

**Genanvendelse af procesvandsslam  
fra sildefiletindustrien  
ved hjælp af chitosan**

*Miljøstyrelsens j.nr. M 321-0010*

**Leif Kraus**

**Fiskeriministeriets Forsøgslaboratorium  
Nordsøcentret - Hirtshals**

**Januar 1990**

MILJØSTYRELSEN  
BIBLIOTEKET  
STRANDGADE 29  
1401 KØBENHAVN K

637.5 : 628.3

B4

ex. 2

637.5 ex. 2

B4

Genanvendelse af proces-  
vandsslam fra sildefilet-  
industrien ved hjælp af  
chitosan / MST

1990, 37 s. - 03242

gul/plastmappe: A4

Vend

<del>Is Krige Bibliotek 21.1.91</del>			

BC standard 15a

3242

## INDHOLDSFORTEGNELSE

1. Baggrund . . . . .	2
2. Formål . . . . .	2
3. Projektgennemførelse . . . . .	2
4. Litteraturstudier . . . . .	3
4.1 Indledning . . . . .	3
4.1.2 Præsentation af chitin og chitosan . . . . .	3
4.1.3 Chitosans virkemåde . . . . .	4
4.1.4 Chitosans flokkuleringsegenskaber . . . . .	5
4.1.5 Foderforsøg med chitosanfældet materiale . . . . .	7
5. SCREENINGSFORSØG . . . . .	7
5.1 Formål . . . . .	7
5.2 Baggrund . . . . .	7
5.3 Fremgangsmåde . . . . .	8
5.4 Prøveudtagning . . . . .	9
5.5 Analyser . . . . .	10
5.6 Resultater . . . . .	10
6. PILOTFORSØG MED FLOTATION AF PROCESVAND FRA SILDEFILLETTERINGS VIRKSOMHED MED TILSÆTNING AF CHITOSAN OG ALGINAT . . . . .	15
6.1 Formål . . . . .	15
6.2 Fremgangsmåde . . . . .	15
6.3 Analyser . . . . .	16
6.4 Resultater . . . . .	16
7. FLOTATIONSFORSØG I FULDSKALA MED CHITOSAN I UGE 40 1989 . . . . .	19
7.1 Formål . . . . .	19
7.2 Fremgangsmåde . . . . .	19
7.3 Prøvebehandling . . . . .	21
7.4 Analyser . . . . .	21
7.5 Resultater . . . . .	21
8. OMKOSTNINGSVURDERING FOR ANVENDELSE AF CHITOSAN TIL BEHANDLING AF PROCESVAND I PROCESINDUSTRIEN. . . . .	24
8.1 Massebalancer for to metoder: luft og luft + chitosan . . . . .	24
8.2 Indtægter ved salg til fiskemel og olie. . . . .	24
8.3 Udgifter ved udledning af "renset" vand . . . . .	25
8.4 Driftsudgifter . . . . .	25
9. KONKLUSION . . . . .	26
Referencer . . . . .	28

Bilag

## 1. BAGGRUND

Inden for fiske- og skaldyrsforarbejdnings-industrien har man et stor vandforbrug, og igennem forarbejdningsledet overføres store mængder organisk materiale til vandet. Dette giver virksomhederne store rensningsudgifter, og samtidig belaster det kommunerne økonomisk, idet rensningsanlæggene skal dimensioneres derefter.

På Fiskeriministeriets Forsøgslaboratoriums afdeling i Hirtshals har der været projekter, som har redegjort for to nuværende metoder til behandling af procesvand fra sildefiletteringsvirksomheder: filterbånd og flotation.

Projekterne viste, at det var muligt ved hjælp af flotation - hvor der blev benyttet forskellige kemiske hjælpemidler i flotationsprocessen - at fjerne store mængder organisk materiale fra procesvandet.

En del af de anvendte kemikalier bevirker, at det dannede slam bliver mindre egnet eller endog uegnet til brug til foder, hvilket medfører, at slammet er med til at forringe værdien af råvaren samt giver virksomheden et negativt dækningsbidrag på rensning af procesvandet.

Chitosan er en naturlig polymer, udvundet af kitin fra skaldyr. Det vides at have gode flokkuleringsegenskaber og være velegnet til flotering af procesvand fra fiske- og skaldyrsindustrier. Det amerikanske FDA, som svarer til Levnedsmiddelstyrelsen, har godkendt stoffet til brug i foder, og det menes at være ugiftigt.

Ved brug af chitosan som proceshjælpemiddel, og ved at tørre det dannede slam til fiskemel, er det muligt at lave et fiskefoder, som ved indledende forsøg har vist sig at have gode funktionelle egenskaber. Ulemperne ved chitosan er, at det har en høj pris, kr. 130,45 pr. kg (december 1989).

## 2. FORMÅL

Formålet med projektet er at undersøge, hvilke faktorer, der har indflydelse på anvendelsen af chitosan til luftflotation af procesvand fra sildefiletteringsvirksomheder, således at

- råvaren bliver bedre udnyttet
- udgifterne til rensning af spildevand reduceres
- slammet kan anvendes til foderformål
- der bruges miljøvenlige stoffer

## 3. PROJEKTGENNEMFØRELSE

Projektet er opdelt i følgende faser:

Fase 1. Litteraturstudier.

Fase 2. Forsøg med chitosan.

I denne fase undersøges chitosan som flokkulant i et pilotanlæg og i et eksisterende anlæg.

Fase 3. Undersøgelse af flotations slam.

I denne fase genereres slam ud fra de betingelser, der er blevet opnået i fase 2. Slammets egenskaber undersøges.

Fase 4. Rapportering af hele projektet.

Projektet er gennemført i et samarbejde mellem P. Anthonisen A/S Skagen, Strøm & Pedersen A/S Vejle og Fiskeriministeriets Forsøgslaboratorium Hirtshals. Projektet er økonomisk støttet af Miljøstyrelsen.

Kun fase 1 og 2 er igangsat.

Disse to faser af projektet er gennemført i følgende trin:

- litteraturstudier
- screeningsforsøg
- pilotforsøg med alginattilsætning
- fuldskalaforsøg
- omkostningsvurdering

#### 4. LITTERATURSTUDIER

##### 4.1 Indledning

##### 4.1.2 Præsentation af chitin og chitosan

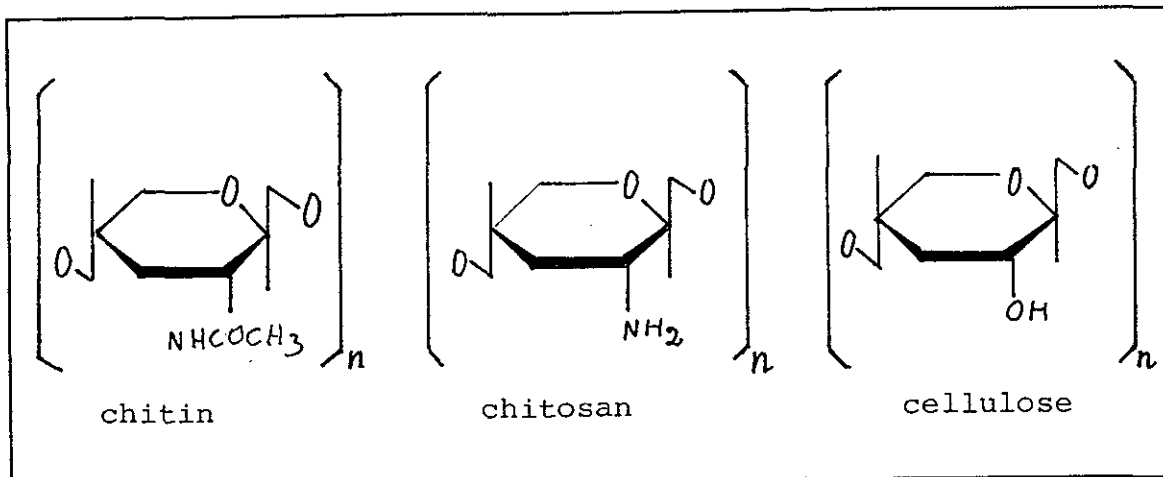
Chitin er et polysaccharid (Muzzarelli, 1973), der i opbygning minder om cellulose. Ligesom cellulose er opbygget af glucoseenheder, er chitin opbygget af glucoseenheder, hvor OH-(hydroxyl-)gruppen i 2-position er udskiftet med en  $\text{NHCOCH}_3$ -(acetamido-)gruppe. Monomererne i chitin er som i cellulose bundet til hinanden med  $\beta$ -(1-4)-bindinger. En mindre del af monomererne er deacetyleret (Muzzarelli, 1985). Strukturformlerne er vist i figur 1.

Chitin er den største organiske enkeltkomponent i skelettet hos invertebrater (hvirvelløse dyr), f.eks. leddyr (bl.a. insekter og krebsdyr), bløddyr, ledorme og andre klasser (Muzzarelli, 1985a). Chitin findes også i mange svampe (Muzzarelli, 1985a).

Chitin udvindes kommercielt fra reje- og krabbeskaller i USA og Japan (Muzzarelli, 1985a; Anon., 1987). Fremstilling af chitin er kort beskrevet i Muzzarelli (1973) og Senstad og Almås (1986).

På verdensplan er den tilgængelige mængde chitin estimeret til 150.000 t (Muzzarelli, 1985a).

Chitosan (fig. 1) fremstilles ud fra chitin ved deacetylering. Chitosan er således en heterogen gruppe af polysaccharider, der hver især kan karakteriseres ved deres deacetyleringsgrad. Deacetyleringen sker med 40% natriumhydroxyd (NaOH) ved 120°C i



Figur 1. Chitin, Chitosans og celluloses strukturformler.

1-3 timer og giver en deacetyleringsgrad på 70% (Muzzarelli, 1985a). Fuldstændig deacetylering kan opnås ved gentagne behandlinger (Muzzarelli, 1985a). Prisen på chitosan med en deacetyleringsgrad på 75% (Profloc<sup>R</sup>, Protan A/S) er 130,45 kr. cif (ved køb af min. 1000kg) (Lassen Chemicals A/S, pers. comm., 1989).

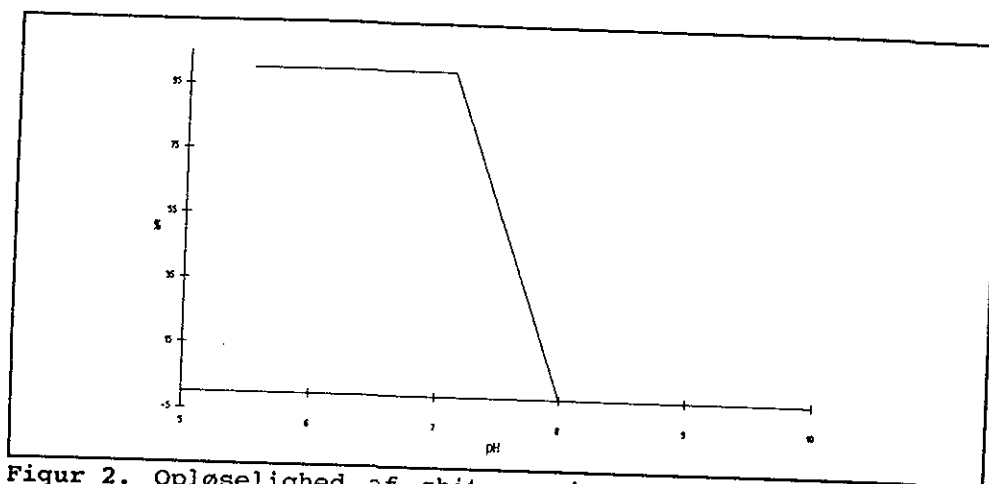
Chitosan og derivater heraf anvendes i landbrug (coatning af frø, anti-nematode-jordbehandling), kosmetik (emulgator, fugtighedscreme, o.lign.), rensning af drikkevand, klaring af øl og spildevandsrensning; og har potentiel anvendelse indenfor bioteknologi (immobilisering af enzymer), levnedsmidler, farmaceutika og medicin, (Bough, 1977; Rha *et al.*, 1985; Muzzarelli, 1985b; Knorr, 1986; Anon., 1987; Brzeski, 1987).

Chitin og chitosan har lav toxicitet, idet LD<sub>50</sub> for mus fandtes at være 16 g/kg legemsvægt (Asano, 1978), hvilket skulle ligge tæt på værdierne for sukker og salt, og er fundet sikkert i op til 10% af foderet til rotter (Muzzarelli, 1985a). Den amerikanske Food and Drug Administration (FDA) har tilladt brugen af chitosan som fodertilsætningsstof (0,1%), og det amerikanske Environmental Protection Agency har godkendt det til drikkevandsrensning (10 mg/l) (Knorr, 1986). Chitosan er biologisk nedbrydeligt (Muzzarelli, 1985a).

#### 4.1.3 Chitosans virkemåde

Chitosan er opløseligt i fortyndet saltsyre (HCl) og fortyndede organiske syrer, og uopløseligt i neutrale og basiske opløsninger og organiske opløsningsmidler (Asano, 1978; Knorr, 1984). Chitosan er en polykation ved pH under 6.3, idet de fleste NH<sub>2</sub>-grupper er protonerede (Senstad og Almås, 1986).

Opløste proteiner kan udfældes ved deres isoelektriske punkt, pI. I dette punkt er nettoladningen 0, og proteinerne vil aggregere. Proteinerne er i opløsning, så længe nettoladningen er forskellig fra 0, idet de enkelte molekyler vil frastøde hinanden. De fleste proteiner i vaskevand fra surimiproduktioner er polyanioner med pI mellem 4.5 og 5.5 (Senstad og Almås, 1986).



Figur 2. Opløselighed af chitosan i vandige opløsninger som funktion af pH.

Ved pH over 5.5 vil proteinerne derfor have en negativ nettoladning. Tilsætning af chitosan ved pH lavere end 6.3 vil ændre ladningsforholdene så partiklerne aggregerer. Kun opløste proteiner, der er anioniske ved pH mindre end 6.3, vil kunne aggregeres (Senstad og Almås, 1986). Ved at øge pH til 7 og derover (se figur 2) udfældes chitosan. I en flokkuleringsproces vil denne udfældning kunne rive suspenderet materiale med sig, og man opnår en effekt, der benævnes "sweep-floc" (Senstad og Almås, 1986).

#### 4.1.4 Chitosans flokkuleringsegenskaber

I en undersøgelse af Bough (1975a) blev chitosan anvendt til behandling af spildevand fra fremstilling af grønsagkonserves. I de forsøg, hvor chitosan blev anvendt alene, tyder resultaterne på, at pH og mængden af suspenderet stof har betydning for den chitosankoncentration, der skal anvendes (jvf. tabel 1). Desuden dækker dataene over spildevand fra forskellige typer grønsager, hvilket også kan have betydning. I nogle tilfælde blev reduktionen større, når der blev tilsat en anionisk polymer (carrageenan) og/eller et uorganisk salt ( $\text{CaCl}_2$ , alum). Reduktionen blev målt efter sedimentering i 60 min.

Tabel 1. Reduktion af suspenderet stof i spildevand fra fremstilling af grønsagkonserves. (Data fra Bough, 1975a).

pH	Suspenderet stof (mg/l)		reduktion %	chitosan mg/l
	start	slut		
6	248	10	96	40
6	32	5	84	10
5	75	8	89	20
4	219	19	91	5
5	298	0	100	40
6	143	15	90	10
4	116	>6	<95	5

I senere forsøg (Bough *et al.*, 1975; Bough, 1975b) blev flotation og chitosan kombineret på procesvand fra fjærkræslagterier

og ægforarbejdende industrier. Ved tilsætning af chitosan øgedes rensningseffektiviteten af flotationen med hhv. 24, 20 og 65% på suspenderet stof, og 23, 3 og 33% på COD (Tabel 2).

Tabel 2. Flotation af procesvand fra fjerkræslagterier med chitosan (Data fra Bough *et al.*, 1975). <sup>a</sup>Blandet vand, <sup>b</sup>Kølevand, <sup>c</sup>Skoldevand.

Chitosan mg/l	pH		Susp. stof mg/l		COD mg/l		reduktion	
	ind	ud	ind	ud	ind	ud	Susp.stof %	COD %
0 <sup>a</sup>	6.6	6.7	451	297	1052	902	34	14
5 <sup>a</sup>	6.4	6.0	503	210	1400	880	58	37
0 <sup>b</sup>	6.8	6.8	212	70	740	300	67	59
6 <sup>b</sup>	6.8	6.9	212	28	740	280	87	62
0 <sup>c</sup>	7.1	7.2	483	423	1280	1120	12	12
15 <sup>c</sup>	7.2	6.9	443	157	1280	820	65	36
30 <sup>c</sup>	6.9	6.5	456	103	1320	720	77	45

I de tilsvarende forsøg af Bough (1975b) i ægforarbejdende industrier, hvor COD lå mellem 20-30.000 mg/l, blev brugt en chitosankoncentration på 100-200 mg/l. Reduktionen på suspenderet stof og COD var hhv. 70-90% og 55-75%. Det var nødvendigt at tilsætte en anionisk polymer til at samle flokkene.

Bough og Landes (1976) undersøgte chitosans evne til fældning ved sedimentering og/eller filtrering af valleproteiner. pH i vallen var oprindelig 4.5, men den bedste fældning opnåedes ved justering til pH 6. COD og suspenderet stof i udgangsmaterialet var hhv. 68.500 mg/l og 2470 mg/l (middelværdier). Chitosan blev tilsat i en mængde svarende til 2.15% af suspenderet stof, dvs. 53 mg/l (middelværdi). Reduktionen var 92.0% (SD = 6.0%, N = 15) og 4.1% for hhv. suspenderet stof og COD.

Det bemærkes, at COD-reduktionen er ringe, hvilket sandsynligvis skyldes indholdet af lactose og fedt i valle, der ikke ser ud til at være fældet ud ifølge analyse af sammensætningen af Bough og Landes (1976).

Behandling af procesvand med chitosan i kød- og rejeindustrien er også blevet undersøgt (Bough, 1976). I kødindustrien benyttes fældning ved sedimentation. Effektiviteten fremgår af tabel 3.

Tabel 3. Behandling af procesvand fra kødindustri med chitosan (Data fra Bough, 1976). <sup>a</sup>pakning, <sup>b</sup>forarbejdning og konservering.

Chitosan mg/l	pH		Susp. stof mg/l		COD mg/l		reduktion	
	ind	ud	ind	ud	ind	ud	Susp.stof %	COD %
30 <sup>a</sup>	7.2	7.3	465	49	1800	800	89	56
5 <sup>b</sup>	-	-	169	8	865	240	95	72

I rejepocesvand reduceredes suspenderet stof med 98% fra 1900 til 33 mg/l og COD med 92% fra 3400 til 280 mg/l ved flotation.



Der blev tilsat 10 mg/l chitosan og 5 mg/l af en anionisk polymer.

Holland og McComiskey (1986) har sammenlignet flotation efter fældning med hhv. svovlsyre, ligninsulfonsyre, Calgon<sup>R</sup> (natriumhexametaphosfat), og chitosan af procesvand fra muslingeforarbejdning.

#### 4.1.5 Foderforsøg med chitosanfældet materiale

Bough og Landes undersøgte også proteinudnyttelsen (PER, protein efficiency ratio) hos rotter af chitosanfældet valletørstof sammenlignet med valletørstof uden polymer og casein. De fandt ingen signifikante forskelle på PER.

Indledende fodringsforsøg af dambrugsørreder med anvendelse af flotationsmel i fodersammensætningen har vist, at det er muligt at opnå en væsentlig lavere fosforudledning til recipienterne pr. kg. tilvækst i modsætning til normalt fiskemel (Kristensen, 1989). Der blev i vandet målt henholdsvis 0,18 og 2,35 g P/kg tilvækst ved brug af henholdsvis flotatmel og normalt fiskemel.

## 5. SCREENINGSFORSØG

### 5.1 Formål

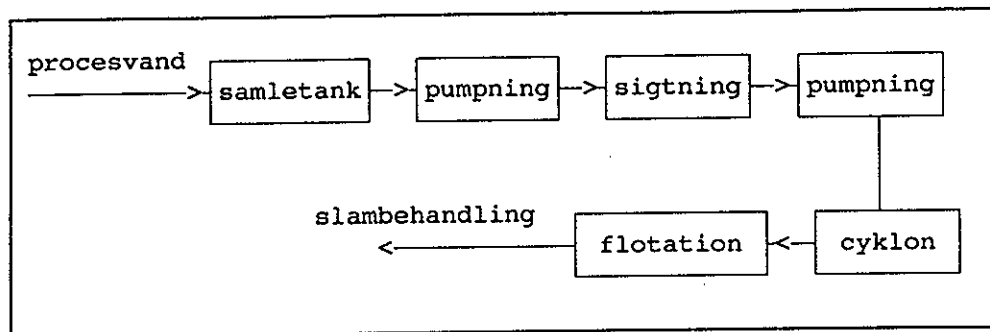
Formålet med screeningsforsøget med rensning af procesvand fra sildefiletteringsvirksomheder ved flotation med tilsætning af chitosan var at undersøge de faktorer, der kunne tænkes at have indflydelse på rensningsgraden og flotabiliteten af procesvand fra sildefilettering.

### 5.2 Baggrund

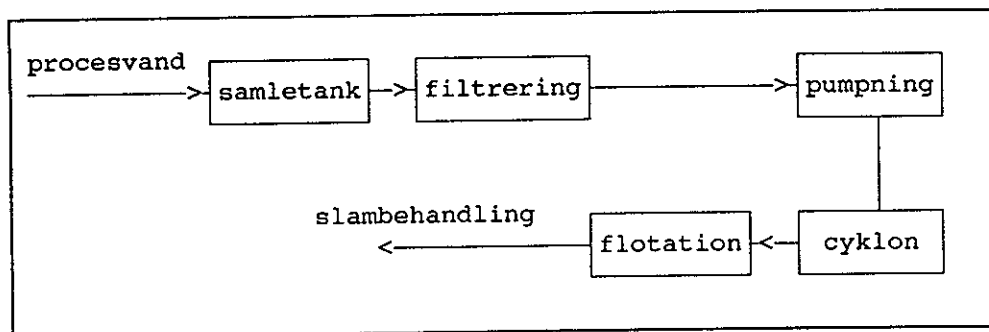
Med baggrund i litteraturstudierne tyder det på, at følgende faktorer har betydning for flotabiliteten:

- chitosanmængde
- alginat
- pH
- forureningsgrad
- reaktionstid

Alginattilsætning kan fremme og stabilisere flokdannelsen, således at chitosandoseringen bliver mindre følsom over for koncentrationsændringer i forureningsgraden af procesvandet. Faktoren forureningsgrad står for sammenligning af de to systemer, der er skitseret i figur 3 og 4.



Figur 3. Proces 1. Rensning af procesvand med pumpning før sigtning.



Figur 4. Proces 2. Rensning af procesvand med pumpning efter filtrering.

Årsagen til det ønskelige i at se på forskellen i de to processer er, at det i andre projekter på Fiskeriministeriets Forsøgslaboratorium på Nordsøcentret (FF-H) har vist sig, at det er meget uheldigt at pumpe på procesvand, hvori der er mange fiskerester, idet pumpningen forårsager, at meget organisk materiale går i opløsning, og senere er besværligt at oprense igen.

Proces 1 svarer til den proces, der i projektstarten var hos den deltagende virksomhed i dette projekt og i nogle tilfælde stadig anvendes i sildefiletteringsindustrien.

Proces 2 svarer til den nye proces som i projektperioden blev installeret hos den deltagende virksomhed.

### 5.3 Fremgangsmåde

For at undersøge faktorernes indvirkning på rensningseffekten, blev udført et 5-faktorforsøg med hver faktor på 2 niveauer. I alt blev der udført 16 delforsøg i henhold til nedenstående tabel 4.

Tabel 4. 5-faktorforsøg ved flotation af procesvand fra sildefiletteringsvirksomhed.

FAKTOR KODE		LAVT NIVEAU	HØJT NIVEAU
Chitosan	A	50 ppm	100 ppm
Alginat	B	0 ppm	10 ppm
pH	C	5,5	6,5
Filtrering	D	-	+
Reaktionstid	E	hurtig	langsom

Det er forudsat, at reaktionstiden ingen vekselvirkning har med de øvrige faktorer, ligesom 3- og 4-faktor vekselvirkningen anses for at være ubetydelige (= ingen effekt).

Forsøgene blev udført i to blokke med reaktionstiden på henholdsvis lavt og højt niveau. I hver blok var der 8 delforsøg. Forsøgsdesignet er angivet i tabel 5, idet små bogstaver angiver lavt niveau, medens store bogstaver angiver højt niveau. Rækkefølgen inden for hver blok er tilfældig.

Forsøgsparametrene for de enkelte forsøg fremgår af tabel 6.

Tabel 5. Forsøgsdesign 5-faktorforsøg.

BLOK	DELFORSØG
e	ABcd AbCd AbcD abCD abcd aBCd aBCd
E	aBcd ABCd abcd ABCD Abcd Abcd abCd

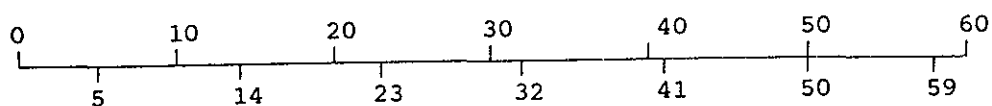
Tabel 6. Forsøgsparametre ved screeningsforsøg ved flotation ved hjælp af chitosan af procesvand fra sildefiletteringsvirksomhed.

Forsøg Nr.	Kitosan ppm	Alginat ppm	pH	sibånd	Reaktionstid kort
2	100	0	6.5	nej	kort
3	100	0	5.5	ja	kort
4	100	5	6.5	ja	kort
5	50	0	6.5	ja	kort
6	50	0	5.5	nej	kort
7	50	5	5.5	ja	kort
8	50	5	6.5	nej	kort
9	50	5	5.5	nej	lang
10	100	5	6.5	nej	lang
11	50	0	5.5	ja	lang
12	50	5	6.5	ja	lang
13	100	5	5.5	ja	lang
14	100	0	5.5	nej	lang
15	100	0	6.5	ja	lang
16	50	0	6.5	nej	lang

#### 5.4 Prøveudtagning

På virksomheden blev der udtaget prøver to steder: Ved udløbet til samletank, og foroven i cyklonen. Den første prøve blev filtreret over 250 my filter. Prøveudtagningen blev synkroniseret, således at råvaren kunne anses at være ens i de to tilfælde. Hvert sted blev der udtaget min. 50 liter, 10 - 12 liter hvert 10. minut ved samletank, ca. 8 l ved cyklon. Tidsforløbet for prøveudtagningen var følgende:

Samletank (råvand + sibånd)



Cyklon (råvand + pumpe + 2 mm sigte)

Råvandsprøven blev filtreret over 2mm rundhullet sigte. Prøverne blev transporteret til FF-H, hvor der blev udført pilot flotationsforsøg.

## 5.5 Analyser

Vandprøverne blev analyseret for

tørstof  
 aske  
 total kvælstof (total-N)  
 olie  
 totale flygtige kvælstofforbindelser (TVN)  
 total fosfor (total-P)  
 kemisk iltforbrug (COD)  
 suspenderet stof (SS)

De analysemetoder, der er anvendt, er dem der normalt benyttes af Fiskeriministeriets Forsøgslaboratorium ved undersøgelse af procesvandsprøver.

## 5.6 Resultater

De kemiske analyseresultater af råvandet fremgår af tabel 7.

Tabel 7. Sammensætning af råvandet ved screeningsforsøg ved flotation med chitosan af procesvand fra sildefiletteringsvirksomhed.

Indløbsvand	Vægt kg	Tørstof mg/l	Aske mg/l	Total-N mgN/l	Olie mg/l	TVN mgN/l	Fosfor mg/l	COD mg/l	SS mg/l
Total	60.8	50500	5195	3526	24927	176	799	78422	
Faststof	10.8	293000	28000	20640	150000	150	4800	463000	
Vand efter									
2 mm sigte:	50	6200	1100	393	1900	210	62	7900	2940
Cyklon:		11400	1200	808	4600	270	108	17700	6200
250 my filter		5200	1100	341	1200	180	58	6000	2110

Tabel 8 viser de kemiske resultater for de enkelte koder. Resultaterne er korrigeret for tilsætning af dispersionsvand af drikkevandskvalitet, som i denne forbindelse anses for at være så kemisk rent, at det analytisk er uden betydning.

Reduktionen i procent i de enkelte flotationsforsøg fremgår af tabel 11. Ved beregning af værdierne i denne tabel er for prøver uden sibånd benyttet cyklonprøven som startgrundlag, medens der for prøver med sibånd er benyttet 250 my siprøven.

Ændringer i procent i de enkelte forsøg er baseret på de to processer, som er vist i figur 1 og 2 og som fremgår af tabel 9. Ved beregning af værdierne i denne tabel er benyttet samme råvandsprøve (2mm si), og der er altså set bort fra den stigning, der er forårsaget af pumpning af vand med mange fiskerester, og værdierne for det enkelte forsøgsnr.

Af tabellens værdier for total-N ses tydeligt, at pumpning af

procesvand med mange fiskerester er uheldigt, idet alle de negative tal er med pumpning før filtrering, og alle de positive tal er med filtrering uden pumpning. De negative tal i tabel 9 angiver, at meget organisk materiale går i opløsning under pumpningen, og at det ikke er det hele, der kan fjernes igen ved flotationsprocessen. Herved bekræftes de konklusioner der er fundet i andre tilsvarende projekter på FF-H, nemlig at det er uheldigt at pumpe vand med mange fiskerester i.

Resultaterne af analyserne med de fem faktorer kombineret blev sammenlignet. Det viste sig, at filtrering havde størst effekt, og at chitosanmængden afhang af, om vandet kom fra den ene eller den anden proces. pH-niveauet påvirkede også resultaterne, medens det ikke var muligt at se nogen virkning af alginat. Reaktions-tiden havde ingen betydning.

Tabel 8. Kemiske analyseresultater ved flotation ved hjælp af chitosan.

Nr.	Kitosan mg/l	Alginat mg/l	pH	sibånd	Reakt.tid	Tørstof mg/l	Aske mg/l	Total-N mg/l	Olie mg/l	TVN mgN/l	Total-P mg/l	COD mg/l	SS mg/l
Cyklon													
250 my si													
2 mm si													
1	100	5	5.5	nej	kort	4908	1292	518	0	142	77	4262	452
2	100	0	6.5	nej	kort	5118	1219	550	244	232	82	4508	341
3	100	0	5.5	ja	kort	4133	1102	339	551	165	56	3995	909
4	100	5	6.5	ja	kort	3466	1200	312	267	160	53	2800	453
5	50	0	6.5	ja	kort	3335	1154	312	257	154	54	2309	205
6	50	0	5.5	nej	kort	6724	1370	565	996	199	80	6724	1681
7	50	5	5.5	ja	kort	3339	1113	284	124	111	51	2300	223
8	50	5	6.5	nej	kort	6944	1240	644	992	273	91	7490	1575
9	50	5	5.5	nej	lang	6542	1283	593	1154	205	87	6581	1360
10	100	5	6.5	nej	lang	5349	1163	566	465	186	80	5302	616
11	50	0	5.5	ja	lang	3412	1181	299	0	144	56	2362	276
12	50	5	6.5	ja	lang	3318	1149	304	128	128	54	2374	115
13	100	5	5.5	ja	lang	4266	1101	336	550	151	59	4183	1101
14	100	0	5.5	nej	lang	5079	1143	523	0	165	83	4025	102
15	100	0	6.5	ja	lang	3449	1061	301	0	146	52	2520	464
16	50	0	6.5	nej	lang	9943	1402	804	3187	255	91	13002	5277

Analyseresultaterne er korrigeret for tilsætning af dispersionsvand.

Som råvandsprøver er benyttet til prøver  
uden sibånd cyklonprøven.  
med sibånd 250 my si prøven.

Den store forskel på resultaterne for cyklon og 250 my si er forårsaget af pumpning på vand med mange fiskerester.

Tabel 9. Reduktion i procent ved rensning af procesvand ved flotation ved hjælp af chitosan af de to processer i figur 1 og 2..

Forsøg nr.	Tørstof %	Aske %	Total-N %	Olie %	TVN %	Total-P %	COD %	SS %
1	21	-17	-32	100	32	-25	46	85
2	17	-11	-40	87	-10	-32	43	88
3	33	0	14	71	21	9	49	69
4	44	-9	21	86	24	14	65	85
5	46	-5	21	87	27	13	71	93
6	-8	-25	-44	48	5	-29	15	43
7	46	-1	28	93	47	18	71	92
8	-12	-13	-64	48	-30	-46	5	46
9	-6	-17	-51	39	2	-41	17	54
10	14	-6	-44	76	11	-29	33	79
11	45	-7	24	100	31	9	70	91
12	46	-4	23	93	39	14	70	96
13	31	0	15	71	28	5	47	63
14	18	-4	-33	100	21	-33	49	97
15	44	4	23	100	31	17	68	84
16	-60	-27	-105	-68	-21	-46	-65	-80

Analyseresultaterne viste desuden, at chitosan effektivt fjernede suspenderet stof, COD og olie fra vand fra begge processer, hvis chitosandoseringen var tilpasset forureningniveauet, men at niveauet, hvortil der kunne renses, generelt var lavere ved filtreringen.

Tabel 11 viser desuden den visuelle vurdering af flotabiliteten for de enkelte forsøg.

Flotabiliteten er et udtryk for processens evne til at fraseparere procesvandets suspenderede stof.

Tabel 10. Mulige rensningseffekter af procesvand fra sildefiletteringsvirksomhed ved flotation ved hjælp af chitosan.

Analyse	mulig rensningseffekt
Tørstof	33 - 57 %
Olie	78 - 100 %
COD	53 - 77 %
Total-N	9 - 36 %
Total-P	8 - 28 %
Suspenderet stof	79 - 98 %

I tabel 10 er vist, hvilke rensningseffekter det har været muligt at opnå i de tilfælde, hvor chitosan er anvendelig i flotationsprocessen. De høje tal er i alle tilfælde - på nær for suspenderet stof, hvor det er modsat - med høj forureningbelastning (= pumpning af vand med fiskerester), medens de små værdier er med lille forureningbelastning.

Den visuelle vurdering er baseret på stighastigheden i pilot-tanken og den hastighed, hvormed slamlaget dannes - samt den dermed reducerede reduktion for suspenderet stof.

Den nødvendige overfladebelastning er afhængig af koncentrationen af suspenderet stof i procesvandet samt kvaliteten af den ved udfældningsprocessen dannede flok.

Tabel 11. Reduktion i % ved rensning af procesvand fra sildefilettering ved flotation ved hjælp af chitosan.

Forsøg nr.	Sibånd	Chitosan mg/l	Alginat	Syre	Tørstof %	Aske %	Total-N %	Olie %	TVN %	Total-P %	COD %	SS %	Flotabilitet %*)
1	-	100	+	+	57	-8	36	100	47	28	76	93	2
14	-	100	-	+	55	5	35	100	39	24	77	98	1
2	-	100	-	-	55	-2	32	95	14	24	75	94	0,6
10	-	100	+	-	53	3	30	90	31	26	70	90	0,5
6	-	50	-	+	41	-14	30	78	26	26	62	73	-
9	-	50	+	+	43	-7	27	75	24	19	63	78	-
8	-	50	+	-	39	-3	20	78	-1	16	58	75	-
16	-	50	-	-	13	-17	0	31	6	16	27	15	-
-----													
3	+	100	-	+	21	0	1	54	8	3	33	57	-
13	+	100	+	+	18	0	2	54	16	-2	30	48	0,5
4	+	100	+	-	33	-9	9	78	11	8	53	79	2
15	+	100	-	-	34	4	12	100	19	11	58	78	2
7	+	50	+	+	36	-1	17	90	38	13	62	89	1,2
11	+	50	-	+	34	-7	12	100	20	3	61	87	1
5	+	50	-	-	36	-5	9	79	14	7	62	90	2,5
12	+	50	+	-	36	-4	11	89	29	8	60	95	3

Reduktionen er beregnet for prøver:  
 uden sibånd ud fra cyklonprøven  
 med sibånd ud fra 250 my si prøven.

\*) Venstre kolonne er angivet i m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>\*t

Højre kolonne er skalatal efter følgende skala

3. God flotabilitet med dimensionsgivende overfladebelastning på 1,5-3 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>\*t.
2. Rimelig flotabilitet. Overfladebelastning 1,0-1,5 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>\*t.
1. Dårlig flotabilitet. Overfladebelastning 0,5-1,0 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>\*t.
0. Flotabilitet så ringe, at flotationen ikke kan anvendes som separationsproces.



Af tabel 11 fremgår, at for halvdelen (4) af ufiltrerede forsøg kan flotation ikke anvendes som separationsmetode (flotabilitet = 0), mens kun et forsøg blandt de 8 filtrerede forsøg har så ringe flotabilitet.

Da den ufiltrerede prøve har et SS-indhold tre gange så stort som den ufiltrerede (6200mg/l mod 2110 mg/l), kræves en væsentlig bedre udfældningsproces for de ufiltrerede forsøg for at opnå tilfredsstillende flotabilitet.

Det fremgår, at flotabiliteten desuden er betinget af høj (100 ppm) eller lav (50 ppm) chitosandosering samt af pH (med eller uden syretilsætning).

For ufiltreret prøve er flotationen ikke anvendelig ved lav chitosandosering. Ved høj dosering opnås bedre flotabilitet med syretilsætning.

For filtreret prøve er flotabiliteten ringe med syretilsætning både ved høj og lav chitosandosering. Uden syretilsætning fås den bedste flotabilitet ved lav chitosandosering.

Alginat har marginal, positiv effekt på flotabiliteten. En årsag til, at effekten af alginat ikke er større, kan søges i, at den benyttede alginat har været for neutral, og at en anden alginat-type med anden ladningsfordeling muligvis kan øge effekten (flok dannelsen).

En øget flokkuleringstid har ingen entydig effekt på flotabiliteten.

Det kan således konkluderes, at ved høj forureningsbelastning (ufiltreret proces) stilles der store krav til fældningsprocessen, for at flotationsprocessen kan anvendes.

Ved lav forureningsbelastning er flotationsprocessen mindre følsom over for fældningens kvalitet, men en optimering giver en stor øgning af den dimensionsgivende hydrauliske overfladebelastning.

## **6. PILOTFORSØG MED FLOTATION AF PROCESVAND FRA SILDEFILLETTERINGS-VIRKSOMHED MED TILSÆTNING AF CHITOSAN OG ALGINAT**

### **6.1 Formål**

Formålet er at undersøge, om det er en fordel at benytte chitosan sammen med alginat, således at processen er mindre følsom ved ændringer i forureningsgraden.

### **6.2 Fremgangsmåde**

Procesvand blev afhentet på virksomheden og hurtigt transporteret til Forsøgslaboratoriet på Nordsøcentret. Her blev vandet filtreret over 1 mm rundhullet sigte, idet virksomheden var ved at installere et filterbånd med 1 mm huller.

Inden prøveudtagning til det enkelte flotationsforsøg blev det

sigtede procesvand omrørt meget kraftigt, således at der kunne udtages en homogen prøve.

Flotationen blev i et pilotanlæg foretaget på en 5 l prøve med tilsætning af 1 l dispersionsvand. Chitosan- og alginat-mængderne blev afvejnet ud fra en 1% opløsning og blev tilsat under omrøring.

Justering af pH blev foretaget med tilsætning af koncentreret svovlsyre under måling af pH med pH-meter.

Tabel 12. Forsøgsbetingelser for de enkelte koder.

Forsøg nr.	chitosan ppm	pH	alginat	
			LF20 ppm	LF20DL ppm
1	30	6,5	10	0
2	70	6,5	10	0
3	70	6,5	0	10
4	30	6,5	0	10
5	30	5,5	10	0
6	70	5,5	10	0
7	30	5,5	0	10
8	70	5,5	0	10
9	30	6,5	0	0
10	58	6,5	0	0

### 6.3 Analyser

Der er foretaget følgende kemiske analyser

tørstof (TS)  
suspenderet stof (SS)  
kemisk oxygenforbrug (COD)  
olieindhold  
total fosfor (fosfor)  
total kvælstof (total N)

De anvendte analysemetoder er dem, der bliver brugt på Fiskeriministeriets Forsøgslaboratorium ved analyser af procesvand fra fiskeindustrien.

### 6.4 Resultater

Resultaterne fremgår af tabel 13. Resultaterne for den enkelte kode er korrigeret for fortyndingseffekten ved tilsætning af dispersionsvand. Dispersionsvandet anses for at være kemisk rent.

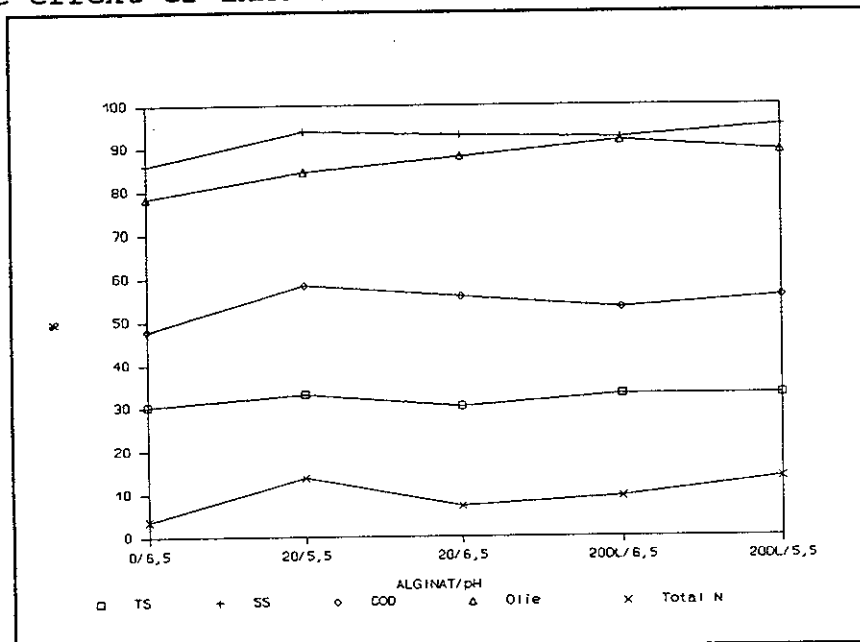
Som det fremgår af tabel 14, er der tilsyneladende en tilvækst af fosfor, idet en del af tallene er negative. Disse tal fremkommer dels fordi fosforindholdet er relativt lavt, dels på grund af usikkerheden på fosforsyreanalysen, og tallene skal derfor opfattes som udtryk for, at der ikke er fjernet fosfor ved brug af chitosan og de anvendte alginattyper.

De visuelle observationer under pilotforsøgene viste en tydelig alginat-effekt i alle tilfælde. Desuden blev det bemærket, at den

eneste kode, der ville være uanvendelig i fuld skala, var nr. 9, hvor der var

lav chitosandosering (30ppm)  
højt pH (6,5)  
ingen alginat

Ekstra syretilsætning har ikke tydelig effekt, hverken på flotationsevnen eller på rensningsgraden. Der blev dog observeret en øget uklarhed ved lav pH med høj chitosandosering (forsøg 8 og 9), hvilket viser sig som et lille fald i COD resultaterne. Den samme effekt er ikke observeret ved lav chitosandosering.



Figur 5. Reduktion i % ved flotation med 30 ppm Chitosan.

Tabel 13. Kemiske analyser vedr. pilotfosøg med flotation ved tilsætning af chitosan og alginat af procesvand fra sildefiletteringsvirksomhed.

Råvand sigte	TS mg/l	SS mg/l	COD mg/l	Olie mg/l	Fosfor mg/l	Kvælstof mg/l
2mm	5100	2200	6000	1300	45	340
1mm	4300	1700	4600	1000	38	274
1	2500	100	1700	100	33	212
2	2300	28	1600	80	31	192
3	2300	37	1500	40	33	192
4	2400	110	1800	70	35	207
5	2400	88	1600	130	34	197
6	2300	160	1900	50	32	201
7	2400	70	1700	90	33	197
8	2300	140	1700	70	32	197
9	2500	200	2000	180	34	220
10	2300	68	1600	90	33	198

Tabel 14. Reduktion i mg/l i forhold til råvand 1 mm. Korrigeret for fortynding med dispersionsvand.

Råvand sigte	TS mg/l	SS mg/l	COD mg/l	Olie mg/l	Fosfor mg/l	Kvælstof mg/l
2mm	5100	2200	6000	1300	45	340
1mm	4300	1700	4600	1000	38	274
1	1300	1580	2560	880	-2	20
2	1540	1666	2680	904	1	44
3	1540	1656	2800	952	-2	44
4	1420	1568	2440	916	-4	26
5	1420	1594	2680	844	-3	38
6	1540	1508	2320	940	-0	33
7	1420	1616	2560	892	-2	38
8	1540	1532	2560	916	0	38
9	1300	1460	2200	784	-3	10
10	1540	1618	2680	892	-2	36

Tabel 15. Reduktion i % i forhold til råvand 1 mm. Korrigeret for fortynding med dispersionsvand.

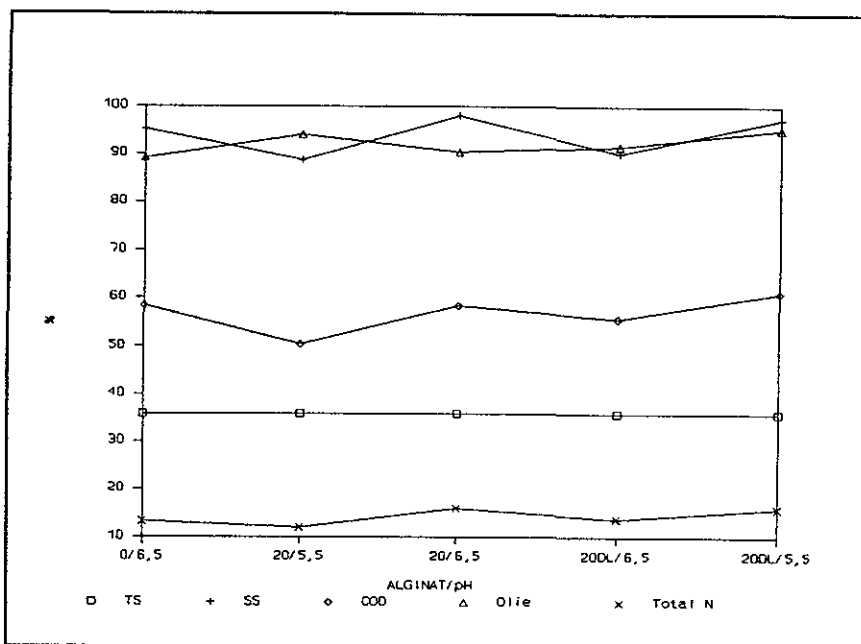
Råvand sigte	TS mg/l	SS mg/l	COD mg/l	Olie mg/l	Kvælstof mg/l	Flotabilitet *) skala m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> *hr
2mm	5100	2200	6000	1300	340	
1mm	4300	1700	4600	1000	274	
1	30	93	56	88	7	2 1,5
2	36	98	58	90	16	3 3
3	36	97	61	95	16	3 3
4	33	92	53	92	9	2 1,3
5	33	94	58	84	14	2 1,4
6	36	89	50	94	12	3 2,8
7	33	95	56	89	14	2 1,3
8	36	90	56	92	14	3 2,5
9	30	86	48	78	4	0 -
10	36	95	58	89	13	3 3

\*) Højre kolonne er skalatal efter følgende skala

3. God flotabilitet med dimensionsgivende overfladebelastning på 1,5-3 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>\*t.
2. Rimelig flotabilitet. Overfladebelastning 1,0-1,5 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>\*t.
1. Dårlig flotabilitet. Overfladebelastning 0,5-1,0 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>\*t.
0. Flotabilitet så ringe, at flotationen ikke kan anvendes som separationsproces.

Sammenholdes de visuelle betragninger med rensseffekten, som vist i figur 5, ses, at ved at tilsætte alginat med fastholdt lav (30 ppm) chitosandosering er det muligt med bedre rensningseffekt. På figur 6 ses, at ved høj (70 ppm) chitosandosering opnås ikke den samme effekt. Hertil skal desuden bemærkes, at for kode 0/6,5 er chitosandoseringen 58 ppm mod de resterende koder, hvor doseringen er 70 ppm. Dette indikerer, at chitosandoseringen på 70 ppm er en overdosering, men der blev ikke observeret en overdoseringseffekt. Sammenlignes figur 5 og 6 ses, at ved tilsætning af alginat er det muligt at opnå samme rensningsniveau ved lavere chitosandosering.

Visuelt og analytisk ser det ud til, at ved højt pH (6,5) er der god effekt med alginattypen LF20, hvorfor der arbejdes videre med denne i fuldskalaforsøget.



Figur 6. Reduktion i % ved flotation med 70 ppm chitosan.

Tabel 16. Mulige rensningseffekter af procesvand fra sildefiletteringsvirksomhed ved flotation ved hjælp af chitosan og alginat.

Analyse	mulig rensningseffekt
Tørstof	30 - 36 %
Olie	84 - 95 %
COD	50 - 61 %
Total-N	7 - 16 %
Total-P	- %
SS	89 - 98 %

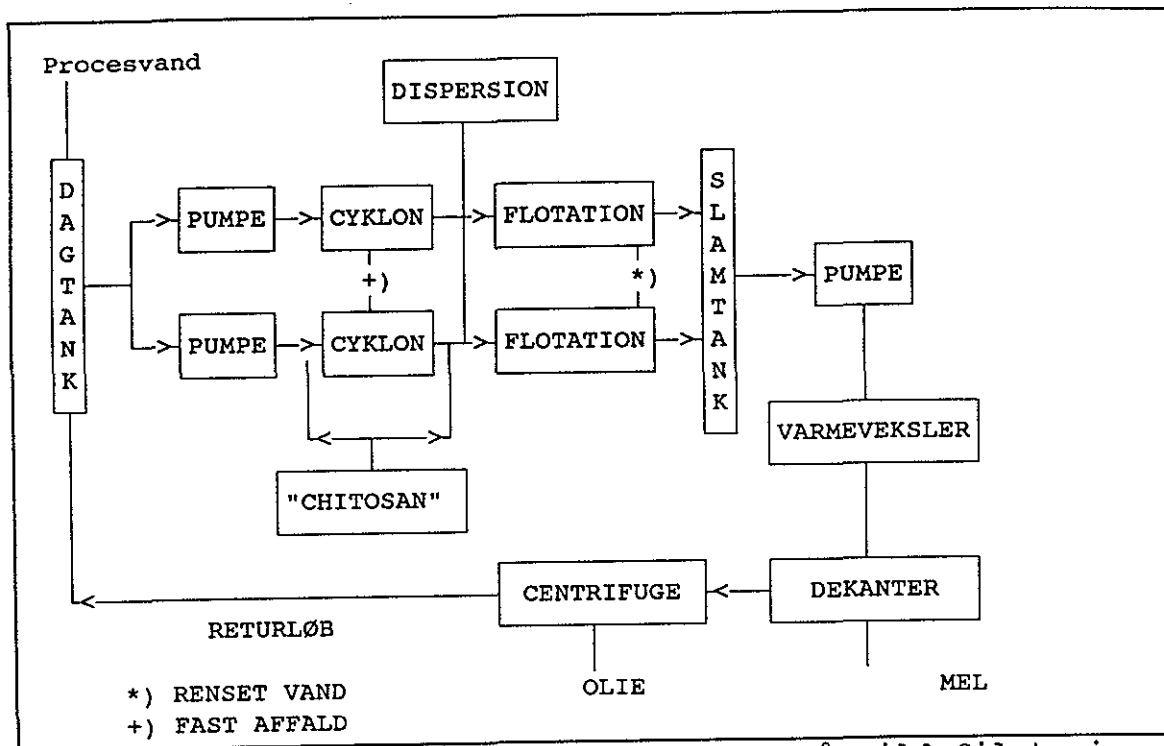
## 7. FLOTATIONSFORSØG I FULDSKALA MED CHITOSAN I UGE 40 1989

### 7.1 Formål

Formålet med fuldskalaforsøget er at efterprøve de oplysninger, der fremkom under screeningsforsøget og pilotforsøgene, for at se om de viser det samme billede.

### 7.2 Fremgangsmåde

På virksomheden er der som angivet på nedenstående figur 7 to flotationstanke, som det er muligt at køre separat. Til den ene flotationstank blev tilsat chitosan og alginat som angivet i nedenstående tabel 17. Den anden kørte normalt uden tilsætning af nogen art.



Figur 7. Flowdiagram for flotationsanlæg på sildefileringsvirksomhed.

Tabel 18. Tilsætning af chitosan og alginat til flotationstank. Koncentrationer er angivet i ppm.

Kode	Chitosan	Alginat	Eddikesyre
3	34,5	19,8	34,5
4	51,2	0	51,1
5	41,7	0	97,0
6	28,4	9,5	28,4

Der blev benyttet to forskellige doseringssteder for chitosan

- 1) indløb til flotationstank umiddelbart før lufttilsætning
- 2) efter råvandspumpen (før cyklon)

Doseringssted 2 medfører en forøgelse af flokkuleringsstiden på ca. 10 minutter.

Den nødvendige chitosandosering for tilstrækkelig primær fældning blev i pilotskala bestemt til 30 ppm for alle fem dage. 20 ppm var tydeligt for lidt, mens 40 ppm ikke var væsentligt bedre end 30 ppm.

Den i pilotforsøget bedste alginattype Protanal LF 20 blev anvendt i fuldskalaforsøget.

Ved påbegyndelse af tilsætning af kemikalier blev der samtidig påbegyndt udtagning af prøver fra råvandet. Råvandsprøverne blev udtaget med 15 minutters intervaller i portioner af ca. 10 l. Efter en times forløb blev begge flotationstanke skrabet af for slam. Samtidig påbegyndtes prøveudtagningen af det rensede vand, efter samme metode som for råvandet. Prøverne blev behandlet som

angivet under prøvebehandling. Data for hvert forsøg er angivet i bilag 1.

### 7.3 Prøvebehandling

Hver prøve blev kraftigt omrørt, hvorefter der blev udtaget to liter. Hver enkelt prøve blev afkølet og opbevaret i isvand. Alle to-liters prøverne fra samme dag blev hver for sig homogeniseret, og en mindre portion fra hver prøve blev samlet til en gennemsnitsprøve, som blev analyseret kemisk.

### 7.4 Analyser

Vandprøverne blev analyseret for

tørstof (TS)  
olie  
total kvælstof (total N)  
total fosfor (fosfor)  
COD

De analysemetoder, der er anvendt, er dem der normalt benyttes af Fiskeriministeriets Forsøgslaboratorium ved undersøgelse af procesvandprøver.

### 7.5 Resultater

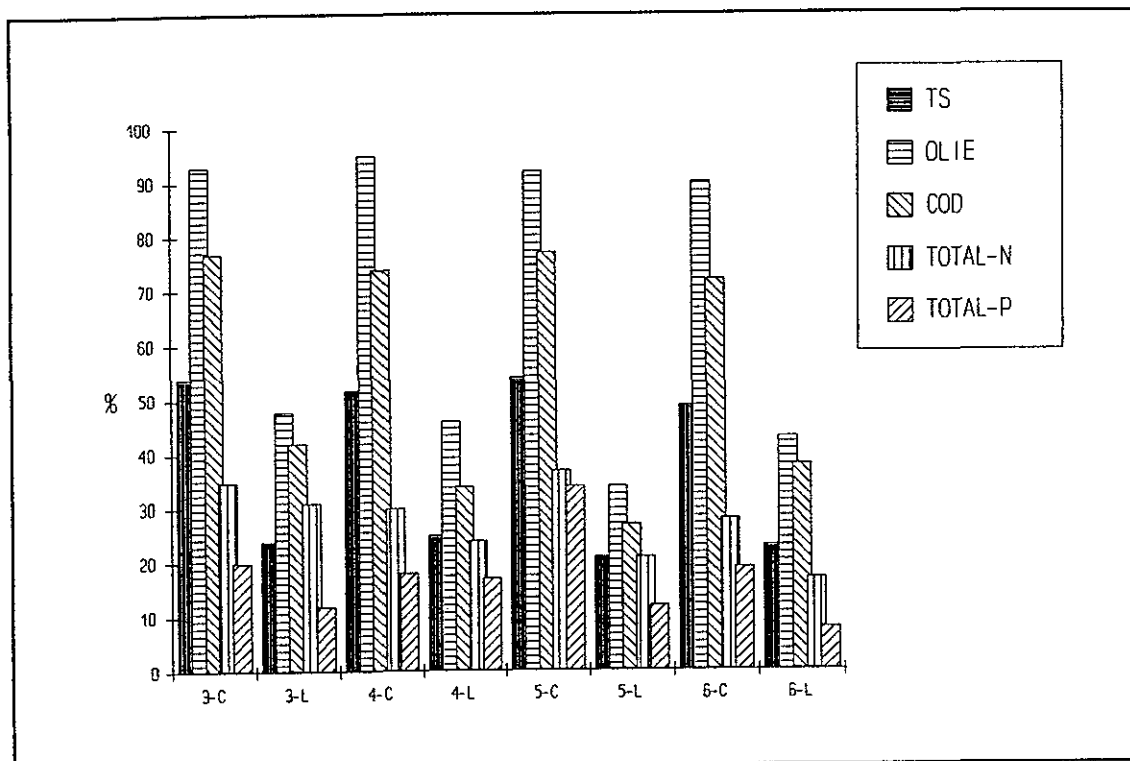
Talværdierne for de kemiske analyser er angivet i bilag 2. Afbildningen af de kemiske analyser (se figur 8) viser meget stor forskel på, om der er tilsat chitosan og samtidigt eventuelt alginat eller kun brugt luft ved flotationen.

Ved tilsætning af chitosan og samtidig eventuelt alginat eller kun luft er det muligt at reducere de kemiske komponenter som vist i tabel 18.

Tabel 18. Mulige rensningseffekter ved flotation af procesvand fra sildefiletteringsvirksomhed.

	"chitosan"	luft
tørstof	med 49 - 54%	med 21 - 25%
olie	med 90 - 95%	med 34 - 48%
COD	med 72 - 77%	med 27 - 42%
total N	med 28 - 35%	med 17 - 31%
total P	med 18 - 34%	med 8 - 17%

Af figur 9 fremgår, at ved samme forureningsgrad (kode 4 og 6) renses ned til samme COD-niveau, hvad enten der kun bruges chitosan med relativ høj dosering (51,2 ppm) eller lav dosering (28,4 ppm) sammen med alginat. Dette indikerer, at det måske er muligt at anvende mindre mængde af det dyre chitosan (181 kr/kg (pris for leverancer under 1000 kg)) ved at tilsætte noget af det billigere alginat (85 kr/kg), hvilket kan gøre anvendelsen af chitosan mere fordelagtig. For helt at afgøre dette skulle der have været kørt med den samme lave chitosandosering, men uden



Figur 8. Reduktion i % af procesvand fra sildefileteringsvirksomhed ved flotation med chitosan (C) eller luft (L).

tilsætning af alginat. En anden årsag til, at rensningseffekten i de to tilfælde er ens, kan være, at en chitosandosering på 28,4 ppm til denne forureningsgrad er tilstrækkelig til at rense vandet.

Selv om procesvandets forureningsgrad i fuldskalaforsøget varierede (COD fra 7200 til 12.200 mg/l), syntes den nødvendige chitosandosering kun at variere lidt.

Alginat havde en uheldig virkning, idet der skete en trevledannelse af flokkene. Denne type flokke har normalt en relativ dårlig flotationsevne og bør normalt undgås. Ved at fortynde alginatopløsningen yderligere til 0,05% kunne trevledannelsen reduceres. Alginatyperne Protanal LF 20, Protanal LF 20 DL og Protanal L 20 blev alle i pilotskala undersøgt for trevledannelse, og i alle tre tilfælde skete der trevledannelse. De to førstnævnte alginater blev brugt i pilotforsøget, medens den sidste blev brugt i screeningsforsøget.

I pilotskala blev vist, at en forøgelse af syretilsætningen var bedst, såfremt syrekoncentrationen i chitosanblandingen forøgedes. Resultaterne viste imidlertid ingen markant indflydelse på rensningsgraden for chitosan.

En forøgelse af flokkuleringstiden ved at ændre doseringsstedet for chitosan medførte, at vandet i afløbet fra flotationstanken blev mere klart, men indeholdt flere store flokke. Ved begge doseringssteder var afløbet visuelt tilfredsstillende, og det suspenderede stof (SS) blev vurderet til 200mg/l.

Dispersionsvandmængden på ca. 25% er vurderet til at være tilfredsstillende, idet mængden af suspenderet stof i afløbet er



vurderet meget lille. Kortvarige nedsættelser af mængden medførte større uklarhed (= forøgelse af suspenderet stof) i afgangen fra flotationstanken.

Det lave olieindhold (under 200 mg/l) i det rensede vand fra flotationstanken bevirker, at der er mulighed for at anvende det som dispersionsvand og på den måde reducere virksomhedens vandforbruget væsentligt.

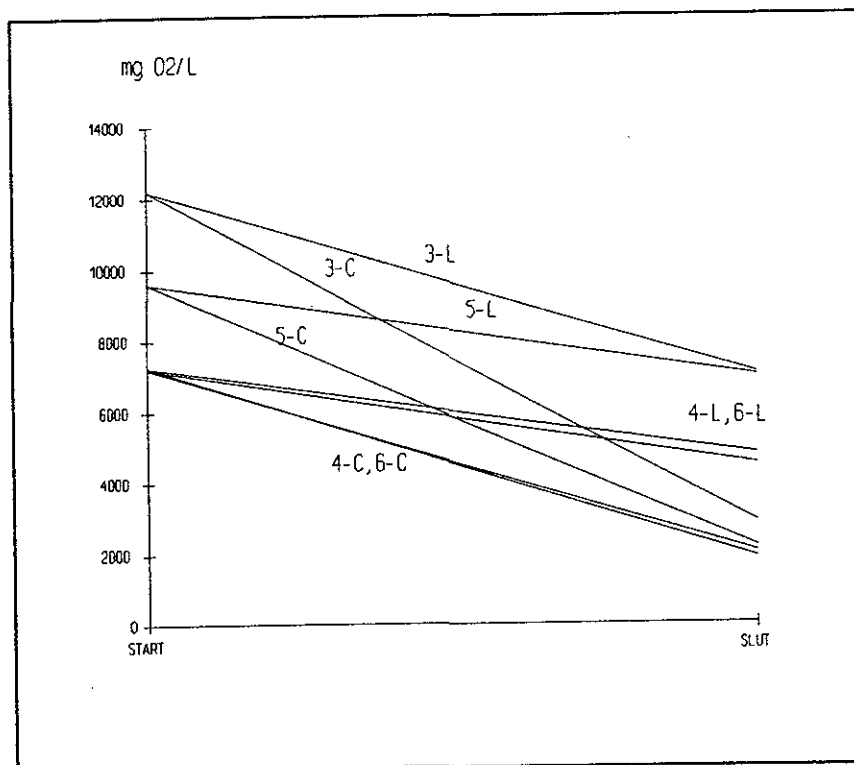
Flotationstanken på ca. 25 m<sup>2</sup> blev belastet med en spildevandsmængde fra 20 til 40 m<sup>3</sup>/time, svarende til overfladebelastning på 0,8 til 1,6 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> time. Der er ingen markant forskel på rensningseffekten som funktion af overfladebelastningen.

Resultaterne fra massebalancerne i bilag 3 fremgår af tabel 19. Resultaterne viser, at ved at bruge chitosan til rensning er der behov for undersøgelse af, hvordan det er muligt at få massebalancerne til at passe bedre sammen. Resultaterne burde have vist, at følgende ligning var opfyldt

$$\text{Tørstof} = \text{Olie} + \text{Protein} + \text{Aske}$$

Tabel 19. Massebalance ved flotation af procesvand fra sildefileteringsvirksomhed.

Ind - Ud	"chitosan" kg/t	Luft kg/t
Tørstof	31,1	-4,9
Olie	33,4	-1,7
Protein	31,3	28,2



Figur 9. Reduktion i COD ved flotation af procesvand fra sildefileteringsvirksomhed med chitosan (C) eller (L).

### 8.3 Udgifter ved udledning af "renset" vand

Beregningerne er foretaget under forudsætning af, at der udledes til kommunalt anlæg.

Udledningsafgift:  $v + v \cdot f$ ,  $f = (200 + BI5) / 600$ , hvor  $v$  er vandafgiften.

Da kommunerne selv bestemmer afgiften, er der benyttet en formel baseret på BI5 fra et særnummer fra Danmarks Fiskeindustri- og Eksportørforening (1987) om spildevandsrensning.

#### FORVENTET UDGIFT

Kroner

luft			
v=2,5 kr/m <sup>3</sup>	18,0 kr/m <sup>3</sup>	total kr.	2.502.000
v=5 kr/m <sup>3</sup>	36,0 kr/m <sup>3</sup>	total kr.	5.004.000
luft+chitosan			
v=2,5 kr/m <sup>3</sup>	9,3 kr/m <sup>3</sup>	total kr.	1.292.700
v=5 kr/m <sup>3</sup>	18,6 kr/m <sup>3</sup>	total kr.	2.585.400

Merudgift ved brug af chitosan, pris 130,45 kr pr. kg (leveret min. 1000kg pr. gang) dosering 34,5 ppm:

34,5 ppm: 625.572 kr.

#### FORVENTEDE ANLÆGSUDGIFTER

Merudgift for udstyr til chitosan-dosering: 350.000 kr.

### 8.4 Driftsudgifter

$v = 2,50 \text{ kr/m}^3$

	luft	luft + chitosan
		34,5 ppm
chitosan	0	625.572
spildevand	2.502.000	1.292.700
afskrivning	0	35.000
forentning	0	35.000
i alt	2.502.000	1.988.272
indtægter	370.560	514.675
nettoudgift	<u>2.131.440</u>	<u>1.473.597</u>

$v = 5,00 \text{ kr/m}^3$

	luft	luft + chitosan
		34,5 ppm
chitosan	0	625.572
spildevand	5.004.000	2.585.400
afskrivning	0	35.000
forentning	0	35.000
i alt	5.004.000	3.280.972
indtægter	370.560	514.675
nettoudgift	<u>4.633.440</u>	<u>2.766.297</u>

Som det fremgår af opstillingen, er der ca. 30 og 40% besparelse på udgifterne ved anvendelse af chitosan i de to tilfælde. Det ses endvidere, at det ikke er muligt at få dækket udgiften til chitosan ved salg af mel og olie med de priser, der her er benyttet. Ved salg som almindeligt fiskemel, hvilket kræver en yderligere tørring til et vandindhold på 10%, vil det være muligt med salgspriser på omkring 5 kr., hvilket vil øge indtægten med ca. 500.000 kr/år. Der vil da være ca. 370.000 kr, hvoraf noget går til dækning af afskrivning af tørringsanlæg.

## 9. KONKLUSION

Chitosan har en god positiv effekt ved brug som hjælpestof ved luftflotation af procesvand fra sildefiletteringsvirksomheder. Således kan, som angivet i tabel 20, fås gennemsnitlig ca. dobbelt så stor renseeffekt på samme procesvand ved at tilsætte chitosan.

Tabel 20. Gennemsnitlig rensningsgrad af procesvand ved flotion med og uden chitosan.

	luft+chitosan	luft
tørstof	52 %	23 %
olie	93 %	41 %
COD	75 %	35 %
total-N	32 %	24 %
total-P	22 %	13 %

Chitosan fjerner mellem 79 - 98 % af det suspenderede stof.

Ulempen ved at bruge chitosan er, at det er et forholdsvis dyrt hjælpestof (pris over 130 kr/kg). Med de priser, det har været muligt at opnå ved salg af den producerede mel og olie, har det ikke været muligt at få dækket prisen for chitosanen.

Resultaterne fra fuldskalaforsøget viser, at der er behov for at undersøge slambehandlingsprocessen, idet det ikke har været muligt at omdanne alt det fra procesvandet fjernede organiske materiale til mel og olie. Ved genindvinding af en større andel organisk materiale vil det økonomisk blive mere fordelagtigt at anvende chitosan som hjælpestof.

Ved brug af chitosan opnås som nævnt en god renseeffekt. Det kan derfor være en stor økonomisk fordel at benytte chitosan i de tilfælde, hvor det koster penge at komme af med spildevandet. Som nævnt i afsnit 8 kan der - med brug af den benyttede formel til beregning af udledningsafgiften - ved brug af chitosan spares ca. 650.000 kr/år med en vandafgift på 2,50 kr/m<sup>3</sup> og ca. 1.900.000 kr/år ved en vandafgift på 5,00 kr/m<sup>3</sup>.

Det lave olieindhold i det rensede vand (under 200 mg/l), som det er muligt at opnå ved chitosandosering, bevirker, at der er mulighed for at benytte det til dispersionsvand og derved opnå en væsentlig besparelse i vandforbruget, og formodentlig derved en besparelse i vandledningsafgift.

For at gøre det mere økonomisk fordelagtigt at anvende chitosan til rensningen af procesvand fra fiskeindustrien ved flotation, og med baggrund i de lave fosforudledninger i dambrug, som det er muligt at opnå ved brug af flotatmel istedet for fiskemel i foderet, bør fase 3 i dette projekt iværksættes.

En vigtig oplysning, som ikke direkte har med brugen af chitosan at gøre, er at resultaterne i dette projekt underbygger resultaterne fra andre projekter ved FF-H, som viser det uheldige i at pumpe på procesvand med mange fiskerester i, idet der derved går meget organisk materiale i opløsning, som ikke helt kan fjernes igen ved flotation, hvorved miljøbelastningen øges. Således steg det totale kvælstofindhold som vist i tabel 19.

Tabel 19. Stigning i total kvælstof (total-N) ved pumpning af procesvand.

	uden sibånd mg/l	med sibånd mg/l
procesvand	393	393
før flotation	808	808
efter flotation	518 - 550	284 - 336

Det gælder derfor om at separere det faste affald som hurtigt som muligt fra procesvandet, og inden blandingen får en fysisk behandling.

Sammenligning af resultater fra pilotforsøgene og fuldskalaforsøget viser, at der er god overensstemmelse mellem disse, således at det er muligt at anvende pilotforsøg som startgrundlag for fuldskalaforsøg.

## Referencer

- Anon. (1987): Chitin and its derivatives: Opportunities in diverse niches. *Bioprocessing Technology Market Forecast*, 9, (7), 4-5.
- Asano, T. (1978): Chitosan applications in wastewater sludge treatment. *Proceedings of the First International Conference on Chitin/Chitosan*, 231-252.
- Bough, W.A. (1975a): Reduction of suspended solids in vegetable canning waste effluents by coagulation with chitosan. *Journal of Food Science*, 40, 297-301.
- Bough, W.A. (1975b): Coagulation with chitosan - an aid to recovery of by-products from egg breaking wastes. *Poultry Science*, 54, 1904-1912.
- Bough, W.A. (1976): Chitosan - a polymer from seafood waste, for use in treatment of food processing wastes and activated sludge. *Process Biochemistry*, 13-16.
- Bough, W.A. and Landers, D.R. (1976): Recovery and nutritional evaluation of proteinaceous solids separated from whey by coagulation with chitosan. *Journal of Dairy Science*, 59, (11), 1874-1880.
- Bough, W.A., Shewfelt, A.L. and Salter, W.L. (1975): Use of chitosan for the reduction and recovery of solids in poultry processing waste effluents. *Poultry Science*, 54, 992-1000.
- Bough, W.A. (1977): Shellfish components could represent future food ingredients. *Food Product development*, 90-92.
- Brzeski, M.M. (1987): Chitin and chitosan - putting waste to good use. *Infofish International*, 5, 31-33.
- Holland, C.R. and McComiskey, P. (1986): Mussel protein recovery - batch dissolved air flotation studies. *Journal of Food Technology*, 21, 763-774.
- Knorr, D. (1984): Use of chitinous polymers in food - A challenge for food research and development. *Food Technology*, 85-97.
- Knorr, D. (1986): Nutritional quality, food processing, and biotechnology aspects of chitin and chitosan: A review. *Process Biochemistry*, 90-92.
- Kristensen, T. (1989): Tab af kvælstof og organisk stof i kondensat fra fordampning af limvand til soluble. Internt Projektnotat, Fiskeriministeriets Forsøgslaboratorium Hirtshal.
- Muzzarelli, R.A.A. (1973): *Natural chelating polymers*. Pergamon Press Ltd.
- Muzzarelli, R.A.A. (1985): New derivatives of chitin and chitosan: Properties and application. *New Dev. Ind. Polysaccharides*, Proc. Conf. 1985. Gordon & Boach, New York, N.Y. 207-231.

Muzzarelli, R.A.A. (1985a): Chitin. Chitin, in EPST 1st ed., 3, 695-705, by Conrad, J.Wiley, New York.

Muzzarelli, R.A.A. (1985b): Proceedings of the third international conference of chitin and chitosan. Plenum Press 1986, New York.

Rha, C.K., Rodrigues-Sanchez, D. and Kienzle-Sterzer, C. (1985): Novel applications of chitosan. Biotechnology of marine polysaccharides, 1985, 283-311. Rep. Mass. Inst. Technol. Sea Grant Program.

Senstad, D. og Almås, K.A. (1986): Anvendelse af chitosan. FTFI arbejdsnotat.

Bilag 1

Flotationsforsøg i fuld skala med Chitosan hos PA:

Kode 3. Dato 3/10

Kl. 10.30 til 13.40

Råvand m <sup>3</sup> /h:	luft 38,2	med 40,4
Disp. vand m <sup>3</sup> /h:	luft 10,5	med 10,7
total	49,7	51,1

Chitosan konc.: 0,967%  
doser.: 1 1/25 sek. = 34,5 ppm

Alginat konc.: 1,0%  
doser.: 1 1/45 sek. = 19,8 ppm

Eddikesyre konc.: 0,987  
doser.: 1 1/25 sek. = 34,5 ppm

Kl. 13.30 til 16.15

Råvand m <sup>3</sup> /h	luft 29,9	med 29,1
Disp. vand m <sup>3</sup> /h	luft 10,5	med 10,7
total	40,4	39,8

Chitosan konc.: 0,500%  
doser.: 1 1/17 sek. = 36,4 ppm

Alginat konc.: 1,0%  
doser.: 1 1/60 sek. = 20,6 ppm

Eddikesyre konc.: 0,500%  
doser.: 1 1/17 sek. = 36,4 ppm

Pause: 12.30 - 12.50

Slamproduktion.

Opsamlet slam i 3.42 time fra kl. 12.30 til kl. 16.15

Produktionstid for mel og olie

kapacitet slampumpe 2,5 m<sup>3</sup>/h  
luft 1 time fra 17.45 til 18.45  
med 3 timer fra 14.25 til 17.30

Melmængde: luft 53 kg  
med 119 kg

Oliemængde: luft 225,0 l  
med 286,5 l

Råvare: Not 86.360 kg 16% fedt  
Norsk 42.840 kg 18% fedt

Filetprodukt u. skind 35.530 kg  
lapper 24.027 kg

Kode 4. Dato 4/10

Kl. 10.05 til 13.05

Råvand m <sup>3</sup> /h:	luft 21,7	med 20,7
Disp. vand	luft 6,0	med 5,1
total	27,	25,8

Chitosan konc.: 0,500%  
 doser.: 1 1/17 sek. = 51,2 ppm

Alginat konc.: 0%  
 doser.: ingen dosering

Eddikesyre.: konc.: 0,500%  
 doser.: 1 1/17 sek. = 51,2 ppm

Kl. 13.05 til 15.05

Råvand m <sup>3</sup> /h	luft 30,3	med 32,0
Disp. vand m <sup>3</sup> /h	luft 7,2	med 7,6
total	37,5	39,6

Chitosan konc.: 0,500%  
 doser.: 1 1/11 sek. = 51,1 ppm

Alginat konc.: 0%  
 doser.: ingen dosering

Eddikesyre konc.: 0,500%  
 doser.: 1 1/11 sek. = 51,1 ppm

Slamproduktion.

Opsamlet slam i 3 timer fra kl. 12.05 - 15.05

Slamproduktionstid for mel og olie  
 kapacitet slampumpe 2,5 m<sup>3</sup>/h

Melmængde: luft 0 kg  
 med 0 kg

Oliemængde: luft 45,0 l  
 med 100,0 l

Råvare: Not 43.600 kg 20% fedt  
 Norske 10.920 kg 22% fedt

Filetprodukt u. skind 23.691 kg



Kode 5. Dato 5/10

Kl. 11.00 til 16.30

Råvand m <sup>3</sup> /h:	luft 39,3	med 39,1
Disp. vand m <sup>3</sup> /h	<u>luft 10,6</u>	<u>med 10,8</u>
total	49,9	49,9

Chitosan konc.: 0,589%  
doser.: 1 1/13 sek = 41,7 ppm  
Tilsat cyklon fra 11.00 til 12.30, skiftet  
12.30 til flotationstank.

Alginat konc.: 0,0%  
doser.: ingen dosering

Eddikesyre konc.: 1,370%  
doser.: 1 1/13 sek. = 97,0 ppm

Pause: 12.30 - 12.45

Slamproduktion.  
Opsamlet slam i 4 1/2 time fra kl. 12.00 til 16.30

Produktionstid for mel og olie  
kapacitet slampumpe 2,5 m<sup>3</sup>/h  
luft 1,5 time fra 18.45 til 20.15  
med 4,0 time fra 14.30 til 18.30

Melmængde: luft 188 kg  
med 260 kg

Oliemængde: luft 278,0 l  
med 284,0 l

Råvare:	Not	45.910 kg	14-16% fedt
	Trawl	17.680 kg	16-18% fedt
	Norsk	96.760 kg	22%fedt

Filetprodukt	u. skind	19.570 kg
	lapper	58.333 kg

Kode 6. Dato 6/10.

Kl. 10.15 til 14.15

Råvand m <sup>3</sup> /h:	luft 40,6	med 42,1
Disp. vand:	<u>luft 10,1</u>	<u>med 10,4</u>
total	50,7	52,5

Chitosan                    konc.:    0,598%  
                              doser.:    1 1/18 sek. = 28,4 ppm  
                              tilsat til flotationsstank indtil 11.45 hvor-  
                              efter tilsat til cyklon

Alginat                    konc.:    0,500%  
                              doser.:    1 1/45 sek. = 9,5 ppm  
                              (+ ekstra 720 l vand/time)

Eddikesyre                konc.:    0,598%  
                              doser.:    1 1/18 sek. = 28,4 ppm

Slamproduktion.  
ingen slam opsamlet.

Råvare	Not	40.490 kg	14-16% fedt
	Trawl	38.120 kg	
	Norsk	126.640 kg	23% fedt

Filetprodukt	u. skind	25.780 kg	
	lapper	31.925 kg	
	hovedkapning	58.515 kg	
	Deli	8.525 kg	

Bilag 2

Resultater for flotationsforsøg i fuld skala med chitosan i uge 40 1989 hos PA

DATO	TS-C	TS-L	OLIE-C	OLIE-L	T N-C	T N-L	T P-C	T P-L	COD-CCOD-L	
KODE	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
3/10-89										
RÅVAND	7910	7910	3740	3740	514	514	65	65	12200	12200
RENT	2790	4600	200	1490	256	271	40	44	2200	5400
RENT KORR	3636	6000	261	1943	334	353	52	57	2867	7043
4/10-89										
RÅVAND	5520	5520	2100	2100	331	331	44	44	7250	7250
RENT VAND	2150	3310	90	900	186	200	29	29	1500	3800
RENT KORR	2670	4167	112	1133	231	252	36	37	1863	4784
5/10-89										
RÅVAND	6670	6670	2870	2870	448	448	62	62	9600	9600
RENT VAND	2420	4150	190	1500	220	280	32	43	1700	5500
RENT KORR	3088	5269	242	1905	281	356	41	55	2170	6983
6/10-89										
RÅVAND	5370	5370	1890	1890	323	323	49	49	7200	7200
RENT VAND	2160	3290	150	860	185	214	32	36	1600	3600
RENT KORR	2730	4108	190	1074	234	267	40	45	2022	4496
Forsk. RÅVAND - RENT KORR										
3/10-89	4274	1910	3479	1797	180	161	13	8	9333	5157
4/10-89	2850	1353	1988	967	100	79	8	7	5387	2466
5/10-89	3582	1401	2628	965	167	92	21	7	7430	2617
6/10-89	2640	1262	1700	816	89	56	9	4	5178	2704
REDUKTION I PROCENT AF RÅVAND										
3/10-89	54	24	93	48	35	31	20	12	77	42
4/10-89	52	25	95	46	30	24	18	17	74	34
5/10-89	54	21	92	34	37	21	34	12	77	27
6/10-89	49	23	90	43	28	17	19	8	72	38

RENT VAND = vandet som ledes til samlebrønd

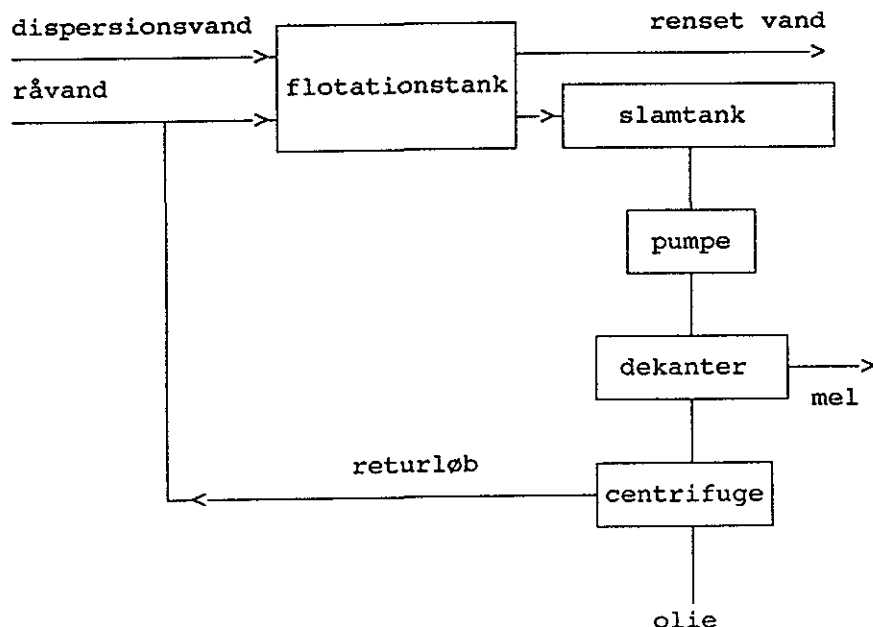
RENT KORR = RENT VAND korrigeret for dispersionsvand

-C = flotation ved tilsætning af chitosan og evt. alginat

-L = flotation kun med luft.

Bilag 3.

Massebalance fuldskalaforståelse med flotation med tilsætning af chitosan og alginat



Råvand:

	"chitosan"	luft
50 minutter med	40,4 m <sup>3</sup> /t	38,2 m <sup>3</sup> /t
155 minutter med	29,1 m <sup>3</sup> /t	29,9 m <sup>3</sup> /t
flowgennemsnit	31,9 m <sup>3</sup> /t	31,9 m <sup>3</sup> /t
tid 205 minutter	3,4 timer	
TS	0,791%	0,791%
Olie	0,374%	0,374%
Protein	0,321%	0,321%

Dispersionsvand:

	"chitosan"	luft
Flow	10,7 kg/t	10,5 kg/t
TS	0%	0%
Olie	0%	0%
Protein	0%	0%

Renset vand:

	"chitosan"	luft
TS	0,279%	0,460%
Olie	0,020%	0,149%
Protein	0,160%	0,169%

Råslam:

	"chitosan"	luft
pumpeid	3 timer	1 timer
pumpekapacitet	2,5 m <sup>3</sup> /t	

Produceret mel:

	"chitosan"	luft
mel	119 kg/3,4t	53 kg/3,4t
TS	27,3%	31,7%
Olie	6,1%	7,3%
Protein	17,9%	22,0%

Produceret olie:

	"chitosan"	luft
Olie	257,4 kg/3,4t	202,5 kg/t
Olie%	100%	100%
Protein	0%	0%

Fiskeriministeriets Forsøgslaboratorium  
Nordsøcentret - Hirtshals

Massebalance ved flotation med chitosan.

Beregnet mængde vand i råslam produceret på 3,4 timer:

$$\left(1 - \frac{(119 \cdot 0,273 + 257,4)}{3 \cdot 2,5 \cdot 1000}\right) \cdot 2,5 \cdot 3 = 7,2 \text{ m}^3/3,4\text{t} = 2,1 \text{ m}^3/\text{t}$$

Tørstofbalance pr. time:

Ind:			
	råvand:	31,9*1000*0,00791	= 252,3 kg/t
	disp.vand:	10,7*1000*0	= <u>0,0 kg/t</u>
			252,3 kg/t
Ud:			
	rent vand:	(31,9+10,7-2,1)*1000*0,00279	= 113,0 kg/t
	mel:	119*0,273/3,4	= 32,5 kg/t
	olie:	257,4*1/3,4	= <u>75,7 kg/t</u>
			221,2 kg/t
		Ind - ud	= 31,1 kg/t

Oliebalance pr. time:

Ind:			
	råvand:	31,9*1000*0,00374	= 119,3 kg/t
	disp.vand:	10,7*1000*0	= <u>0,0 kg/t</u>
			119,3 Kg/t
Ud:			
	rent vand:	(31,9+10,7-2,1)*1000*0,0002	= 8,1 kg/t
	mel:	119*0,061/3,4	= 2,1 kg/t
	olie:	257,4/3,4	= <u>75,7 kg/t</u>
			85,9 kg/t
		Ind - ud	= 33,4 kg/t

Proteinbalance pr. time:

Ind:			
	råvand:	31,9*1000*0,00321	= 102,4 kg/t
	disp.vand:	10,7*1000*0	= <u>0,0 kg/t</u>
			102,4 Kg/t
Ud:			
	rent vand:	(31,9+10,7-2,1)*1000*0,00160	= 64,8 kg/t
	mel:	119*0,179/3,4	= 6,3 kg/t
	olie:		= <u>0,0 kg/t</u>
			71,1 kg/t
		Ind - ud	= 31,3 kg/t

Massebalance ved luftflotation:

$$\left(1 - \frac{(53 \cdot 0,317 + 2202,5)}{1 \cdot 2,5 \cdot 1000}\right) \cdot 2,5 \cdot 1 = 2,3 \text{ m}^3/3,4\text{t} = 0,7 \text{ m}^3/\text{t}$$

Fiskeriministeriets Forsøgslaboratorium  
Nordsøcentret - Hirtshals

Tørstofbalance pr. time:

Ind:			
	råvand: $31,9 \cdot 1000 \cdot 0,00791$	=	252,3 kg/t
	disp.vand: $10,7 \cdot 1000 \cdot 0$	=	<u>0,0 kg/t</u>
			252,3 kg/t
Ud:			
	rent vand: $(31,9 + 10,7 - 0,7) \cdot 1000 \cdot 0,00460$	=	192,7 kg/t
	mel: $53 \cdot 0,317/3,4$	=	4,9 kg/t
	olie: $202,5 \cdot 1/3,4$	=	<u>59,6 kg/t</u>
			257,2 kg/t
	Ind - ud	=	-4,9 kg/t

Oliebalance pr. time:

Ind:			
	råvand: $31,9 \cdot 1000 \cdot 0,00374$	=	119,3 kg/t
	disp.vand: $10,7 \cdot 1000 \cdot 0$	=	<u>0,0 kg/t</u>
			119,3 Kg/t
Ud:			
	rent vand: $(31,9 + 10,7 - 2,1) \cdot 1000 \cdot 0,00149$	=	60,3 kg/t
	mel: $53 \cdot 0,073/3,4$	=	1,1 kg/t
	olie: $202,5/3,4$	=	<u>59,6 kg/t</u>
			121,0 kg/t
	Ind - ud	=	-1,7 kg/t

Proteinbalance pr. time:

Ind:			
	råvand: $31,9 \cdot 1000 \cdot 0,00321$	=	102,4 kg/t
	disp.vand: $10,7 \cdot 1000 \cdot 0$	=	<u>0,0 kg/t</u>
			102,4 Kg/t
Ud:			
	rent vand: $(31,9 + 10,7 - 0,7) \cdot 1000 \cdot 0,00169$	=	70,8 kg/t
	mel: $53 \cdot 0,22/3,4$	=	3,4 kg/t
	olie:	=	<u>0,0 kg/t</u>
			74,2 kg/t
	Ind - ud	=	28,2 kg/t