

Rapport nr. 141

Kosteffektiv fjerning av miljøgifter fra fiskeoljer



Marked

RAPPORTTITTEL

KOSTEFFEKTIV FJERNING AV MILJØGIFTER FRA FISKEOLJER

RAPPORTNUMMER	141	PROSJEKTNUMMER	4628
UTGIVER	RUBIN	DATO	Mars 2008

UTFØRENDE INSTITUSJONER

Due Miljø AS

Postboks 138 Lilleaker
0216 Oslo

Kontaktperson: Eddy G. Torp, eddy.torp@duemiljoe.no

SAMMENDRAG OG KONKLUSJONER

I dette RUBIN-støttede delprosjektet har man lyktes i å demonstrere et konsept for reduksjon av miljøgifter i fiskeoljer ved hjelp av regenererbart hjelpemiddel. Prosessen som er utviklet er gitt navn "SAC- Prosessen" (SAC = Structured Activated Carbon; aktivt karbon som er behandlet slik at ab-/adsorpsjon av miljøgifter økes, samtidig som regenerering ved fjerning av miljøgifter fra aktivt karbon muliggjøres). Den består av 3 trinn;

1. PBT (Persistent Bioaccumulating Toxins) ab-/adsorpsjon fra kontaminert olje inn i SAC i spesialreaktor.
2. Fjerning av PBT fra brukt SAC for gjenbruk av SAC.
3. Destruksjon av PBT fjernet fra SAC.

Metoden er utprøvd i lab-skala og trenger videre optimalisering. Imidlertid er det regenererbare hjelpemiddelet i dag for dyrt til å benyttes i industriell skala ettersom prisen er nesten 10 ganger det for ordinært hjelpemiddel. Prisen for destruksjon av miljøgifter er dessuten vesentlig redusert i de senere år, slik at det ikke vil lønne seg å bruke regenererbart hjelpemiddel. Det er derfor mer lønnsomt å benytte en nyutviklet membranfilterbaserte prosess for å redusere miljøgifter i fiskeoljer til under EU's krav (se nedenfor).

Prosjektet har vært en del av et større prosjekt der DUE MILJØ og SINTEF sammen med andre deltakere har utviklet en ny prosess for å redusere miljøgifter i marine oljer til under EU's krav, samt demonstrert prosessen i bruk i industriell skala. Prosessen er minst 40 % mer kosteffektiv enn dagens metoder som filtrering og destillasjon. Prosessen – som er basert på bruk av ad-/absorpsjonsmiddel kombinert med cross flow membranfiltrering (uten bruk av løsemiddel) – er skånsom slik at oljens kvalitet opprettholdes. Dette innebærer mindre tap av viktige komponenter som antioksidanter, vitaminer og Omega 3 fettsyrer. Samtidig gir den nye prosessen også andre raffineringmuligheter som bl.a. å redusere farge og høyt-smeltende forbindelser. Prosessen - som koster det samme som et moderne filteranlegg – er velegnet i mindre skala (ca. 2 m³/h) – og dermed aktuell for de over 20 oljeraffineringsanlegg som finnes i Norge. Samtidig er metoden modulær, slik at den ut fra investerings- og kosteffekt er like egnet for større anlegg, f.eks. 10 m³/h. Prosessen er patentsøkt.

SLUTTRAPPORT FOR RUBIN DELPROSJEKT 2.46.28 AV HOVEDPROSJEKT: KOSTEFFEKTIV FJERNING AV MILJØGIFTER FRA FISKEOLJER.



DUE MILJØ AS

MILJØPROBLEM = RESSURSER PÅ AVVEIE.

1. SAMMENDRAG

1.1 Hovedprosjekt: DUE MILJØ og SINTEF har sammen med andre deltagere lyktes i å utvikle en ny prosess for å redusere miljøgifter i marine oljer til under EU's krav, samt å demonstrere prosessen i bruk i industriell skala. Prosessen er minst 40 % mer kosteffektiv enn dagens metoder som filtrering og destillasjon. Prosessen – som er basert på bruk av ad-/absorpsjonsmiddel kombinert med cross flow membranfiltrering (uten bruk av løsemiddel) – er dessuten skånsom slik at oljens kvalitet opprettholdes. Dette innebærer mindre tap av viktige komponenter som antioksidanter, vitaminer og Omega 3 fettsyrer. Samtidig gir den nye prosessen også andre raffineringmuligheter som bl.a. å redusere farge og høyt-smeltende forbindelser. Prosessen - som koster det samme som et moderne filteranlegg – er velegnet i mindre skala (ca.2 m³/h) – og dermed aktuell for de over 20 oljeraffineringsanlegg som finnes i Norge. Samtidig er metoden modulær, slik at den ut fra investerings- og kosteffekt er minst like egnet for større anlegg, f.eks.10 m³/h. Prosessen har stor nyhetsverdi og er patentsøkt. I alt er det brukt ca. 6 MNOK i løpet av 3,5 år. Utfordringen er å spre kunnskap om prosessen og innføre i næringen nye, kosteffektive membranlegg som fjerner miljøgifter fra olje.

1.2 Delprosjekt 2.46.28: I dette RUBIN-støttede delprosjektet har man lyktes i å demonstrere et konsept for reduksjon av miljøgifter i fiskeoljer vha. regenererbart hjelpemiddel. Metoden er utprøvet i lab-skala og trenger videre optimalisering. Imidlertid er det regenererbare hjelpemiddelet i dag for dyrt til å benyttes i industriell skala ettersom prisen er nesten 10 ganger det for ordinært hjelpemiddel. Prisen for destruksjon av miljøgifter er dessuten vesentlig redusert i de senere år, slik at det ikke vil lønne seg å bruke regenererbart hjelpemiddel. Det er derfor mest lønnsomt å benytte vår nyutviklede membranfilterbaserte prosess for å redusere miljøgifter i fiskeoljer til under EU's krav.

Prosjektet takker RUBIN for verdifull og nødvendig støtte til delprosjektet.

2. DELPROSJEKT 2.46.28; REDUKSJON AV MILJØGIFTER I FISKEOLJE TIL UNDER EU GRENSER - NY PROSESS MED REGENERERBART HJELPEMIDDEL.

Prosessten som er utviklet er gitt navn ”SAC- Prosessten”. Den består av 3 trinn;

1. PBT* ab-/adsorpsjon fra kontaminert olje inn i SAC** i spesialreaktor
2. Fjerning av PBT fra brukt SAC for gjenbruk av SAC
3. Destruksjon av PBT fjernet fra SAC.

* PBT: Persistent Bioaccumulating Toxins

**SAC; Structured Activated Carbon er aktivt karbon som er behandlet slik at ab-/adsorpsjon av PBT økes, samtidig som regenerering ved fjerning av PBT fra AC muliggjøres.

Fremstilling av SAC er illustrert i **Fig.1 og 2**.

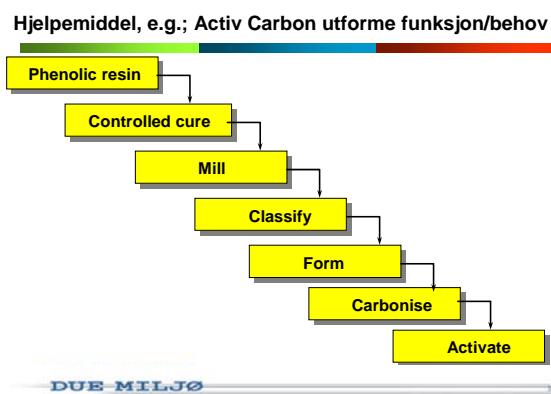


Fig.1. Fremstilling av SAC

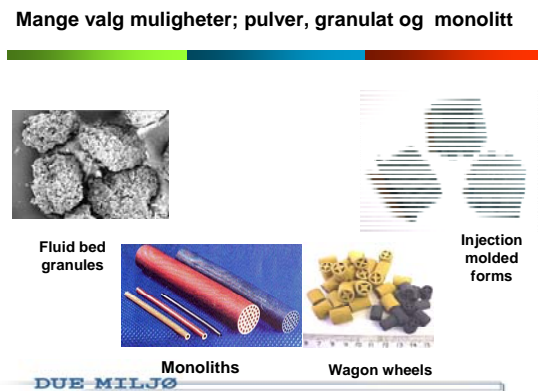


Fig.2. Ulike SAC konfigurasjoner

SAC prosessen er illustrert i **Fig. 3**. (se neste side). Kontaminert olje filtreres gjennom en reaktor med SAC for adsorpsjon av PBT fra oljen. Renset olje går deretter til tank mens SAC (fremdeles i reaktoren) reaktiveres med damp. Kondensatet som inneholder PBT fjernet fra SAC oppkonsentreres og sendes til destruksjon.

Det er gjennomført et mindre antall forsøk. Reaktivering i våre forsøk skjedde av praktiske årsaker ved lavere temperatur enn det som er optimalt. Det er vist at prosessen reduserer innholdet av miljøgifter i oljen og at SAC regenereres med damp i prosessen. Dessverre er de nødvendige hjelpemidler og energikostnadene for høye til at prosessen per i dag er lønnsom. Prosessen er derfor ikke optimalisert mht. reaksjons-/oppholdstid, bruk av parallelle reaktorer, regenereringsparametere mv. Massebalansen i våre SAC- forsøk fremgår av **Fig.4.:**

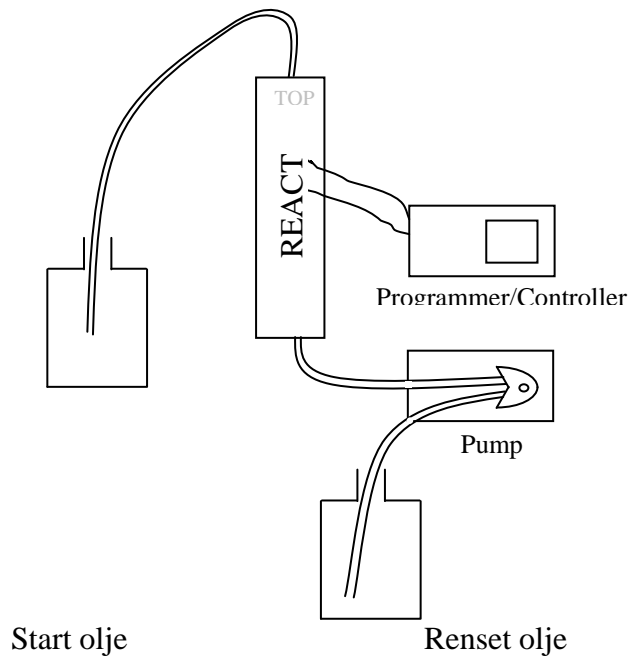


Fig.3.SAC Prinsipp Prosesdiagram

	Vekt (g)	Dioxin (pg/g)	Dioxin (pg)
Start olje	14 000	25	350 000
Renset olje	12 700	6.66	84 582
Regenerert SAC	70	655	45 850
Avløps kondensat			219 568

Fig.4. SAC Proses Massebalanse.

Av **Fig.4.** ser vi at vi har gjenvunnet 91% av oljen. Dioksininnholdet ble redusert fra 25 pg/g til 6,7 pg/g. Dette er nær EU-krav på 2 og 6 pg/g for respektive mat og fôr. Etter rensing av oljen, inneholdt SAC ca. 265 000 pg dioksin. Regenerering reduserte nivået til ca. 46 000 pg, altså er 83% av det ab- eller adsorberte dioksinet fjernet ved regenereringen.

Avløpskondensat ble destruert på vanlig, godkjent måte.

Basert på disse foreløpige resultater kan vi estimere **økonomien for SAC prosessen** og sammenligne med tilsvarende økonomi for den nye kombinasjonen av ab/absorbent og membranfiltrering. Vi legger til grunn at SAC prosessen kan optimaliseres vesentlig mer enn vi har oppnådd i disse innledende forsøkene. Således antar vi at; tapt olje kan bedres fra 9 til 4 %, tapt SAC kan bedres fra 35 til 10% og SAC innblanding kan opprettholdes på 0,5 % av olje. Vi antar videre at energi-/driftskost for SAC metode er noe høyere enn for membran filtrering og at destruksjon av kontaminert damp/SAC koster noe mer enn destruksjon av kontaminert hjelpestoff fra membranfiltreringsprosessen. Etter dette blir estimerte driftskostnader for de to metoder hhv. ca. 1,50 og ca. 0,50 NOK/kg olje;

Driftskostnader (NOK/Kg) METODE:	SAC	MEMBRAN
Tapt olje	0,24	0,1
Tapt SAC/AC	0,90	0,1
Drift; energi, vedl.	0,12	0,1
Destruksjon av restolje/SAC/AC	0,21	0,2
SUM (NOK/kg olje behandlet)	1,50	0,50

Et videre arbeid med forbedring av den fungerende SAC prosessen kan omfatte bl.a.;

*Optimalisering av SAC: valg av materiale, tilvirkning inkl konfigurasjon (granulat, monolitt,...)

* Optimalisering av prosess; reaktor utforming, tilføring av SAC og olje til reaktor, prosess hastigheter, regenerering av SAC inkl. temperaturprofil og evt. lokal destruksjon av kontaminert damp.

3. KOSTEFFEKTIV REDUKSJON AV MILJØGIFTER I FISKEOLJE TIL UNDER EU's GRENSER MED NYUTVIKLET MEMBRANFILTER PROSESS - FracSep.

For å bedre dagens rensemetoder for å fjerne miljøgifter fra fiskeolje var det nødvendig med et bredt sammensatt og internasjonalt lag: membran produsent, bedrift som bearbeider restråstoff fra filéfabrikker til bl.a. oljer, et havforskningsinstitutt som bidro med basiskunnskap/tester, SINTEF som bidro med oppstart dragkraft, prosjektledelse og labskala tester, samt DUE MILJØ som var ansvarlig for kravspesifikasjon, tester og utforming av membran-/prosessanlegg. I delprosjektet med SAC filtrering var også spesialist på strukturert aktiv karbon med.

I prosjektet har vi utviklet og patentsøkt en ny metode for rensing av oljer. Metoden kalles FracSep og baserer seg på bruk av ab-/adsorbenter kombinert med cross-flow membranfiltrering.

Utgangspunktet for prosjektet var nye forskningsresultater som viste tydelig at de positive helsemessige egenskapene til fiskeolje er knyttet til skånsom behandling. Samtidig var målet at den nye prosessen skulle være mer økonomisk og bedre tilpasset den desentraliserte strukturen i norsk fiskeoljeindustri. I et forprosjekt avklarte man idégrunnlaget og undersøkte om konseptet med å benytte membranfiltrering kunne fungere for fjerning av frie fettsyrer, høytsmeltende forbindelser og miljøgifter som PCB og dioksiner.

Etter ett og et halvt års omfattende tverrfaglig, internasjonalt arbeid i dette prosjektet var det klart at fjerning av PCB, dioksiner og visse andre miljøgifter var det mål som mest sannsynlig kunne utvikles til en industriell prosess. Etter betydelig utviklingsaktivitet viste FracSep prosessen seg å være effektiv, fleksibel og økonomisk sammenlignet med dagens prosesser. Den nye prosessen vil være et svært viktig gjennombrudd for oljeraffinering innen norsk fiskerinæring.

Nærværet av PCB, dioksiner og andre miljøgifter i mat og fôr har stått sentralt i mye av de senere årenes kritikk og varslede restriksjoner mot oppdrettsnæringen. Det står naturlig nok også sentralt i et nytt EU-direktiv som trer i kraft 31. desember 2008. En stor andel av fiskeoljen som produseres på verdensbasis må renses før den kan benyttes til mat og fôr, som illustrert i **Fig.5**.

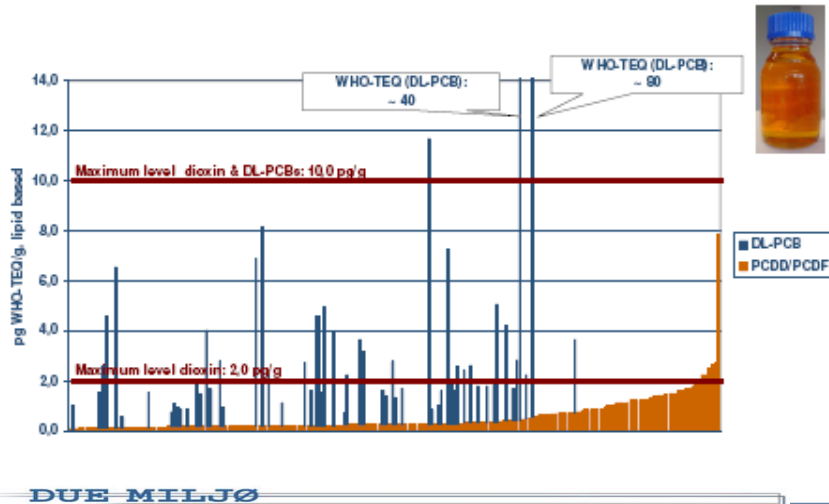


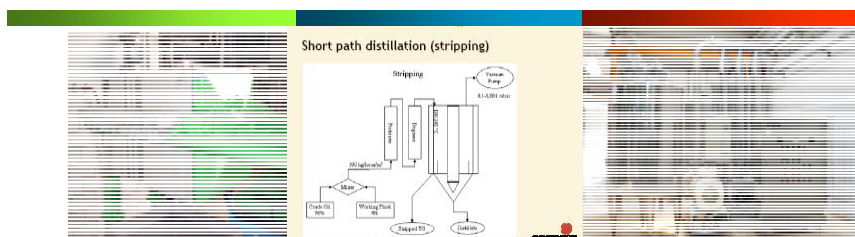
Fig. 5: Innhold av dioksiner og dioksin-liknende PCB i forskjellige fiskeoljer.

Gjennom det utførte prosjektarbeid har vi vist at olje behandlet med den nye FracSep prosessen møter de nye kravene til nivåer av miljøgifter i fiskeoljer. Samtidig oppfylles andre olje kvalitetskrav som å opprettholde fettsyreprofil uten vesentlige tap av vitaminer, antioksidanter og omega-3 fettsyrer. Ved nærmere undersøkelse viste det seg at oljen også var mer stabil enn før membranfiltreringen. Ytterligere utviklingsarbeid har vist at FracSep prosessen kjørt med annet utvalgt hjelpemiddel enn det første valgte i tillegg gir andre verdifulle raffineringseffekter av marine oljer; klarere olje, redusert lukt, redusert nivå av oksidasjonskomponenter og redusert farge.

FracSep metoden er i **Fig. 6** sammenlignet med dagens 2 vanlige metoder for miljøgift-fjerning; molekylær destillasjon og pressfiltrering.

FracSep metoden krever vesentlig mindre investeringer og lavere driftskostnader enn destillasjon. Sammenlignet med pressfiltrering gir den mindre svinn og lavere forbruk av hjelpestoffer, mens investeringskostnaden er omtrent den samme.

FracSep Oljerenseanlegg PCB/Dioxin/PAH (PBT)



METODE	PRESSFILTER	DESTILLASJON	MEMBRAN:
KARAKTERISTIKA:			
Temp. °C	50	160-200	50
Tapt olje; %	5	1-2	1-2
Kvalitet (Docmar)	+	Ok, krevende	+
Fjerner miljøgifter	Delvis	Ja	Ja
Drift:	Søl	EX	Ren
LØNNSOMHET:			
Anlegg tonn/år	5000	32.500	5000
Investering MNOK	3,0	70	4,5
Driftskost NOK/L	1,00	1,12	0,60

DUE MILJØ

Fig.6.:Karakteristika og lønnsomhet for tre metoder å fjerne miljøgifter i olje.

FracSep metoden mer enn møter de nye EU kravene til renhet av olje, se data i **Fig.7.**

DUE MILJØ Oljerensingsanlegg; Mer enn møter EU direktiv om PCB/dioxin

MARINE OIL		PCDD/F	I TEQ PCB	"dioxin like"
		pg TEQ/g		sum pg/g fat
EU LIMITS	FEED fish oil (ng/g fat NB !)	6		24
EU LIMITS	FOOD fish oil (pg/g fat)	2		10
UTREATED (pg/g fat)				
	Salmon oil	6		11
	Fatty fish oil (HAP 2)	12		29
	Crude fish oil (Fishmeal)	8,3		26
	Crude fish oil	6,2		18
	Fatty fish oil (HAP 1)	9,5		23
TREATED (pg/g fat)				
	Vacuum distillation (STRIPPING) Saithe oil	-		29
	Membrane test without X	7,01		25
	Membrane with X 1	1,2		7
	Membrane with X 2	0,25		2,2

DUE MILJØ

Fig.7. Ny membranfilter metode mer enn møter EU's nye krav til miljøgiftfjerning i oljer

4. TILLEGGSFUNKSJONER MED DEN NYE MILJØGIFTFJERNE METODEN;

Andre forbedringer som oppnås med FracSep prosessen ved raffinering av oljer omfatter bl.a.;

- ***Reduksjon** av PBter som PAH (PolyAromatiskeHydrokarboner) og tungmetaller
- ***Reduksjon** av lukt, farge, oksiderende enzymer og høysmeltepunkt komponenter (steariner)
- ***Lav investering i prosess anlegg**
- ***Modulert** utstyr for enkel kapasitetsjustering
- ***Kan kombineres** med andre olje raffineringprosesser; for eksempel Frie Fett Syrer - FFA fjerning med membranfilter som er utviklet av DUE MILJØ sammen med MET, London Kontakt post@duemiljoe.no for beskrivelse av FFA prosessen.

Forsøksvirksomheten er videreført med sikte på å rense spesielt vanskelige oljer hvor vi har valgt ut seloljer. Av **Fig. 8.** ser man at også miljøgifter i selolje reduseres til under EU's krav.

Dioxin og Furaner: ved start: 0,844 pg/g	etter FracSep: 0.206 pg/g (krav < 2pg/gr)
PCB: ved start: 6.51 pg/g	etter FracSep: 2.45 pg/g (krav <6 pg/g)

Fig. 8 Reduksjon av miljøgifter i selolje.

Videre har vi søkt å utnytte den nye membranprosess i raffinering av marine oljer med andre hjelpemidler, for eksempel blekejord (BC). Noen testresultater for BC og olje – se **Fig. 9.-** og reduksjon av peroksid tall - se **Fig. 10.**



Fig. 9. Effektiv bleking av oljer med økende konsentrasjon av Blekejord

	PEROXYDE VALUE meq / Kg active O2
--	--

TREATMENT	Control	Romtemp. X% BC	Romtemp. Y% BC	Romtemp.+ Z% BC	Romtemp.+ Q% BC
SKATE OIL	7.85	9.91	3.66	/	/
SALMON OIL	4.90	/	/	2.65	1.44

Fig. 10 Reduksjon av peroksidverdier i oljer etter bruk av Blekejord

FracSep membranfiltrerings prosessen for raffinering av marine oljer med vekt på fjerning av miljøgifter til under EU's krav er sammenfattet i **Fig.11**.

FracSep Raffinering av Oljer - Fordeler;

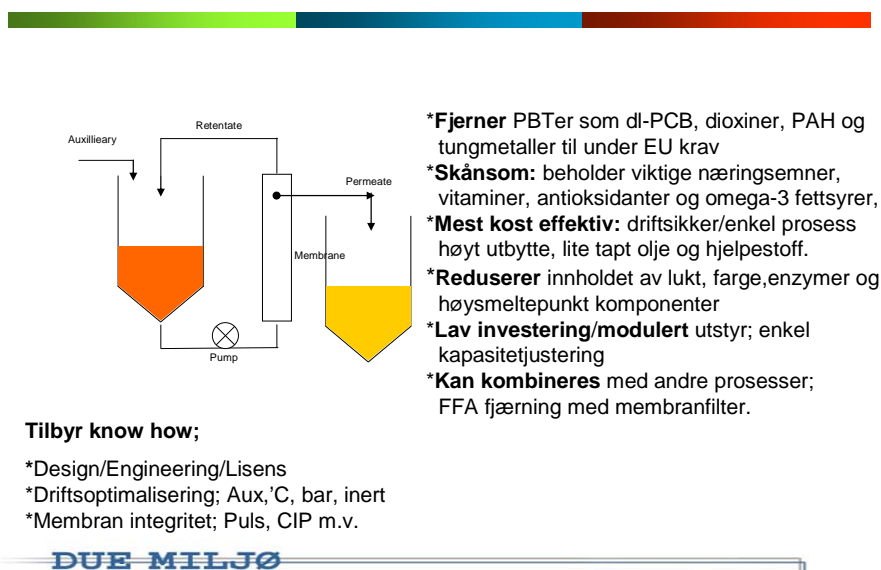


Fig.11. Fjerning av miljøgifter (PBT) fra oljer vha membranfiltrering

5. VIDERE ARBEID:

Den nye membranfiltreringsprosessen er patentsøkt i Norge i 2006. Ihht Patentstyret synes patent å kunne oppnås. Derfor er patent også søkt i PCT land og andre utvalgte land.

Metodens effekter er dokumentert og delvis presentert i tidskrift og på fagkonferanser. Ytterligere dokumentasjon for å gjøre metoden bedre forstått og spredning av slik dokumentasjon gjenstår. Dette vil gjennomføres når patentsøknaden offentliggjøres.

Arbeidet med oppskalering for å vise at nyskapingen er økonomisk i praktisk produksjon over lengre tid pågår. Det første anlegget i industriell skala er satt i drift i Frankrike. Vi arbeider for at slike anlegg også kommer i bruk i Norge. I den sammenheng har vi søkt offentlig støtte i samarbeid med en kundebedrift som ønsker å ta FracSep prosessen i bruk for rensing av svært forurensede fiskeoljer fra våre nærområder.

I første omgang søker vi å få den kosteffektive FracSep prosessen anerkjent og innført i næringen i Norge, hvor desentralisert fjerning av miljøgifter samtidig som oljens kvalitet minst opprettholdes vil være til beste både for produsentene og forbrukerne. Innføring i Norge vil deretter fungere som grunnlag for videre markedsføring.

6. PROSJEKT ØKONOMI:


Hovedprosjektet med å utvikle en kosteffektiv metode for desentralisert fjerning av miljøgifter fra fiskeoljer har tatt lengre tid og kostet mer enn opprinnelig budsjettert. Imidlertid har prosjektets formål underveis blitt utvidet til også å omfatte utnyttelse av andre ab-/absorbenter enn opprinnelig planlagt. I alt er medgått 3,5 år og en samlet kostnad på ca 6 MNOK. I tillegg er påløpt kostnader hos prosjektpartnere som ikke er bokført i prosjektet.

Det er medgått ca NOK 260.000,- for det RUBIN-støttede delprosjektet med å utvikle regenererbart ab-/absorbent prosess for kosteffektiv fjerning av miljøgifter fra fiskeoljer. Prosjektet er avsluttet i desember 2007.

7. ETTERORD.

DUE MILJØ leverer membranlegg for lønnsom raffinering av marine proteiner/peptider og oljer se illustrasjon under. Kontakt gjerne post@duemiljoe.no for ytterligere informasjon.

DUE MILJØ Nye Membranlegg for Separasjon av Marine Ingredienser: Proteiner og Oljer

MARINE RÅ MATERIALER	MEMBRAN ANLEGG	INTERNASJONAL MARKEDER
		
PROTEINER/HYDROLYSATER	FPI/ Peptider	
NATURLIGE / MARINE OLJER	FJERNE : PBT og FFA	

DUE MILJØ  imagination at work — NORCAPE BIOTECHNOLOGY

DUEMILJØSLUTTRAPPORTRUBINPBT12074