilotanlegget, ble det besluttet å etablere produksjon av kitosan i én reaktor. *Systemer som er vist å fungere meget bra er per dato underlagt patentbeskyttelse.* I valgte dimensjoner, vil 1-2 enheter være tilstrekkelig for å håndtere avfallsmengden som produseres ved Havmannen A/S.

4.1.1 Kvalitet i kitosan produsert i singelreaktor anlegg ved Havmannen A/S

Det finnes flere parametere som kan gi grunnlag for å vurdere kvaliteten i kitosan fra rekeskall.

Imidlertid er det metodene etablert ved NOBIPOL som sikrest beskriver produktet med hensyn på deacetyleringsgrad og molekylvekt.

I tabell 2 presenteres resultater fra kvalitetsundersøkelser som er gjennomført av kitosanprøver fra Havmannen A/S. Som det fremgår av tabellen og forklaringen til denne har samtlige

prøver en deacetylerings-grad som ligger langt innenfor de kravene som stilles til kommersielle produkter. Likeledes har B- og C-prøvene fullt ut akseptabel lukt og farge. Et problem med dagens produksjonsrutiner kan imidlertid være problemer med å oppnå stabil molekylvekt (viskositet) i kitosanproduktene samt at egenviskositeten (d.v.s. molekylvekten) er noe lav for en del bruksområder. Dette kan bl.a. være ved bruk av kitosan som flokkuleringsmiddel i renseprosesser.

To produksjonskriterier er nødvendige å kontrollere for å oppnå en lavest mulig grad av hydrolyse av sluttproduktet og derigjennom unngå nedsatt viskositet eller eventuelt å kunne styre viskositeten:

1. *Ekstraksjonstid*

For lang prosessetid ved ulike ekstraksjoner, spesielt ved demineralisering og deacetylering

2. *Prosessatmosfære*

Ekstraksjonsforløp i nærvær av luft vil kunne stimulere hydrolyse av kitosan

Vedrørende punkt 1 vil Havmannen A/S etablere driftskriterier som er skreddersydd i forhold til ønskede kvalitetskriterier for ulike produktgrupper. I forbindelse med rensing kan det være ønskelig med lange polymerer (høy viskositet og molekylvekt), mens det til bruk innen farmasi og som kostholdstilskudd i noen sammenhenger ønskes molekyler med noe lavere molekylvekt. Vedrørende punkt 2 har Havmannen etablert en prosess som foregår 100% i nitrogenatmosfære.

Tabell 2. Kvaliteter i ulike kitosanprøver fra Havmannen A/S

Prøve	Dato	F _A ¹	v ²	M _n ³	TS ⁴	Glødetap ⁵	Kommentar
Prøve A1	23.09.97	0.07	460	104000	-	-	For mye farge og lukt Lav molekylvekt
Prøve A2	23.09.97	0.11	610	154000	-	-	For mye farge og lukt Forurensning uløselig i syre Lav molekylvekt
Prøve A3	23.09.97	0.06	490	113000	-	-	For mye farge og lukt Lav molekylvekt
Prøve B1	16.01.98	0.11	1080	350000	-	-	OK m.h.p. farge og lukt Uløselig fraksjon i syre
Prøve B2	16.01.98	0.07	510	120000	-	-	OK m.h.p. farge og lukt Uløselig fraksjon i syre
Prøve C1	20.02.98	0.13	660	170000	89 %	90.1 %	Tilsatt natron - kitosansalt Delvis løslig i vann OK m.h.p. farge og lukt
Prøve C2	20.02.98	0.15	1120	340000	-	-	Ikke akseptabel lukt Gulfarget
Prøve C3	20.02.98	0.15	1070	320000	33%	99.7 %	OK m.h.p. farge og lukt

¹ Fraksjon acetylerede enheter i prøven

Kommersielle produkter < 0.3

² Egenviskositet (ml/g) ved ionestyrke 0.1 M

Kommersielle prøver: Avhengig av anvendelse

³ Molekylvekt av kitosanprøven

Kommersielle prøver: Avhengig av anvendelse

⁴ Tørrstoff i prøven ved analyse

Normalt > 90%

⁵ Mengde organisk stoff som forbrenner ved 550°C / rest anses som aske. Askerest i kommersielle produkter < 3 %

4.1.2 Kitosanproduksjon og kjemikaliebehov ved utnyttelse av dagens avfallsmengder ved Havmannen A/S

Havmannen A/S oppgir at et normalmottak (gjennomsnitt) av reker ligger på 10 tonn pr. døgn.

Dersom det tas utgangspunkt i 150 produksjonsdøgn pr. år ved bedriften og oppnådde utbytter / kjemikaliedoseringer fra lab-fremstilling av kitosan ved Norconserv vil årlig kitosanproduksjon og kjemikalieforbruk ved Havmannen A/S være som beskrevet i tabell 3 under.

Det presiseres at årlig kjemikalieforbruk ikke baseres på gjenvinning.

Ved etablering av det såkalte nullutslippet er følgende gjenvinningstiltak vurdert å være fullt ut gjennomførbare ved Havmannen A/S.

Avløp deproteinisering

6 m³/døgn med 1% lutløsning gjennomgår **membranfiltrering** for oppkonsentrering av proteiner (fargestoff).

Avløp demineralisering

6.2 m³/døgn med surt avløpsvann vil alternativt tilføres renseanlegget for behandling. pH kan eventuelt justeres opp ved inndosering av avløp fra deacetyleringstrinnet. Det kan nemlig synes som om flotasjonsprosessen vil foregå mest effektiv ved pH-verdier > 6.0.

Avløp deacetylering

1.4 m³ med 50% lut vil dokumenteres med hensyn på innhold av KOF, nitrogen, fosfor og pH. Her vurderes innblanding i avløpet fra demineraliseringstrinnet (for rensing), utslipp til resipient eller eventuelt tilbakeføring til ekstraksjonstank for gjenbruk i deproteiniseringstrinn.

Tabell 3. Teoretisk kitosanproduksjon og tilhørende kjemikalieforbruk

Produkt / Prosess	Mengde (tonn våtvekt pr. døgn)	Konvert.-faktor (fra rekeskall)	TS (%)	Mengde (tonn TS/døgn)	Kjemikalie-mengde (m ³ /dgn)	Prod Døgn	Kitosan (tonn TS/år)	Forbruk Lut/Syre (pr. år)
Råvare (reke)	10							
Rekeskall	3	1	20	0.60	6			
Deproteinisering					(1% lut)			
Deproteinisert	1.32	0.44	30	0.41	6.2			
Demineralisering					(1N HCl)			
Kitin	0.69	0.23	20	0.14	1.4			
Deacetylering					(50% lut) ¹			
Kitosan	0.61	0.21	20	0.12		150	18	
Kaustik/NaOH								115 tonn
10 N HCl								93 m ³

¹ (50% - vekt/volum)

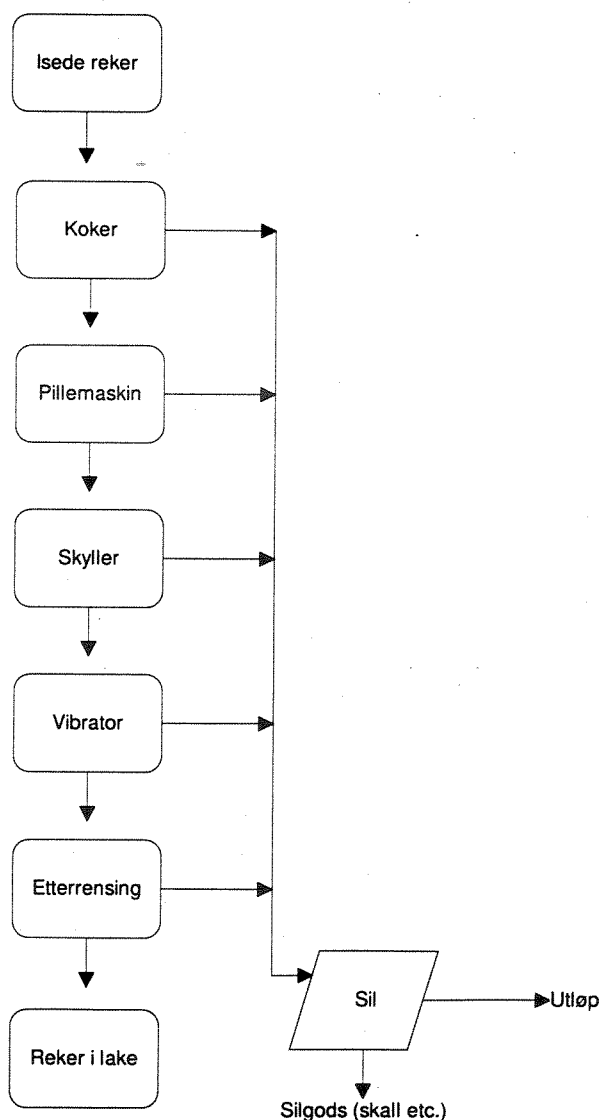
5. Karakterisering av prosessvann fra Havmannen A/S

Det er tidligere foretatt målinger av prosessavløpet ved Havmannen A/S (Liltved, 1997).

Det er tatt ut blandprøver og stikkprøver i løpet av produksjonen for karakterisering av avløpsvannet og beregning av stoffmengder pr. tonn råvare og ferdigvare.

Den dagen målingene ble gjort ble det bearbeidet ca. 6.5 tonn ferske reker som utgjorde 2.0 tonn ferdigvare (31 % utbytte) etter opplysninger fra bedriften.

Vannmengdene som inngikk i produksjonen (som strakk seg fra kl. 08.⁰⁰ til kl. 18.⁰⁰) var totalt 282 m³. Det benyttes vann fra kommunal forsyning. Flytskjema for bearbeidingen av reker er vist i figur 5.



Figur 5. Flytskjema for maskinell rekepillering med avløpsstrømmer.

Avløpsvann fra maskinene føres i rør og renner til felles pumpekum. Vann fra materenne utledes direkte på gulv.

Skall og skallrester akkumuleres i maskiner og på gulvet over tid. Dette spyles/skyves til pumpekum periodevis, noe som kan gi belastningstopper. Vannet pumpes kontinuerlig fra pumpekummen til selvrensende sil med poreåpninger på 500 μm .

I denne trommelsilen tas det ut skall og skallrester som transporteres direkte til egenutviklet (patentert) produksjonsenhet for videre fremstilling av kitosan (figur 6).



Figur 6. Transport av rekeskall fra trommelsil og direkte til reaktor for produksjon av kitosan ved Havmannen A/S

Tabell 4 viser stoffkonsentrasjonene i blandprøve tatt etter siling. Forholdet KOF/BOF₇ er 1.5.

Tabell 4. Konsentrasjonsnivåer i blandprøve fra rekebedriften under produksjon. Prøven er tatt etter finsil (0.5 mm). Forbehandlet blandprøve er filtrert (0.45 µm) på laboratoriet før analysering.

Parameter	Blandprøve etter sil (500 µm)	Forbehandlet blandprøve (0.45 µm)	Andel løst
pH	7.8		
Susp. stoff, mg/l	1 060		
Totalt tørrstoff, mg/l	2 320		
Total gløderest, mg/l	290		
Totalt organisk stoff, mg/l	2 030		
KOF (dikromat), mg O/l	3 490	1380	39.5 %
BOF ₇ , mg O/l	2 300		
Tot-P, mg P/l	26.3	16.1	61.2 %
Tot-N, mg N/l	247	149	60.3 %
Fett, mg/l	< 1000		
Protein, mg/l	1500		

Innholdet av organisk tørrstoff i avløpet, tilsvarende 2.03 g/l, er beregnet som totalt tørrstoff minus gløderest. Basert på denne verdien tapes ca. 42% av tørrstoffinnholdet i råstoffet til avløpet når vi regner et tørrstoffinnhold på 21% i reke. Dette er noe høyt i forhold til litteraturverdier (jfr. eksempel i figur 1). En masseballanse ved produksjon av ferdigpillede reker vil se ut som følger:

Råstoff (1365 kg tørrstoff) =	Uttak i sil (373 kg) +	Overskytende til avløp (572 kg) +	Ferdigvare (420 kg)
100%	=	27%	42%
			31%

Proteintapet til avløpet blir ca. 28% når det regnes et proteininnhold på 23.3 % i fersk reke.

Forholdet mellom KOF filtrert og KOF ufiltrert ($KOF_f/KOF_{ufiltrert}$) er vanligvis bestemmende for hvor mye protein som er mulig å fjerne ved kjemiske rensemetoder.

I vårt tilfellet er verdien lav (0.40) i forhold til tilsvarende for meieriavløp (0.6) (Rusten *et al.* 1993 og Selmer-Olsen *et al.* 1996). Dette tyder på at forholdsvis mye KOF foreligger på partikulært form, slik at relativt høye renseeffekter kan forventes.

Hovedmengdene av KOF, tot-P og tot-N i avløpet fra Havmannen A/S synes å foreligge som finpartikler (0.45 - 80 μm) eller som løst (< 0.45 μm) etter at skall og skallrester er fjernet i sil (tabell 5). I forhold til mekaniske rensemetoder synes det derfor å være begrensede muligheter for å øke renseeffektene ved å redusere åpningene i sildukene ned mot 80 μm .

Tabell 5. Prosentvis fordeling av KOF, tot-P og tot-N etter partikkelstørrelse i avløp fra pillebedriften.

Partikkelklasser	< 0.45 μm	0.45 - 80 μm	80 - 350 μm	350 - 500 μm
KOF	39.5 %	28.4 %	16.9 %	15.2 %
Tot-P	61.2 %	11.1 %	12.9 %	14.8 %
Tot-N	60.3 %	26.7 %	0 %	13.0 %

I tabell 6 er stoffbelastninger pr. tonn råvare (r.v.) og ferdigvare (f.v.) beregnet.

Tabell 6 Vannmengde og stoffbelastninger pr. tonn råvare (r.v.) og ferdigvare (f.v.) ved rekepillebedriften, etter 500 μm sil. Antall personekvivalenter (p.e.) er beregnet i forhold til råstoffmottaket i 1996 (700 tonn isede reker).

	Vannmengde, m ³	BOF ₇ , kg	KOF, kg	Tot-N, kg	Tot-P, kg
Per tonn r.v.	43.4	99.8	151,4	10.7	1.15
Per tonn f.v.	141.0	324.3	492.1	34.8	3.71
		(4160 p.e.)	(3088 p.e.)	(1935 p.e.)	(1297 p.e.)

6. Rensing av prosessavløpet med kitosan

6.1 Jar-tester

6.1.1 Framgangsmåte

Ulike kitosan-kvaliteter produsert av Norconserv 18.03.97 og 25.03.97 ble oversendt til NIVA. De to kvalitetene fra 25.03 var deacetykert (varmebehandlet i 50% lut-løsning) i henholdsvis 20 og 30 min. Alle kitosan-kvalitetene ble løst i 2 % eddiksyre (0.5 g i 50 ml). Løslighet og viskositet ble undersøkt visuelt og sammenliknet med tilsvarende for handelsvaren (Kitosan fra Fluka).

Det er også prøvd kitosan-kvaliteter produsert ved Havmannen A/S. Disse ble løst i 1 % eddiksyre før dosering.

Avløpsvann fra normal drift ved Havmannen A/S ble hentet ved innløp til trommelsilen og transportert til NIVA's laboratorier i Grimstad. Ved å heve temperaturen i vannet før bruk (til nær romtemperatur), var det mulig å unngå dannelse av luftperler og flotasjon som følge av luftovermetning.

Før tilsats av kitosan ble pH justert til ca. 5 ved inndosering av 0.4 M H₂SO₄. Når pH senkning og kitosandosering benyttes for koagulering og flokkulering av protein er dette basert på at 60-70% av proteinene har sitt isoelektriske punkt (pI) (nøytralpunkt) mellom 4.5 og 5.5. Ved å redusere pH i innkommende prosessvann til 5.0 vil proteinenes ladninger reduseres, noe som medfører at proteinmolekyler koagulerer og flokkulerer. Ved denne pH-verdien vil kitosan være positivt ladet.

Best resultat ble oppnådd ved å dosere syre ved hurtiginnblanding og la denne virke noen sekunder før dosering av kitosan ved hurtiginnblanding.

De ulike kitosan-kvalitetene ble utprøvd i jar-tester. Det ble benyttet et jar-test apparat type Flocculator 90 fra Kemira Chemicals. Kjemikalier ble dosert ved hurtiginnblanding (400 omdr./min.) i ett minutt, med påfølgende sakteomrøring (30 omdr./min.) i 10 minutter. Prøver ble tatt ut med pipette etter sedimentering i 30 minutter.

6.1.2 Resultater

Kitosankvalitet 1803 løste seg i eddiksyre og ga tilsynelatende god effekt i jar-testene. Kvaliteten inneholdt mye vann (kun 25 % tørrstoff). I tabell 7 er doseringsmengdene angitt som tørrstoff (justert for innhold av vann).

I tabell 7 vises resultatene fra jar-tester med ulike doseringer av kvaliteten 1803 i forhold til dosering av 4 mg/l av handelsvaren (prøve 7). pH justering uten tilsetning av kitosan (prøve 1)

ga 98 % reduksjon i suspendert stoff (SS) og > 90 % reduksjon m.h.p. turbiditet. Tallene indikerer best effekt ved kitosan-doseringer i området 4.0 - 8.0 mg/l. Resultatene er sammenliknbare med resultatene oppnådd med handelsvaren. Visuelt ga doseringer på 6.5 og 8.0 mg/l rask fnokkbygging og rask dannelse av klarfase etter sakteomrøring.

Tabell 7. Resultater oppnådd med kitosankvalitet 1803, handelsvare og pH-regulering alene. Beste resultater er uthevet.

Prøve	Råvann	1 1803	2 1803	3 1803	4 1803	5 1803	6 1803	7 Fluka
Dosering ml/l	0	0	0.4	0.8	1.6	2.6	3.2	0.4 ¹
Dosering mg/l	0	0	1.0	2.0	4.0	6.5	8.0	4 ¹
pH	8.27	5.13	5.12	5.15	5.09	5.00	5.18	5.15
Susp.stoff mg/l	1100	22.8	20.0	20.9	17.0	-	20.7	14.9
Turbiditet FTU	> 200	20.1	18.7	15.1	13.5	9.7	19.4	13.4

¹ De to 2503-kvalitetene (etter 20 og 30 min deacetylering) løste seg godt i eddiksyren etter 4-5 timer. Kvalitetene inneholdt henholdsvis 52.2 % og 91.0 % tørrstoff. Det var svært lite uløst materiale i løsningen.

I tabellene 8 og 9 vises resultatene fra jar-tester med ulike doseringer (regnet som tørrstoff) av kitosankvalitet 2503 sammenliknet med handelsvaren.

Det ble oppnådd gode resultater m.h.p. turbiditet og suspendert stoff med lave kitosan-doseringer. Gode resultater ble også oppnådd ved pH-justering uten kitosan-dosering. Dette gjør det noe vanskelig å vurdere effekten av kitosan-doseringen.

Imidlertid var KOF-verdiene høye for ferskt avløp ved alle doseringene av kitosankvalitet 2503 (deacetylering i 30 minutter), samt i prøven som kun fikk justert pH.

Ved å oppbevare avløpsvannet i kjøleskap til dagen etter og gjenta dosering av 8.3 mg/l med kitosankvalitet 2503 (deacetylering i 30 minutter), var KOF-verdien lavere, og sammenliknbar med verdiene som ble oppnådd med handelsvare og kitosankvalitet 2503 (deacetylering i 20 minutter). Doseringene av sistnevnte var relativt høye.

Tabell 8. Resultater fra jar-tester med ferskt avløp tilsatt ulike mengder kitosan (30 min-kvalitet) etter pH-justering. Beste resultater er uthevet.

Prøve	Råvann	1	2	3	4	5	6	7
			2503 30 min	2503 30 min	2503 30 min	2503 30 min	2503 30 min	2503 30 min
Dosering ml/l		0	0.2	0.4	0.8	1.6	2.4	3.2
Dosering mg/l			1.0	2.1	4.2	8.3	12.5	16.6
pH	8.3	5.06	5.07	5.00	5.07	5.08	5.05	5.05
Susp.stoff mg/l	ca. 1000	16.1	17.0	14.2	14.0	14.7	25.3	19.0
Turbiditet FTU	> 200	14.2	15.1	12.3	12.0	12.8	23.6	17.1
KOF, ufilt., mg/l	5620	>1500	>1500	>1500	>1500	>1500	>1500	>1500

¹ 30 minutter henspeiler på deacetyleringstid ved fremstilling (NORCONSERV)

Tabell 9. Resultater fra jar-tester med avløp etter 1 døgn i kjøleskap. Det ble dosert ulike mengder av ulike kitosan-kvaliteter etter pH justering. Beste resultater er uthevet.

Prøve	11	12	13	14	15	16
	Fluka	Fluka	Fluka	2503 30 min	2503 20 min	2503 20 min
Dosering ml/l	0.4	0.8	1.6	1.6	1.6	2.4
Dosering, mg/l	4	8	16	8.3	14.6	21.8
pH	5.02	5.07	5.00	5.02	4.90	4.90
Susp.stoff mg/l	13.4	12.6	25.1	11.9	15.9	17.7
Turbiditet FTU	11.4	10.6	23.4	9.9	14.0	15.8
KOF, ufilt., mg/l	1149	1171	1135	1186	1157	1139

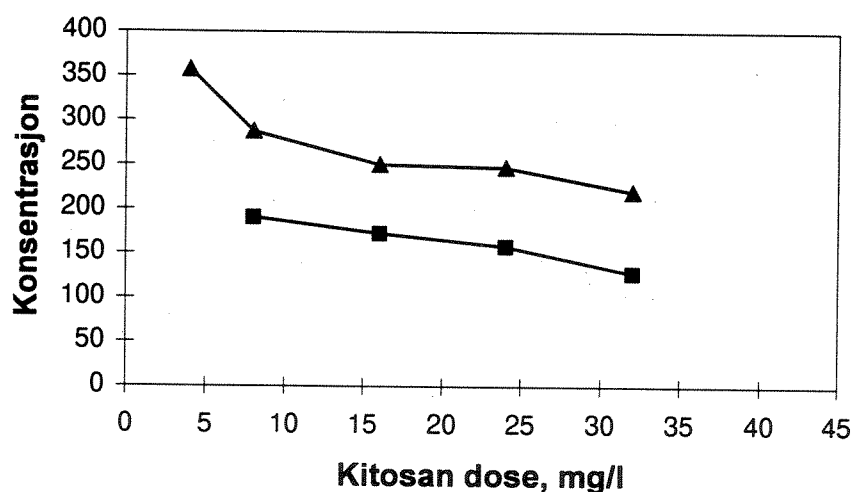
6.1.3 Felling med jernklorid

09.12.97 ble det gjennomført jar-tester hvor jernklorid (JKL fra Kemira) ble benyttet til felling. pH ble justert til ca. 5. Det ble oppnådd visuell god felling (klarfase) med 24 mg Fe/l, tilsvarende 140 ml pr. m³. Fnokkene var mindre enn tilsvarende ved reduksjon av pH og kitosan-dosering. Vannanalysene etter fellingen viste verdier på 20 NTU for turbiditet, 25 mg/l SS og 852 mg/l KOF i forhold til henholdsvis 360, 942 og 3584 i råvannet.

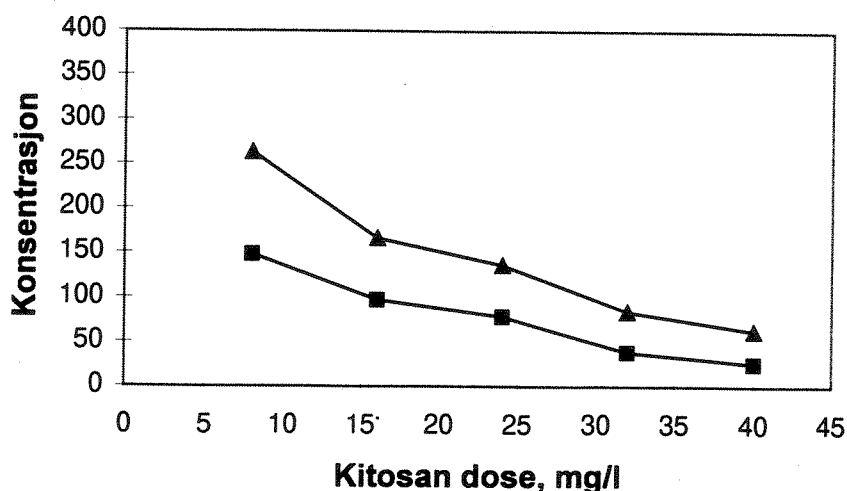
6.1.4 Felling ved pH > 6 og høyere kitosandoser

Den 03.03.98 ble det gjort forsøk med kitosan-felling ved høyere pH-verdier (henholdsvis 8.5 og 6.5). I figur 7 og 8 framkommer verdier for SS og turbiditet med økende kitosan-doseringer ved de to pH-verdiene. Figur 7 under viser at ved pH 8.5 og en kitosan-dose på 32 mg/l ble det oppnådd en SS-reduksjonen på 86 %, mens figur 9 viser at KOF-reduksjonen var 53 %. Effektene var bedre når koaguleringen foregikk ved pH 6.5. SS-reduksjon ble målt til hele 93 %, fra 1255 mg/l i råvannet til 84 mg/l etter felling (figur 7), mens KOF-reduksjonen var 66 %, fra 3072 mg/l til 1052 mg/l, med inndosering av 32 mg kitosan/l (figur 9).

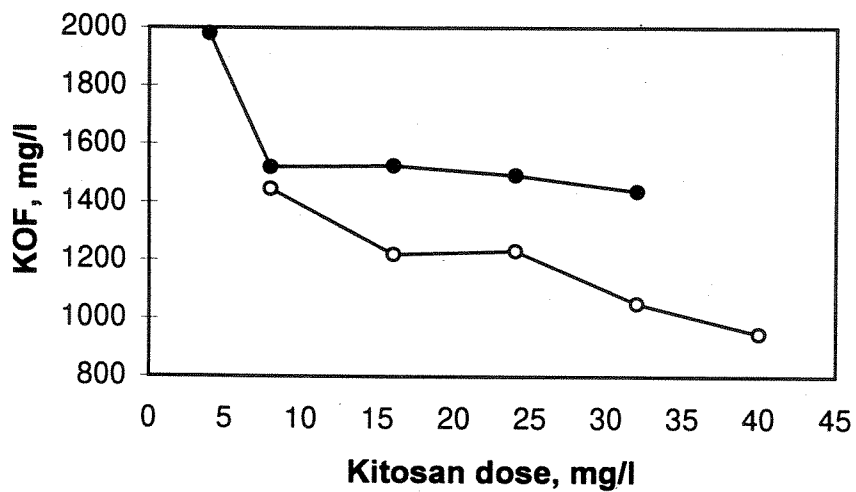
Det anmerkes at fnokkstrukturen (fnokkkvaliteten) var klart forskjellig fra tilsvarende forsøk ved lavere pH-verdier og kitosan-doser (jfr, kapittel 6.1.2).



Figur 7. Suspendert stoff (SS) i mg/l (▲) og turbiditet (NTU) (■) som funksjon av økende kitosan-dosering i jar-test ved pH 8.5. Råvannet inneholdt 1255 mg/l SS og hadde en turbiditetsverdi på 290 NTU.



Figur 8. Suspendert stoff (SS) i mg/l (▲) og turbiditet (NTU) (■) som funksjon av økende kitosan-dosering i jar-test ved pH 6.5. Råvannet inneholdt 1255 mg/l SS og hadde en turbiditetsverdi på 290 NTU.



Figur 9. KOF verdier som funksjon av økende kitosan dose i jar-tester ved pH 8.5 (●) og pH 6.5 (○). Råvannet hadde en opprinnelig KOF-verdi på 3072 mg/l.

Våre resultater som indikerer god effekt ved pH 6.5 sammenfaller med resultatene fra en annen jar-undersøkelse hvor prosessvann fra rekeindustri ble felt med kitosan (Senstad og Stenberg 1987). I denne undersøkelsen ble det oppnådd 60 og 70% proteinutbytte ved henholdsvis 3 og 9 % (w/w) kitosan i forhold til protein ved pH 6.5.

6.2 Pilotskala-forsøk

6.2.1 Beskrivelse av pilotanlegget

Pilotanlegget er et såkalt flotasjonsanlegg som baserer vannbehandlingen på at mikroskopiske dispergerte luftbobler flottes utfelte fnokker (dissolved air flotation, DAF). Anlegget ble utleid fra Henriksen Mekaniske Verksted A/S, Tønsberg.

Etter flokkulering (sakteomrøring) ledes vannet til innblandingspunktet for luftovermettet resirkulert vann. Normalt resirkuleres 10-20% av innløpsmengden. Dette trykkes v.h.a. høytrykkspumpe og trykktank til 5-6 kg/cm², samtidig som kompressoren tilfører luft. Etter noen få minutters reaksjonstid i trykktanken tilsettes det luftovermettede vannet gjennom dyser ved innløpet til flotasjonstanken. Her bindes mikroboblene, som har en diameter i området 30 - 120 µm, til overflaten på fnokkene som derved flottes (stiger) til overflaten. Bildene i figur 10 viser flokkuleringstank (a) og flotasjonstank (b) under drift ved Havmannen A/S.

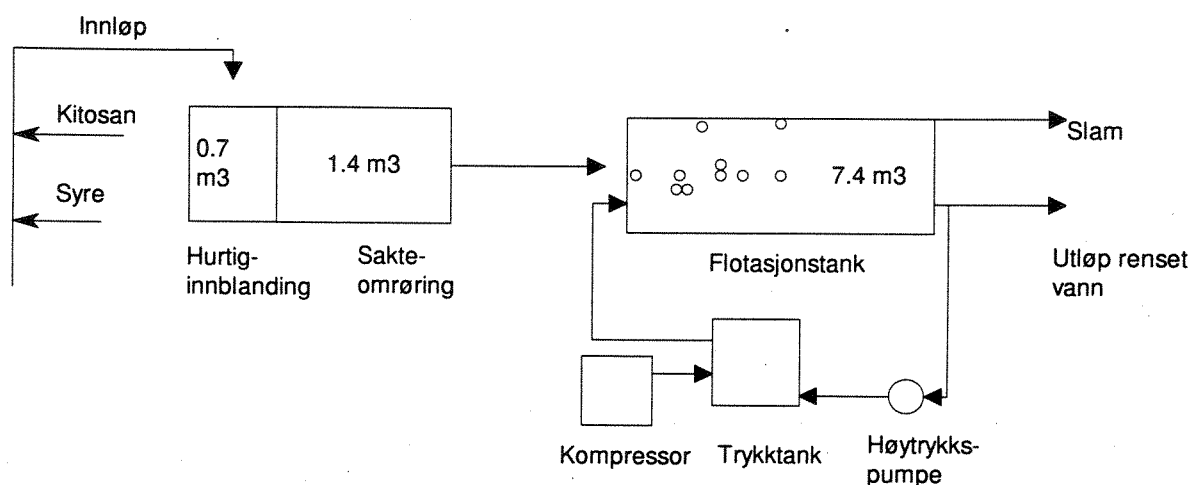
Slam fra proteinholdig avløpsvann kan oppnå et tørrstoffinnhold på 6-12%. Som en av flere faktorer er tiden mellom skrapesyklusene av betydning for slamfortykkingen. Det er viktig at skrapene (figur 10 b) ikke når ned i vannet, men bare skrapes av en del av flyteslammet.



Figur 10.

Bilde (a) viser flokkuleringskammeret i Dissolved Air Flotation (DAF) pilotanlegg fra H. Henriksen Mekaniske verksed A/S. Bilde (b) viser flotasjonskammeret. Merk skrapeverket som ved valgte tidsintervaller fjerner flottert proteinrikt slam fra avløpsvann. Tørrstoffet i slamproduktet ligger i området 4 – 10 %.

Figur 11 gir en skjematisk oversikt over oppbygging av flotasjonsanlegget med volumer på de ulike karene (bassengene). Flotasjonstankens overflate-areal er 3.6 m^2 .



Figur 11. Flytskjema for pilotanlegget ved Havmannen A/S.

6.2.2 Doseringsmengder

Basert på resultatene fra jar-testene er anlegget i hovedsak blitt kjørt ved to ulike strategier:

- 1) Ved lav pH (ca. 5) og lav kitosan-dosering (8-10 mg/l).
- 2) Ved høy pH (> 6.5) og høy kitosan-dosering (30-40 mg/l).

Det viste seg nødvendig å grovsile kitosan-løsningen før den ble dosert v.h.a. membranpumpene, da ventilene i slike pumper er svært sårbare for uopløste skallrester.

6.2.3 Belastninger

Pilotanlegget har en flotasjonstank på 7.4 m^3 , med et overflateareal på 3.6 m^2 . Med en vannmengde på $9 \text{ m}^3/\text{time}$, gir dette en overflatebelastning på $2.5 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{time}$, en oppholdstid på 0.82 timer og en stoffbelastning på ca. $4 \text{ kg organisk tørrstoff}/\text{m}^2 \cdot \text{time}$ når man ser bort fra dispersjonsvannet. Dette er i overkant av hva som er benyttet for gjenvinning av protein og fett i næringsmiddelindustrien (From 1974). Det er ikke montert vannmengdemåler på ledningen for dispersjonsvann (resirkulert vann som trykkesett), så det har ikke vært mulig å stille inn ønsket mengde, f.eks ut fra oppgitte litteraturverdier for det viktige A/S-forholdet, d.v.s. forholdet mellom antall gram frigjort luft pr. gram suspendert stoff i prosessavløpet. Vannmengdemåler på returvann bør således installeres. Normalt utgjør dispersjonsvann-mengden ca. 20% av innløps-mengden

6.3 Resultater

Innledende forsøk har vist at inndosering av syre (ufortynnet saltsyre) og kitosan (1% løsning i 1% eddiksyre) fungerer bra.

6.3.1 Forsøk med lav pH

Ved tidlige forsøkskjøringer ble hurtigomrøreren benyttet. Dette ga dårlige resultater med lite flotert slam som resultat. Senere er hurtigomrøreren satt ut av funksjon, noe som har ført til større fnokker og visuelt god klarfase i flokkuleringsstanken. Fnokkene har imidlertid vist seg å være skjøre, noe som har gitt dårlig rensereffekter ved de aller fleste forsøkene (belastninger på 5 - 9 m³/time).

Ved gjennomgang av anlegget ble det bemerket at dimensjonen (diameter) på overføringsrøret mellom flokkuleringskammer og flotasjonstank ga vannhastigheter (gjennomstrømning) i området 0,12-0,35 m/sek. Den anbefalte hastighet i overføringsrør er < 0,1 m/sek (ref. bl.a. Ødegaard), for å unngå knusing av fnokker. Overføringsrøret ble derfor skiftet til en større dimensjon (dobling av diameter).

Det har også vært bemerket en uheldig plassering av et skråstilt jern ved innløpet til flotasjonstanken. Dette er nå fjernet.

Videre har det vært driftsproblemer på grunn av varierende vanntilførsel. Det har ikke vært mulig å styre mengden v.h.a. ventiler. Problemet synes imidlertid nå å være løst ved etablering av en utjevningstank etter trommelsil.

Forhold omkring inndoserings-punkter for det luftovermettede resirkulerte vannet har vært diskutert. I tillegg til inndoseringspunktene i innløpsrøret og på veggen (innløpssiden) i flotasjonstanken, er det blitt lagt inn et perforert spyd langs bunnen av flotasjonstanken. Dette for å tilføre dispersjonsvann mer jevnt fordelt over arealet på flotasjonskammeret.

Til tross for driftsproblemene har det enkelte dager med lavere hydraulisk belastning (< 5 m³/time) vært visuelt brukbare rensresultater med betydelig slamproduksjon.

Ved lav pH ble det dosert fra 0.5 til 0.7% kitosan i forhold til proteinmengden i avløpsvannet. I publiserte undersøkelser har større mengder kitosan blitt benyttet for felling av prosessavløp fra rekeindustrien. Bough (1976) benyttet f.eks 100 mg/l for koagulering og flotering av rekeavløp som inneholdt 1.9 g SS/l og 3.4 g KOF/l ved pH 6.7. Utslippsverdiene for SS og KOF var i disse forsøkene henholdsvis 33 og 280 mg/l.

Senstad og Stenberg (1987) tilsatte 3-9% (vekt/vekt) kitosan av total proteinmengde ved pH 6.5. Tilsvarende doseringer for Havmannens avløpsvann vil være i området 40 - 130 mg/l. Senstad og Stenberg fremhevet viktigheten av å koagulere i et pH område hvor protein er negativt ladet og kitosan positivt ladet. I praksis vil det si at pH bør være høyere enn 5.5, da 60-70% av proteinene har sitt isoelektriske punkt (pI) mellom 4.5 og 5.5, og rundt 6.3 eller lavere, da denne verdien tilsvarer pI/pK_a for kitosan.

Den foreløpige konklusjonen er at fnokkene som framkommer ved justering av pH til ned mot 5.0 er store og skjøre, noe som gjør dem dårlig egnet til separasjon v.h.a. tradisjonell flotasjon med oppløst luft i et gjennomstrømningsanlegg. Det er mulig at separasjonen kunne foregå mer skånsomt ved en annen type utforming av anlegg, som f.eks. i en satsvis prosess. I de følgende forsøk ble det derfor bestemt å dosere mer kitosan ved høyere pH-verdier for å øke fnokk-styrken (jfr. kap. 6.1.4).

6.3.2 Forsøk ved høy pH

Forsøk ble gjennomført 15.05.98, 19.05.98, 28.05.98 og 03.07.98.

Den 15.05.98 ble det gjort forsøk uten syredosering. Ved en belastning på $5.5 \text{ m}^3/\text{time}$ (tilsvarende en overflatebelastning på $1.52 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{time}$ når dispersjonsvannet ikke er medregnet) og en doseringsmengde på ca. 40 mg/l synes resultatene å være gode i pH området 7.7-7.9.

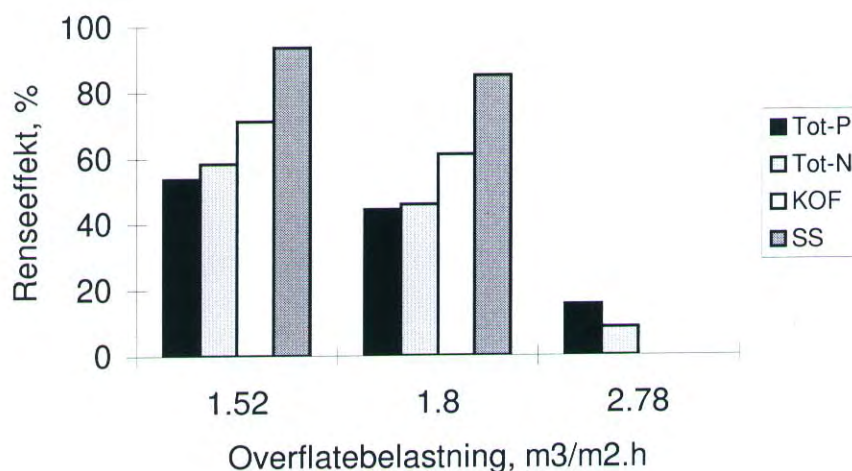
Blandprøver fra inn og utløp (50 ml delprøve hvert 10. min) ble tatt i løpet av de siste 2 timene. Det ble også tatt slamprøver. Resultatene viser at SS ble redusert fra 1765 mg/l i innløp til 112 mg/l i utløp. Tilsvarende for KOF var 3514 mg/l og 1012 mg/l , for tot-P 28 mg/l og 13 mg/l og for tot-N 320 mg/l og 133 mg/l . De prosentvise reduksjonene er vist i figur 12.

Det ble produsert ca. 130 l slam i løpet av ca. 3 timer; d.v.s. en slamproduksjon på 7.9 l/m^3 vann.

Den 19.05.98 ble belastningen økt til $6.6 \text{ m}^3/\text{time}$ ($1.8 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{time}$), og det ble dosert syre til pH 6.8. Doseringsmengden for kitosan var ca. 30 mg/l . Resultatene fra blandprøvene viser at SS ble redusert fra 1465 mg/l i innløp til 256 mg/l i utløp. Tilsvarende for KOF var 3732 mg/l og 1616 mg/l , for tot-P 32 mg/l og 18 mg/l og for tot-N 370 mg/l og 200 mg/l .

Det ble tatt ut blandprøve før og etter anlegget, samt slamprøve. Det ble produsert 416 l slam i løpet av ca. 5 timer; d.v.s. en slamproduksjon på 12.6 l/m^3 prosessvann. Den 03.07.98 ble anlegget kjørt under tilsvarende betingelser. Resultatene viste noe bedre fjerning av SS og KOF. KOF ble redusert fra 3964 mg/l i innløpet til 1376 mg/l i utløpet, d.v.s. en reduksjon på 65 %. Gjennomsnittlige prosentvise reduksjoner er vist i figur 12.

Den 28.05.98 ble renseanlegget drevet med en hydraulisk belastning på 10 m^3 pr. time, tilsvarende en overflatebelastning på $2.78 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{time}$. Ved pH på 6.5 og dosering ca. 30 mg/l var renseeffektene dårlige med hensyn på tot-P og tot-N (figur 12).



Figur 12. Renseeffekter ved ulike overflatebelastninger ved kitosan-doseringer på 30-40 mg/l. Ved den laveste belastningen ($1.52 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{time}$) ble det ikke dosert syre (pH 7.7-7.9). Ved de to høyeste belastningene ble pH justert til 6.6-6.8 med saltsyre.

Resultatene presentert over viser at det er mulig å fjerne ca. 50 % av tot-P og tot-N, 60-70 % av KOF, og 85-90 % SS ved felling med kitosan (30-40 mg/l) og flotasjon ved en overflatebelastning på 1.5 - $1.8 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{time}$. Siden en stor del av næringssaltene i prosessvannet foreligger på løst form, vil det være vanskelig å oppnå betydelig høyere renseseffekter enn dette med bruk av kitosan som eneste koagulant. Bildet i figur 13 gir et visuelt inntrykk av vannkvaliteten i utløpet sammenholdt med kvaliteten på innløpsvannet. Prøvene representerer blandprøver fra en periode hvor det ble kjørt med en kitosandosering på ca. 30 mg/l ved pH 6.5 og en overflatebelastning på $1.8 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{time}$.



Figur 13. Blandprøve fra utløpet sammenholdt med blandprøve fra innløpet ved høy pH og kitosandosering.

Renseeffektene for tot-P og tot-N ble betraktelig redusert ved å øke overflatebelastningen til $2.78 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{time}$.

6.4 Om slamkvalitet og slambehandling

Slammet er en viktig del av nullutslippskonseptet ved Havmannen A/S. Det er viktig at slammet kan håndteres på stedet og at kvaliteten gjør det interessant å anvende i betalende markeder.

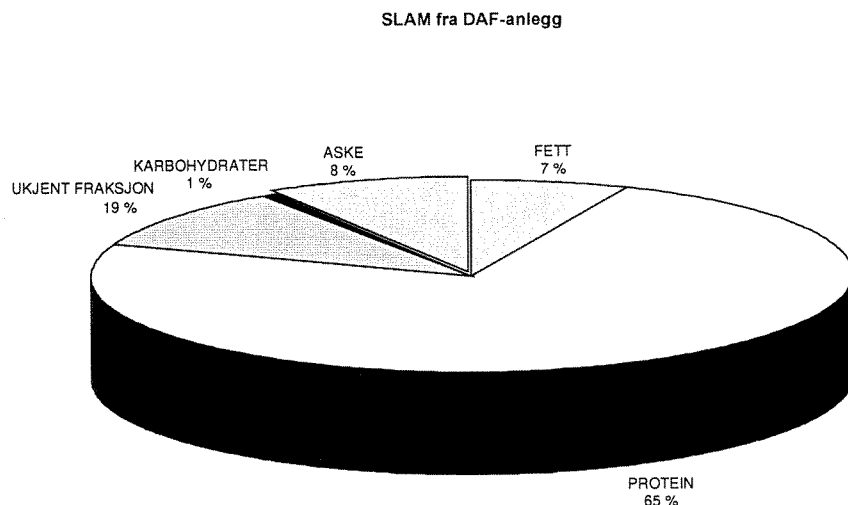
Forskningsrådet har således bevilget midler til å undersøke mulighetene for bruk av slammet som fôr/fôrtilskudd. Prosjektet vil bli gjennomført i 1998 sammen med Felleskjøpet Havbruk og Norconserv. Etablering av metoder for oppkonsentrering og konservering er viktig i forbindelse med en framtidig anvendelse.

6.4.1 Slamkvalitet

Slamprøver for analyse er tatt under utpumping av slam. Sammensetningen av slammet er vist i tabell 10, og en gjennomsnittlig slamkvalitet er vist i figur 14.

Tabell 10. Sammensetning av slamprøver fra flotasjonsanlegget.

Dato	Tørrestoff (%)	Fett (% av TS)	Protein (% av TS)	Kjeldahl-N (% av TS)	Karbo- hydrater (% av TS)	Aske (% av TS)
25.09.97	6.6	5.6	59.0			
25.02.98	9.6	6.5	75.3		0.63	5
15.05.98	7.4	-	-	8.9	-	10
19.05.98	6.2	-	-	9.6	-	8.1
28.05.98	3.9	-	-	9.3	-	-



Figur 14. Sammensetning i typisk slam fra flotasjonsanlegg hos Havmannen AS. Ukjent fraksjon inkluderer trolig kitin og kitosan

Tabellen beskriver slammets som proteinrikt og med et moderat fettinnhold. Askeinnholdet ligger på fra 5 til 10% og skyldes i hovedsak rester av kalk CaCO_3 .

Slammets konsistens er porøs og fargen er rosa til rødlig.

6.4.2 Slambehandling

Slammet fra renseprosessen skal fortrinnsvis anvendes som attraktant, pigment og proteinkilde i førsammenheng. Det er i den sammenheng viktig at kvaliteten i produktet ikke forringes gjennom utråtningsprosesser (som funksjon av lang lagringstid og lavt TS) eller p.g.a. forhold ved valgt prosessering / behandling (les avvanning og tørking).

Siden det ble inført driftsrutiner i rensenanlegget som omfatter nedtapping og gjennomspyling (rengjøring) etter hvert driftsdøgn er erfaringen at slammets faktisk er stabilt over flere timer med hensyn på lukt og smak. Det vil si at den videre håndteringen av slammets ikke behøver å skje så raskt som først antatt.

Det har vært vurdert flere avvannings- og tørkestrategier for slammets. Pr. dato vil slammets lett oppnå et TS på henimot 10% etter flotasjon.

Slamkonsistens er imidlertid neppe forenlig med uproblematisk avvanning i silbåndspreser eller batchspreser (kammerfilterspreser). En kombinasjon mellom sentrifuge og videre tørking synes derfor å være en nærliggende løsning. Resultater og erfaringer fra tester i småskalaanlegg vil gi grunnlag for valg av løsning på opparbeidelse av slam.

6.4.3 Slamproduksjon fra Havmannen A/S

Den 15 og 19 mai ble midlere slamproduksjon beregnet til henholdsvis 7.9 og 12.6 liter pr. m³ med avløpsvann. Med et antatt maksimalt TS-innhold på 10% vil døgntroduksjon og årsproduksjon fremkomme av tabell 11 under.

Tabell 11. Beregnet slamproduksjon (som TS) fra flotasjonsprosess ved Havmannen AS.

Vannmengder /	tonn/døgn	tonn/år	tonn/år
Gjennomstrømning = 300 ³ /døgn	0.308		
Produksjonsdøgn = 100		30.75	
Produksjonsdøgn = 150			46.13

7. Referanser

- Bough W. A. 1976. Chitosan - a polymer from seafood waste for use in treatment of food processing wastes and activated sludge. *Process Biochemistry*, januar/februar 1976, s. 13-16.
- From J. O. 1974. Flotasjon i avløpsteknikken (del 2). Beskrivelse av endel anleggstyper på markedet. *Industri og miljø*, nr. 2, s. 7-9.
- Liltved H. 1997. Analyse av avløpsvann fra filet- og rekeindustri. NIVA-rapport lnr 3631-97, 25 sider.
- Madhavan, P. og Ramachandran, N. K. G. 1974. Utilization of prawn waste: isolation of chitin and its conversion to chitosan. *Fish Technol.* 11: 50-53.
- Muzzarelli, R. A. A. Rocchetti, R., Stanic, V. og Weckx, M. 1997. Methods for the determination of the degree of acetylation of chitin and chitosan. *Chitin handbook*. European chitin society
- Rusten B., Lundar A., Eide O. og Ødegaard H. 1993. Chemical pretreatment of dairy wastewater. *Water Sci. and Tech.* 28, s. 67-76.
- Selmer-Olsen E., Ratnaweera H. og Pehrson H. 1996. A novel treatment process for dairy wastewater with chitosan produced from shrimp-shell waste. *Water Sci. and Tech.* 34, s. 33-40.
- Senstad C. og Stenberg E. 1987. Anvendelse av chitosan fra rekeskall. FTFI-rapport U 36, 51 sider.
- Simpson, B. K., Gagne, N. og Simpson, M. V. 1994. Bioprocessing of chitin and chitosan. Kapittel 7 i *Fisheries, processing: Biotechnological applications*. (Martin, A. M. editor) Chapman & Hall, London (ISBN 0 412 58460-3)

Norsk institutt for vannforskning

Postboks 173 Kjelsås
0411 Oslo

Telefon: 22 18 51 00
Telefax: 22 18 52 00

Ved bestilling av rapporten,
oppgi løpenummer 3888-98

ISBN 82-577- 3474-8