

Dansk Procesteknologi

Dansk Procesteknologi I/S

***RAPPORT TIL
KARTOFFELAFGIFTSFONDEN***

***KALIUM I FRUGTSAFT - OVERSIGT -
LØSNINGSMETODER
M.V.***

Februar 2003

Koldsmindevej 21, 9240 Nibe

Telefon 98352442-Telefax 98352477

<u>INDHOLDSFORTEGNELSE</u>	SIDE
1 INDLEDNING	3
2 BAGGRUND FOR PROJEKTET	5
3 FORMÅL MED PROJEKTET	6
4 PRAKTISK PROBLEMSTILLING FOR KARTOFFELMELFABRIKKERNE	7
5 PROJEKTRESULTATER	9
5.2 STATUS OVER SORTSARBEJDE, MARKFORSØG M.V.	14
5.3 STATUS OVER ANVENDELSE AF FRUGTSAFT PÅ MARKJORDER	15
5.4 UNDERSØGELSE AF TEKNISKE MULIGHEDER FOR REDUKTION/UDVINDING M.V. AF KALIUM I FRUGTSAFT	15
5.4.1 ANVENDELSE AF MEMBRANFILTRERING	16
5.4.2 ANVENDELSE AF FÆLDNINGS- OG SEPARATIONSMETODER PROTEINKOAGULATION/DENATURERET PROTEIN	24
5.4.3 ANVENDELSE AF INDDAMPNING	27
5.4.4 KOMBINERET UDFÆLDNING AF KALIUM	30
5.5 UNDERSØGELSER AF MULIGHEDER FOR ANVENDELSE AF KALIUMPRODUKTER	35
6 ØKONOMIVURDERINGER	37
7 KOORDINERING, INDSAMLING AF NY VIDEN	40
8 SAMMENFATNING OG KONKLUSION	41

**BILAG : OVERSIGT FOR KALIUMTAL I KAMPAGNEN
 2001/2002 FRA FORSØGSMARKEN**

1. INDLEDNING

Denne rapport er udarbejdet for Kartoffelafgiftsfonden, Grindstedvej 55, 7184 Vandel.

Formålet med projektet er at udarbejde en oversigt over mulige løsningsmetoder for reduktion/fjernelse/opkoncentrering af kalium i frugtsaft fra kartoffelmelfabrikkerne og vurdere kartoffelsorter og kaliumoptag mv. Udfra resultater fra projektarbejdet er det forventningen, at f.eks. kartoffelmelfabrikkerne vil kunne udarbejde forslag til løsningsmetoder, strategier mv. for den fremtidig behandling/håndtering af kalium i frugtsaften.

Undersøgelsen er primært baseret på undersøgelser af litteratur på området bl.a. omfattende reduktion og koncentration af kalium i frugtsaft og ved kontakter til forskningsinstitutioner og kartoffelmelfabrikker mv. Der har endvidere været foretaget kontakter til leverandører af muligt teknisk udstyr for håndtering af kalium. Desuden er undersøgt kaliumindholdet i forskellige kartoffelsorter i forhold til kaliumoptag og udviklingen vedr. kaliumudledningen på landbrugsjord.

Projektarbejdet er baseret på følgende overordnede faser :

Undersøgelse af krav til udbringning.

Litteraturstudier af mulige tekniske metoder.

Undersøgelse af kaliumoptag i forskellige sorter.

Kontakter til kartoffelmelindustrien.

Kontakter til forskningsinstitutioner.

Udvælgelse og beskrivelse af tekniske muligheder.

Forslag til opsamling, koordinering af ny viden.

Sammenfatning og konklusion.

Som det fremgår af det ovenstående, har projektet primært taget udgangspunkt i litteraturstudier for kortlægning af nuværende og forventede krav til kaliumudbringningen og undersøgelse af tekniske muligheder for reduktion, fjernelse eller opkoncentrering af kalium på en form, således at det vil være muligt at håndtere kaliumudbringningen på en hensigtsmæssig måde i de kommende år.

Principper beskrevet i rapporten vil endvidere kunne anvendes af industrier med tilsvarende udbringningsbehov.

Projektperioden for projektet er gennemført i perioden fra 1. januar 2002 til 31. december 2002.

Undersøgelserne er gennemført af Dansk Procesteknologi I/S,
Koldsmindevej 21, Nibe.

2. BAGGRUND FOR PROJEKTET

I dag anvendes frugtsaft som gødning ud fra primært indholdet af kvælstof. Dette gennemføres ud fra fastlagte regler herom i Slambekendtgørelsen (jfr. Miljøministeriets bekendtgørelse nr. 49 af 20.01.2000).

Med nye regler fra nationale miljømyndigheder og fra EU vedr. anvendelse af bl.a. kartoffelfrugtsaft som gødning, må det forventes, at der i fremtiden endvidere vil blive stillet krav til anvendelsen ud fra indholdet af kalium og øvrige næringssalte afhængig af afgrødevalg mv. Dette kan i praksis betyde, at der vil blive behov for betydeligt større arealer end i dag, begrundet i at fokuseringen primært rettes mod kalium og ikke mindst til forholdet mellem kalium og kvælstof i frugtsaft, da der tidligere primært er blevet anvendt frugtsaft ud fra indholdet af kvælstof og ikke så meget ud fra indholdet af kalium og andre næringssalte.

Behovet for yderligere arealer til kartoffelmelfabrikkerne vurderes overslagsmæssigt til ca. 50 - 100%. I praksis vil dette betyde væsentlige nyinvesteringer i yderligere rørledninger, pumpestationer, udbringningsmaskiner mv. og dermed øgede driftsudgifter.

For nogle fabrikker kan de nye regler måske vise sig at blive et meget stort problem med fremskaffelse af yderligere landbrugsarealer til udbringning af frugtsaft, og de vil derfor være tvunget til alternative løsningsforslag for håndtering af kartoffelfrugtsaften.

Det kan oplyses at tendensen i andre stivelseproducerende lande som f.eks. Tyskland og Holland går mod en total løsning af frugtsaftsproblematikken, der bl.a. kan omfatte etablering af proteinfabrik for udfældning af værdifulde kartoffelproteiner og efterfølgende gennemførelse af inddampning af frugtsaften til et koncentrat med højt tørstof, så det er lagerstabilt og med genbrug af kondensatet (rent vand) fra inddampningen i stivelseprocessen. Med et sådant tiltag kan frugtsaftkoncentratet med kalium i opbevares i en meget lang periode og transporteres over store afstande på koncentreret form og udbringes som gødning på landbrugsjord, hvor der er behov for det.

3. FORMÅL MED PROJEKTET

Formålet med nævnte projekt har været at udarbejde en oversigt over mulige løsningsmetoder for håndtering af kalium i frugtsaft eller at kunne pege på en bedre udnyttelse af frugtsaften. Dette udfra såvel tekniske som sortsmæssige betragtninger. Udfra resultater fra projektarbejdet er det forventningen, at kartoffelmelfabrikerne og lignende industrier vil kunne udarbejde nye bedre planer for den fremtidig behandling/håndtering af frugtsaft, herunder kalium.

Det er endvidere forventningen, at de undersøgte teknikker vil kunne anvendes af andre tilsvarende industrier, som arbejder med forarbejdning af kartofler, og som har tilsvarende problemer.

4. PRAKTISK PROBLEMSTILLING FOR KARTOFFELMELFABRIKKERNE

Ved produktion af kartoffelmel/-stivelse frembringes kartoffelfrugtsaft, som bl.a. består af saft/juice i kartoflerne. Frugtsaften indeholder bl.a. protein, aminosyrer, kulhydrater og salte. En stor del af næringssaltene består af vandopløseligt kalium. Typisk vil frugtsaften indeholde op til ca. 6 kg kalium pr. m³ frugtsaft og op til ca. 4 kg kvælstof pr. m³.

Ved udbringning af rå og ubehandlet frugtsaft til landbrugsarealer som gødning vil forholdet mellem kalium og kvælstof typisk ligge på ca. 1,5. Hvis der udvindes protein (som på kartoffelmelfabrikkerne i Brande og i Langholt) vil kvælstofniveauet blive reduceret og forholdet mellem kalium og kvælstof vil blive øget til ca. 2 - 3. De beskrevne forholdstal mellem kalium og kvælstof betyder bl.a., at der ved anvendelse af frugtsaft som gødning vil blive behov for efterdosering med kvælstof på markjorder. For imødekommelse af skærpede regler fra miljømyndighederne og EU har der på fabrikkerne været drøftet mulige løsningsmetoder for imødekommelse af problemet.

I det efterfølgende er kort skitseret problemstillingen og mulige principielle løsningsmetoder:

1. *Reduktion af kalium i frugtsaft og indvinding af kalium.*
2. *Udvinding af protein og efterfølgende inddampning af frugtsaft til et gødningsberiget koncentrat med et højt indhold af kalium*
3. *Vurdering af kartoffelsorter i forhold til kaliumoptag.*

I det efterfølgende er de omtalte løsningsmetoder beskrevet for en uddybende forståelse af problematikken:

1. *Reduktion af kalium i frugtsaft og indvinding af kalium:*

Formålet med reduktion af kalium i frugtsaft er primært at kunne opnå et bedre forhold mellem kalium og kvælstof, således at de eksisterende arealer, som fabrikkerne har til rådighed er tilstrækkelig for udbringningen. For at kunne imødekomme forventede krav som tidligere omtalt må det forventes, at indholdet af kalium skal reduceres i gennemsnit med ca. 50%. Ved anvendelse af forskellige tekniske metoder er der forventninger til at kaliumindholdet i frugtsaften kan reduceres fra ca. 66% op til ca. 90%. Af tekniske metoder tænkes bl.a. på membranteknologi, fældningsteknologi,

ionbytning mv., som alle er tekniske metoder på rimelig højt teknisk niveau.

Det er vurderingen, at der ikke findes lavteknologiske løsningsmetoder, som kan imødekomme krav om kaliumreduktion eller - fjernelse.

2. Udvinning af protein og efterfølgende inddampning af frugtsaft til koncentrat og evt. efterfølgende tørring:

Under forudsætning af, at der på fabrikken er etableret fabriksanlæg for indvinding af protein, er det vurderingen, at det er muligt at inddampe frugtsaft/frugtvand til et tørstofindhold på ca. 55-60 %. Koncentratet fra inddampningen kan opsamles i lagertanke for senere udbringning og anvendelse. Formålet med anvendelse af denne teknik er at kunne bringe kalium på en form, således at det vil kunne bruges til gødningsformål eller til anden anvendelse som f.eks. til tilskud til dyrefoder ved lav dosering p.g.a. askeindholdet eller for udvinning af kalium mv.

3. Vurdering af forskellige kartoffelsorters kalium-optag i forhold til doseringen:

Det er velkendt, at kartofler kan/vil luksusoptage kalium i vækstperioden, hvis der er store mængder kalium tilstede i jorden.

Denne luksusoptagelse har som regel en vis indflydelse på stivelsesprocenten i knoldene ved høst. Luksusoptagelse ses ved voldsomme overdoseringer med kalium (f.eks. > 250 kg/ha).

Men selv uden overdoseringer er det velkendt, at kartofler kan optage større mængder, end der er tildelt ved gødskningen i foråret.

Det kan derfor være interessant at undersøge, hvordan dette optag er i praksis, og om denne proces kan anvendes i forhold til kaliumproblematikken.

Som det fremgår af foranstående, er der flere praktiske indfaldsvinkler for løsning af problemstillingen. Ens for alle løsningsmetoder er dog, at de alle vil kræve væsentlige ændringer i den måde, som man i dag håndterer kartoffelfrugtsaften på eller i den anvendte strategi vedr. sortsanvendelse gødskning mv.

I det efterfølgende afsnit er beskrevet vurderinger og resultater, som er opnået ved en mere detaljeret undersøgelse af mulighederne.

5. PROJEKTETRESULTATER

Ved gennemførelse af projektet for Kartoffelafgiftsfonden er anvendt følgende arbejdsdisposition. Det skal dog bemærkes, at den primære vægt i projektet er blevet lagt på de tekniske udredninger.

Status over regler/muligheder vedr. udbringning af frugtsaft.

Status over sortsarbejde, markforsøg mv.

Status over anvendelse af frugtsaft på markjorder.

Undersøgelse af tekniske muligheder for reduktion/udvinding mv. af kalium i frugtsaft

Undersøgelse af muligheder for anvendelse af kaliumprodukter.

I de efterfølgende afsnit er de enkelte delopgaver beskrevet.

5.1 STATUS OVER REGLER/MULIGHEDER VEDR. UDBRINGNING AF FRUGTSAFT

Formålet med denne opgave har været at indsamle og beskrive eksisterende regler på området og udfra disse regler at beskrive muligheder for fabrikkerne for udbringning af kalium på markjorder. I denne opgave er endvidere blevet indsamlet oplysninger vedr. regler for andre lande i EU, hvor der gennemføres en produktion af kartoffelmel, således at regler for de forskellige lande kan sammenholdes og vurderes .

I det efterfølgende er beskrevet de regler, der i dag anvendes i Danmark for udbringning af frugtsaft, herunder på landbrugsjord.

Kartoffelfrugtsaft, der efter Slambekendtgørelsen, *Miljøministeriets bekendtgørelse nr. 49 af 20.januar 2000*, tilføres landbrugsjord, skal anvendes til gødningsformål og indgå i gødningsplan og gødningsregnskab. Forbrug af kvælstof til gødningsformål, herunder fra kartoffelfrugtsaft, skal for den enkelte landmand indregnes i en planperiode, der går fra 1.august til 31.juli året efter.

Dyrkes afgrøder, der skal tilføres kvælstof efter 31.juli men inden 30.september, og som skal høstes eller afgræsses inden 31.december, forlænges planperioden frem til 30.september.

Andelen af kvælstof i kartoffelrugtsaft, der skal indgå i gødningsplan og – regnskab, er 50 %, og der skal ikke ske fradrag i næste planperiode for eftervirkning.

Konkret kan henvises til følgende krav,

at den samlede tilførsel af næringsstoffer fra kartoffelrugtsaft og

husdyrgødning ikke må overstige 170 kg totalkvælstof og 30 kg totalfosfor pr. ha pr. år (fosfordoseringen kan beregnes som et gennemsnit over 3 år),

at der med kartoffelrugtsaft ikke må tilføres jorden mere end 7 tons tørstof pr. år (beregnet som et gennemsnit over 10 år),

at der i perioden fra høst (dog senest 1.september) til 1.oktober maksimalt må tilføres 50 kg totalkvælstof pr. ha med kartoffelrugtsaft og kun på etablerede overvintrende græsarealer eller arealer, hvor der den følgende vinter skal være vinterraps.

Det fremgår således af det ovenstående, at kalium ikke direkte er nævnt med maksimale mængder pr. ha i bekendtgørelsen – i praksis er dette dog ikke tilfældet, da doseringen af rugtsaft iht. Slambekendtgørelsen forudsætter, at der ikke tilføres landbrugsafgrøderne mere nærings salt, end der er nødvendigt for den pågældende afgrøde.

Arealerne til efterårsudbringning af kartoffelrugtsaft skal endvidere være tilgængelig for modtagelse af rugtsaft ved kampagnestart ca. den 20.august.

Levering af kartoffelrugtsaft sker efter en af fabrikken udarbejdet plan på de arealer og med de mængder, som er aftalt med den enkelte rugtsaftsmotager.

Vedr. deklaration af rugtsaft overfor brugerne bliver f.eks. oplyst, at rugtsaft er et restprodukt fra kartoffelstivelses- og kartoffelproteinproduktionen og udgør kartofflens naturlige indhold af saft opblandet med rent vand fra raffineringen af kartoffelstivelsen.

Kartoffelrugtsaft er således et naturprodukt uden indhold af miljøfremmede stoffer.

Kartoffelrugtsaft indeholder foruden vand en lang række stoffer, herunder vigtige næringsalte (kvælstof, fosfor, kalium og magnesium), som gør kartoffelrugtvandet meget velegnet som et gødningsprodukt.

Til brug for den omtrentlige gødningsplanlægning i forbindelse med anvendelse af kartoffelfrugtvand i perioden fra kampagnestart ca. 20. august til 1. oktober kan som eksempel fra en af kartoffelmelfabrikkerne (Andels-Kartoffelmelsfabrikken MIDTJYLLAND i Brande, der udvinder proteinerne fra kartoffelfrugtsaften) vises følgende:

- Tørstof : 19.700 mg/l - 19,70 kg/m³
- Totalkvælstof : 1.085 mg/l - 1,09 kg/m³
- Totalfosfor : 266 mg/l - 0,27 kg/m³
- Kalium : 3.310 mg/l - 3,31 kg/m³
- Magnesium : 171 mg/l - 0,17 kg/m³
- Svovl : 246 mg/l - 0,25 kg/m³

Ovenstående kan f.eks. endvidere udtrykkes på følgende måde:

I en kubikmeter kartoffelfrugtvand er der typisk ca. 19,70 kg tørstof, der består af

- ca. 1,09 kg kvælstof (N),
- ca. 0,27 kg fosfor (P),
- ca. 3,31 kg kalium (K),
- ca. 0,17 kg magnesium (Mg), og
- ca. 0,25 kg svovl

Af denne opgørelse fremgår det f.eks. at forholdet mellem N og K er ca. 1:3 som for landmanden vil betyde en ekstra dosering af kvælstof.

Resten af tørstoffet er en blanding af forskellige organiske stoffer (kulhydrater, proteiner, fedt m.v.).

Set ud fra et planteernærings synspunkt er den gunstigste periode for tilførsel af frugtsaft som gødning forårsperioden og sommerperioden.

Det kan endvidere oplyses, at fabrikkerne foretager diverse indberetninger til amter og kommuner iht. Slambekendtgørelsen.

På EU-plan er kvælstofdebatten og dermed også kaliumproblemstillingen for kartoffelmelfabrikkerne lige så interessant og mangesidet, som den er her i Danmark. Her kan henvises til det såkaldte EU-nitratdirektiv (EU-direktiv 91/676/EØF). Det overordnede mål med direktivet er at reducere og forebygge forurening af fællesskabets vandressourcer med kvælstofforbindelser. Direktivet kaldes nitratdirektivet, men omhandler alle

kvælstofforbindelser med relation til vandressourcer. Intentionen med direktivet har ikke været at gennemføre landbrugspolitik, som man kunne tro, hvis man har fulgt med i debatten i Danmark, men derimod miljøpolitik og specielt drikkevandspolitik.

Direktivet har tre hovedområder. For det første skal alle medlemslande identificere nitratfølsomme zoner samt opstille overvågningsprogrammer for disse. For det andet skal der udarbejdes frivillige programmer for godt landmandsskab, som skal søges udbredt til alle landmænd. Endelig skal der opstilles regler for håndtering af gødning og især husdyrgødning, der er obligatoriske i de udpegede nitratfølsomme zoner. Det springende punkt i denne del af direktivet er, at man med reglerne skal sikre, at der fra 1999 ikke udbringes mere end 210 kg kvælstof pr.ha i form af husdyrgødning, og at denne grænse i år 2003 reduceres til 170 kg kvælstof pr.ha.

Betydningen af direktivet er i væsentligt omfang afhængig af, hvordan man tolker og indfører dets regler, og i hvilken takt det bliver gennemført. Ser man på hele EU, er det kun Irland, Italien og Portugal, der endnu ikke har begyndt gennemførelsen, ellers er der tiltag i gang i de resterende 12 EU-lande.

Foruden tidshorizonten for at indføre og tolke direktivets akter, vil betydningen af direktivet, ligesom andre lovgivningsmæssige tiltag være stærkt afhængig af, hvem og hvor mange der bliver påvirket af det.

I Danmark har man valgt at udpege hele landet som nitratfølsomt område.

Sammenligner vi os med andre nationer i EU, er der tale om et broget billede. Tyskland, Holland, Østrig og Luxemburg har også valgt at pege hele landet ud som én nitratfølsom zone. I modsætning hertil har andre lande valgt en mere selektiv tilgang, fx har England udpeget under 5% af landbrugsarealet, i Belgien er få arealer i delstaten Wallonien udpeget, og man kan forvente, at hele Flandern vil blive udpeget. De resterende lande har enten endnu ikke udpeget følsomme områder, eller også er der tale om et meget begrænset areal.

Udfra det ovenstående ses det, at forudsætningerne er de samme, hvis man sammenligner Danmark med andre stivelseproducerende lande som f.eks. Tyskland og Holland undtaget Frankrig.

De frivillige programmer for godt landmandsskab og for begrænsninger med hensyn til udbringning af husdyrgødning er i Danmark gennemført via gældende love og bekendtgørelser, som miljøregulerer landbruget. Det er dog således, at reglerne i fornødent omfang vil blive tilpasset de successivt skærpede krav til den tilladte mængde kvælstof, som kan tilføres landbruget i form af husdyrgødning. Ser vi generelt på EU, er det de samme lande, som endnu ikke har udpeget følsomme zoner, der også mangler at udarbejde programmer for godt landmandsskab - både frivillige og obligatoriske. Der er tale om Belgien, Spanien, Irland, Italien og Portugal.

Betragter vi det måske vigtigste og mest diskuterede krav i direktivet: Reglen vedrørende maksimal udbringning af husdyrgødning, er det heller ikke ligetil at drage sammenligninger landene imellem. Det er klart, at der lægges et andet pres på landbrugssektoren i lande, hvor hele landbrugsarealer er udpeget som nitratfølsomt end i lande, hvor det kun er et begrænset areal, der er identificeret.

I direktivet er der også mulighed for at tillade andre udbringningsnormer end de 170 kg kvælstof pr.ha, blot disse er begrundet ud fra objektive kriterier. Sådanne kriterier kan for eksempel være, at der kan differentieres mellem afgrøder, hvis fx græs og majs kan optage mere kvælstof end almindelige kornafgrøder, kan der tillades en større mængde på arealer med disse afgrøder. De fleste lande anvender denne mulighed, hvilket gør det endnu vanskeligere at sammenligne direktivets grad af gennemførelse og effektivitet.

Sammenfattende kan det oplyses, at direktivet skal være gældende for alle lande fra år 2003 og der må maksimalt anvendes 170 kg kvælstof pr.ha i form af husdyrgødning. Sådanne forskelle vil tydeligvis skabe forvriddninger imellem produktionsforholdene i de forskellige EU-lande også vedr. produktionen af kartoffelstivelse.

Udover nævnte direktiv er der endvidere nye harmonikrav fra EU, som skal sikre, at miljøet og især grundvandet ikke forurenes med nitrat. Derfor har Danmark indført regler om maksimal tilførsel af husdyrgødning på 140 kg N/ha for husdyrbrug. For kvæg er maksimum grænsen dog 170 kg N/ha.

Det er vurderingen, at det omtalte direktiv og harmonireglerne automatisk vil skærpe mulighederne for udbringning af kalium til landbrugsjord; idet reglerne vurderes at få afsmittende virkning på Slambekendtgørelsens krav til udbringning af frugtsaft til landbrugsjord og mere specifikke krav fra landmændene vedr. sammensætningen af tilførte næringssalte.

Udviklingen viser således behovet for en samlet løsning for håndtering af kaliumproblematikken og for den sags skyld også andre næringssalte, der er indeholdt i frugtsaft, som kvælstof og fosfor.

5.2 STATUS OVER SORTSARBEJDE, MARKFORSØG MV.

Formålet med denne opgave er i samarbejde med KMC at fortage en vurdering af f.eks., hvilken indflydelse kalium har ved udbringning på forskellige landbrugsafgrøder med hovedvægten lagt på stivelsekartofler. I denne opgave er udtaget prøver af kartofler for bestemte doseringer af kalium for at se indvirkningen på kaliumoptaget. Dette er bl.a. begrundet i, at det er kendt at stivelsekartofler kan gennemføre en luksusoptagelse af kalium, og at dette muligvis kan have en negativ indflydelse på stivelseindholdet. Formålet med opgaven har været at indhente viden, således at der kan gennemføres vurderinger for en optimal dosering af kalium evt. supplerende doseringer af andre næringssalte således at indvirkningen bliver minimal.

På bilag 1 ses et skema over undersøgelse af udvalgte sorters stivelseskvalitet og optag af kalium.

Med udgangspunkt i de gennemførte undersøgelser er det konklusionen, at optagningen af kalium er afhængig af sort/år.

Det er bl.a. konstateret på nogle af fabrikkerne, at mængden af kalium har været stigende de sidste 3 år i frugtsaften, også uden at stivelsesindholdet er faldet. Dette kan tilskrives bedre sorter, højere udbytte mv.

Da nogle sorter er langt mere nøjsomme end andre, har det været vanskeligt at finde et nøjagtigt billede, der beskriver virkeligheden. Dette vil kræve mere detaljerede gødskningsforsøg med kalium, som ligger uden for

dette projekt.

5.3 STATUS OVER ANVENDELSE AF FRUGTSAFT PÅ MARKJORDER.

Formålet med denne opgave har været at gennemføre en status ud fra de forgående delopgaver ved udarbejdelse af strategier for dosering af kalium.

Status i Danmark vedr. udbringning af frugtsaft ud fra foregående opgaver kan beskrives som følger :

Det er vurderingen, at udbringning af frugtsaft i Danmark de kommende vil blive væsentlig skærpet p.g.a. stigende krav fra myndighederne for at kunne efterleve diverse direktiver, lovgivninger og harmonibestemmelser. Det er vurderingen, at et kvælstofkrav på max. 140 kg /ha vil stille store krav til udbringningen. Desuden er det vurderingen, at udledningen af fosfor de kommende år vil stige i frugtsaften p.g.a. anvendelse af andre sorter, som ikke stiller de samme krav til fosfor. Dette er bl.a. konstateret de senere år. Desuden ses det allerede, at kaliumudbringningen udgør et stadig stigende problem, da forholdet mellem kalium og kvælstof gør, at det bliver kalium, der bliver den begrænsende faktor i forhold til gødningsanvendelsen. Desuden må det forventes, at myndighederne vil rette fokus på kalium samtidig med den stigende fokusering på vandressourcerne og afledte krav, heraf generelt i EU.

Det er derfor vurderingen, at udbringningen af kalium vil blive klemmt voldsomt de kommende år ud fra ovennævnte betragtninger, og at der derfor vil opstå et stort behov for en samlet løsning for bl.a. kaliumudbringningen fra kartoffelmelfabrikkerne og tilsvarende industrier.

5.4 UNDERSØGELSE AF TEKNISKE MULIGHEDER FOR REDUKTION/UDVINDING MV. AF KALIUM I FRUGTSAFT.

Formålet med denne opgaven har været at gennemføre en status ud fra de forgående delopgaver ved udarbejdelse af strategier for dosering af kalium. Udarbejdelsen af strategier vil tage udgangspunkt i nuværende og forventede regler vedr. kaliumdosering og erfaringer fra denne opgave. Ud fra denne status kan det efterfølgende vurderes, hvilke tiltag der skal gennemføres på de enkelte fabrikker for at imødekomme nuværende og forventede regler.

Som udgangspunkt for undersøgelsen er set på mulige fysiske og kemiske metoder for reduktion/koncentration af kalium i frugtsaft. Som udgangspunkt for denne undersøgelse er anlagt følgende overordnede betragtning vedr. muligt valg af tekniske metoder:

Separering (reduktion og fjernelse) af kalium i frugtsaft:

<i>Membranfiltrering:</i>	<i>Nanofiltrering(NF)</i>
	<i>Ultrafiltrering(UF)</i>
	<i>Mikrofiltrering(MF)</i>
<i>Udfældning:</i>	<i>Flotation</i>
	<i>Flokkulering</i>

Opkoncentrering af kalium i frugtsaft:

<i>Membranfiltrering:</i>	<i>Omvendt osmose(RO)</i>
<i>Inddampning:</i>	<i>Fald strøm</i>

Det kan oplyses, at fordi der er anvendt en forkortelse af omvendt-osmose som RO, er ud fra det almindelige faglige udtryk for denne proces, som er reverse-osmosis.

Ovennævnte forkortelse vil blive anvendt i det efterfølgende.

Der kan også være andre mere avancerede tekniker som f.eks. elektrodialyse o.l., som dog ikke er medtaget detaljeret i denne rapport, da der kun forligger få oplysninger vedr. anvendelse af denne metode på kartoffelfrugtsaft. Som det fremgår af ovenstående, er der som udgangspunkt tekniker til rådighed i forbindelse med håndtering af kalium. Det skal igen påpeges, at kalium i frugtsaft er et svært stof at arbejde med, da den primære del af kaliummet er på opløst form og svært tilgængeligt i forbindelse med f.eks. udfældningsprocesser o.l.

5.4.1 Anvendelse af membranfiltrering

I dette afsnit er beskrevet mere generelt om membranfiltrering og konkret vedr. muligheder for anvendelse af teknikken på frugtsaft for håndtering af kalium. Dette enten ved separering eller ved en koncentrering.

I det følgende er forsøgt at beskrive teknikken med udgangspunkt i almene betragtninger og mere konkret i forhold til undersøgte teknikker.

Generelt om membranfiltrering

For forståelse af teknikken bag membranfiltrering er der i det efterfølgende beskrevet principperne bag teknikkerne omvendt osmose, ultrafiltrering og nanofiltrering.

Generelt om RO

Hvis to væsker med forskellig sammensætning er i kontakt med hinanden vil der vandre komponenter over en grænseflade, indtil de to væsker er i koncentrationslignevægt. F.eks. kunne man i et bægerglas have en blanding af vand og mælkesyre med lidt opløst natriumchlorid; ovenpå dette lag lægges forsigtigt et lag ren ethylether. Nu vil der vandre ganske lidt vand over denne grænseflade, nemlig indtil etherfasen er mættet med vand, og der vil tilsvarende vandre ganske lidt ether den anden vej. Men af mælkesyren vil en væsentlig del vandre over i etherfasen, mens saltet bliver i vandfasen. Transporterne vil fortsætte indtil der er opstået koncentrationslignevægt. Disse fænomener er basis for den enhedsoperation der kaldes væske/væske-ekstrakt. Hvis faserne er fuldstændigt blandbare, f.eks. en fase bestående af vand, mælkesyre og salt og en fase som er rent vand, vil man få en fuldstændig koncentrationsudjævning.

Hvis man i det sidstnævnte tilfælde lader de to faser være adskilt af en passende membran kan man igen opnå en adskillelse af de opløste stoffer. Membranen kan være gennemtrængelig for saltets ioner og for vand, men ikke for de større mælkesyremolekyler. Membranen er semipermeabel, dvs. halvgennemtrængelig. Systemet vil igen stræbe efter at nå koncentrationslignevægt. Hvis vandet på rentvandssiden hele tiden fornyes, vil med tiden alt saltet forlade mælkesyresiden, og mælkesyreopløsningen bliver saltfri.

Koncentrationslignevægt opnås ved at sende vandmolekyler igennem membranen, således at salt og andet fortyndes. Denne proces kaldes osmose. Den er kemiteknisk set ikke særlig interessant, da den jo ikke fører til en adskillelse, tværtimod. Imidlertid er lignevægten ikke alene afhængig af koncentrationer, men også af tryk. Det som systemet prøver at bevæge sig hen imod, er nemlig en tilstand, hvor alle komponenter har samme tilstand. Processen fortsætter derfor kun indtil, der er opstået en vis trykforskel på de to sider af membranen, hvorefter man har en ny stationær tilstand.

Hvis man nu ved hjælp af et stempel sætter et passende overtryk på væsken, kan man ændre ligevægtsforholdene så meget, at der går vand igennem membranen fra saltopløsningen til det rene vand. Trykket skal være stort nok til at overvinde den nu mere koncentrerede saltopløsnings såkaldte osmotiske tryk. Denne proces kaldes omvendt osmose eller hyperfiltrering. Den væske som løber igennem membranen kaldes permeat. Den væske som tilbageholdes kaldes koncentratet eller retentatet. Processen bruges i stor målestok til fremstilling af ferskvand ud fra havvand. Her er det altså permeatet, der er værdifuldt; koncentratet er blot havvand med lidt forøget saltkoncentration. I andre tilfælde er koncentratet værdifuldt. Eks. bruges omvendt osmose til at hæve proteinkoncentrationen i æggehvite fra ca. 10 til ca. 20% eller i frugtsaft fra f.eks. 5% tørstof til 10% tørstof.

Generelt om UF

Ved ultrafiltrering bruges membraner til adskillelse af flere opløste stoffer med forskellige molekylstørrelser. Membranerne har altså større porer end i omvendt osmose. Anvendelse af ultrafiltrering breder sig stadig mere i kemiteknikken, navnlig inden for levnedsmiddel- og bioteknologien. Her nævnes nogle få eksempler:

Enzymer fremstilles ved ekstraktion fra planter eller fra dyrisk materiale, eller de fremstilles ved fermentering, dvs. ved mikroorganismers indvirkning på en passende opløsning af næringsstoffer. Ved ultrafiltrering fjernes i vid udstrækning alle lavmolekylære stoffer. Samtidig fjernes store vandmængder; man opnår på denne måde i samme arbejdsgang en rensning og en opkoncentrering af enzymopløsningen. En variant af denne proces omtales under mikrofiltrering.

Valle er f.eks. den væske som filtreres og presses fra ostemassen når denne er udfældet af mælken. Vallen indeholder de proteiner som ikke udfældes i osten, laktose (mælkesukker) og uorganiske salte. Ved ultrafiltrering kan man fjerne salte og laktose, hvorefter valleproteinet kan udvindes i ren form.

Samme proces kan i princippet også bruges ved opkoncentrering af protein i kartopffelugtsaft eller modsat reduktion af indholdet af kvælstof i frugtsaft, da proteinet bl.a. består af kvælstofforbindelser.

Generelt om NF

Af nye metoder indenfor membranfiltrering kan nævnes nanofiltrering, der utvivlsomt vil vinde stadig større udbredelse inden for området levnedsmiddelområdet. Metoden giver nye muligheder for at fjerne og separere stoffer og ioner. Det giver mulighed for at lave en mere eller mindre fuldstændig afsaltning af f.eks. kartoffelfrugtsaft. Kemikalier herunder kalium kan opkoncentreres i processen, og frugtsaft kan viderebehandles f.eks. ved proteinudfældningsprocesser mv. Det rensede vand vil ofte kunne genbruges som procesvand.

Man vil i flere tilfælde med fordel kunne kombinere nanofiltrering med omvendt osmose eller ultrafiltrering. Det giver nye muligheder for at løse problemer, som hidtil ikke har kunnet løses.

Nanofiltrering(NF) er ligesom omvendt osmose en filtreringsteknik, hvor man anvender en meget fin organisk polymer membran (0,001-0,01 μ). Denne teknik kan vise sig at være meget interessant i forbindelse med separering af kalium i frugtsaft – herom senere. Polymermaterialet har en sådan sammensætning, at membranen principielt tilbageholder divalente og trivalente ioner (fx. MgSO₄) samt store molekyler. Monovalente ioner og små molekyler med en molvægt under 200 vil typisk kunne gå igennem en nanofilter membran – f.eks. kalium.

Divalente ioner kan under visse omstændigheder også passere membranen sammen med monovalente ioner af modsat elektrisk ladning, såfremt der ikke er monovalente ioner til at ledsage den monovalente ion. Det forholder sig således, at der altid vil passere lige mange positive og negative ionladninger igennem membranen, så der er elektrisk neutralitet på begge sider af membranen. Derfor kan det undertiden være vanskeligt helt præcis at forudse, hvilke ioner der holdes tilbage af en NF-membran i en given vandig opløsning.

Afhængig af membrantypen vil en vis brøkdel af salte og organiske molekyler tilbageholdes af membranen. Ønskes en stor tilbageholdelsesgrad, må man enten finde den rette membran til opgaven, eller man kan blive nødt til at anvende flere membraner i serie. Det må normalt tilrådes at afprøve forskellige membraner til en opgave, før der etableres et fuldskalaanlæg.

NF-membraner består typisk af "udfældede" polymeroverflader på materialer af polysulfon eller polyethersulfon. Disse materialer kan tåle pH-værdier fra 0,5 til 13. Membranerne kan være spiralvundne, rørmembraner eller plader.

NF kræver betydeligt lavere pumpetryk end RO. En opløsning med 2000 mg/l ved 5 bar vil typisk give 40% tilbageholdelse af kalium og 60% tilbageholdelse af natriumchlorid, 80% tilbageholdelse af calciumbikarbonat samt 98% tilbageholdelse af magnesiumsulfat og glukose mv. NF arbejder ved betydeligt lavere tryk en RO med betydelig større flux ($l/m^2 \cdot h$). Derfor er NF normalt en væsentlig billigere proces at anvende.

Ved drift af NF-anlæg skal man på forhånd prøve at gardere sig imod tilstopninger, og man skal have en kemisk renseproces til rådighed, så membranerne kan renses med passende mellemrum, inden de stopper helt til.

Ligesom ved omvendt osmose skal en række forhold være i orden, når man skal anvende NF:

Membranen skal være modstandsdygtig over de aktuelle kemikalier i vandet. Det kan få betydning for, hvor stor opkoncentreringsgrad, der kan accepteres.

Der må ikke udfældes kemiske forbindelser i membranen under opkoncentreringsprocessen. Konditionering af vandet kan være derfor være påkrævet.

Der må ikke være partikler i vandet, så membranen stopper til. Forfiltrering kan være nødvendigt.

Frugtsaft fra produktion af kartoffelstivelse kan normalt ikke afsaltes fuldt ud ved NF, idet man hovedsagelig fjerner de divalente og trivalente ioner, mens de monovalente ioner (fx. kalium og natriumchlorid) løber igennem membranen. Derfor kan det være nødvendigt at kombinere NF med RO, hvis der ønskes lavt saltindhold (lav ledningsevne) i det behandlede vand. I visse tilfælde vil vandet fra NF dog kunne bruges til skylning uden efterbehandling. Det må nøje overvejes i hvert enkelt tilfælde.

I det efterfølgende er skitseret mulighederne for anvendelse af membranfiltrering som udgangspunkt for fjernelse af kalium fra kartoffelrugtsaft.

Konkret om RO

Det er vurderingen, at omvendt osmose kan anvendes til opkoncentrering af kartoffelrugtsaft. Der er erfaringer med anvendelse af teknikken på tyske og hollandske kartoffelmelfabrikker. Formålet med anvendelse af RO på disse fabrikker er at fjerne vand og dermed hæve koncentrationen af tørstof (herunder kalium) i rugtsaften. Ideen med etableringen af teknikken er begrundet ud fra energimæssige betragtninger på de efterfølgende processer, som bl.a. kan omfatte proteinfjernelse ved proteinkoagulering og inddampning. Ved fjernelse af ca. 50% af vandet i rugtsaften vil de efterfølgende processtep blive reduceret tilsvarende både ud fra investeringsmæssige betragtninger og ud fra driftsøkonomiske betragtninger.

RO anvendes således i dag. Det er dog erfaringerne, at for at opnå en stabil drift af anlæg, stilles der store krav til membraner p.g.a. såkaldt biofouling (belægninger af bakterier). På de omtalte fabrikker ses derfor ofte, at der anvendes rørmembraner for formålet for herved at opnå et stort flow over membranerne.

Ved anvendelse af RO er det vurderingen, at der kan opnås et max. indhold i retentatet (koncentratet) på ca. 10% TS p.g.a. det osmotiske tryk, som primært vil være forårsaget af kaliumindholdet. Permeatet (rent vandsfraktionen) vurderes at kunne anvendes til vaskevand. Det kan indeholde små mængder af meget små molekyler og et tørstof beregnet som COD på ca. 300 – 500 mg/l måske lavere afhængig af udtag af permeat.

Anvendelse af RO vil derfor være en mulighed i forbindelse med opkoncentrering af kalium mv.

Konkret om NF

Som udgangspunkt etableres et NF-anlæg, hvor det er erfaringerne fra tidligere forsøg på kartoffelrugtsaft, at der kan gennemføres en opkoncentrering af rugtsaften 3 gange. Dette betyder, at ca. 25% af rugtsaften vil blive opkoncentreret fra ca. 3 – 5 % til ca. 9 – 15% og at 75 % af rugtsaften vil gå igennem membranerne som rent vand med indhold af

monovalente salte som f.eks. kaliumioner og natriumioner. Denne metode vil være energibesparende for de efterfølgende processer, hvor der gennemføres en proteinudfældning; idet der kan spares op til ca. 60% af den energi, der i dag anvendes til udfældningen. Vandfraktionen kan anvendes som skyllevand ved rengøring af kartofler eller som procesvand ved en efterfølgende behandling i RO-anlæg, inddampning eller fældningsprocesser.

I det efterfølgende er beskrevet følgende muligheder for viderebehandling af vandfraktionen fra NF:

Vandfraktionen fra NF vil umiddelbart kunne anvendes til skylning af kartofler da det er rent og består af monovalente salte.

Det kan endvidere overvejes at bruge vandfraktionen direkte som procesvand, da den er fri for kim og kun indeholder diverse monovalente salte. Ved anvendelse af recirkulation vil der ske en opkoncentrering af kalium, hvilket medfører, at det vil være nødvendigt at indføre et anlæg for viderebehandling f.eks. RO eller lignende til en delstrøm, således at koncentrationen af kalium holdes på et passende højt niveau, der ikke skader produktionen af kartoffelstivelse. Vandfraktionen fra NF kan efterfølgende behandles i et RO-anlæg. Fluxen i dette anlæg vil være meget høj, da der ikke er væsentlige urenheder i vandet. Det er vurderingen, at vandfraktionen kan opkoncentreres ca. 3- 4 gange. Dette betyder, at der vil kunne produceres en kaliumfraktion på ca. 25% af tørstoffet og med et samlet med et tørstofindhold på mellem 3 – 12 % samt en rentvandsfraktion på ca. 75 %, der umiddelbart vil kunne anvendes som procesvand i raffineringen af kartoffelstivelse. Kaliumkoncentratet kan efterfølgende opsamles i specielle tanke og anvendes som råstof for produktion af kaliumgødning. Alternativt kan der gennemføres en inddampningsproces på koncentratet for at hæve tørstofindholdet i koncentratet.

Som alternativ til RO-anlæg kan overvejes anvendelse af diverse ionbytningsmaterialer for tilbageholdelse af kaliumfraktionen. Her tænkes på anvendelse af specielle lerarter, der kan opfange kalium. Koncentratet fra denne behandling kan efterfølgende anvendes som udgangspunkt for produktion af kaliumgødning o.l.

Konkret om UF

Anvendelse af ultrafiltrering i forbindelse med håndtering af kaliumproblematikken vil kunne blive aktuel, hvis håndteringen indgår i et koncept, hvor der samtidig planlægges produktion af nativ protein. Ved produktion af nativ protein ved brug af UF-filtrering vil der blive produceret et permeat bestående af salte herunder kalium. Disse vil passere membranerne. Dette permeat vil være meget klart og uden urenheder (suspenderet stof, bakterier, mv.). Permeatet vil derfor være særdeles velegnet til videre filtrering i RO eller NF.

Desuden vil permeatet også kunne ledes direkte til inddampning for produktion af gødningsberiget koncentrat. Det er vurderingen, at inddampningen vil kunne foretages uden problemer med påbrændinger i anlægget, da disse ofte er forårsaget af protein i frugtsaften.

Anvendelse af UF vil kunne anvendes for håndtering af kaliumproblematikken i forbindelse med en produktion af nativ protein eller UF-filtreret protein.

Generelle og konkrete vurderinger vedr. mikrofiltrering (MF).

Mikrofiltrering anvendes i dag i levnedsmiddelindustrien for fjernelse af bakterier og sporer; idet de anvendte membraner har en åbning/porestørrelse, som er større end ved UF. Herved kan som omtalt tilbageholdes kim og samt andre urenheder som i forbindelse med kartoffelrugtsaft kan være fiber- og stivelsesrester. Mikrofiltrering er normalt også noget dyrere end UF, da der normalt anvendes keramiske membraner, som kan tåle meget høje temperaturer og pH-svingninger for sterilisering af membranerne.

Det er vurderingen, at mikrofiltrering vil kunne finde anvendelse i forbindelse med behandling af kartoffelrugtsaft i almindelighed. Det er oplyst fra kartoffelmelfabrikkerne, at tidligere forsøg med MF dog har vist problemer med belægninger på membranernes overflade.

Hvis MF således skal kunne anvendes i forbindelse med behandling af rugtsaft som første trin for håndtering af kalium, vil det være en forudsætning, at rugtsaften forinden har været udsat for en grundig forrensning ved f.eks. anvendelse af centrifuger for fjernelse af stivelse og fiberrester.

Fordelen med anvendelse af MF kan være udfra bakteriologiske forhold, hvis der ønskes et slutprodukt til anvendelse indenfor levnedsmiddelindustrien.

Sammenfatning.

Det er vurderingen, at anvendelse af membranfiltrering vil kunne anvendes i forbindelse med håndtering af kaliumproblematikken. Det er dog vurderingen, at anvendelse af membranfiltrering vil stille store krav til membraner p.g.a. biologisk fouling. Det vurderingen, at der ved behandling af frugtsaft ved brug af RO eller NF bør anvendes membraner med mulighed for højt flow svarende til anlæg med rør og plademembraner.

5.4.2 ANVENDELSE AF FÆLDNINGS- OG SEPARATIONSMETODER PROTEINKOAGULATION/DENATURERET PROTEIN

For anvendelse af separationsmetoder for fjernelse af kalium skal det bemærkes at dette normalt er forbundet med en del problemer, fordi kalium findes på opløst form i frugtsaft.

Begrundelsen for, at dette afsnit alligevel medtages i nærværende rapport, er at anvendelse af separation som første trin i en proces for håndtering af kalium kan anvendes med fordel. Dette kan begrundes i en separation af protein før fjernelse af kalium kan være en brugbar fremgangsmåde.

Ved fjernelse af protein og suspenderet stof i frugtsaft, vil frugtsaften få en kvaliteten, der gør det lettere at anvende efterfølgende membranfiltrering og inddampning.

Den mest anvendte proces er, at der som første trin gennemføres en proteinkoagulering af proteinet. I det efterfølgende er beskrevet mulige metoder for gennemførelse af proteinkoaguleringen.

Udfældning

Den mest almindelige måde at koagulere kartoffelprotein er ved opvarmning. Hertil bruges almindeligvis dampindsprøjtning til at opvarme proteinvandet (frugtsaften).

Temperaturerne ved varmekoagulation kan ligge mellem 75 og 120°C, men vil som regel altid ligge på ca. 112°C.

pH værdien varierer fra 3,5 til begyndelses-pH i proteinvand, der ligger fra omkring 5,8 til 6,2. Normalt vælges et pH-niveau på ca. 4,8 som er det isoelektriske punkt for proteinet.

Den højeste temperatur var mest effektiv i genvinding af protein ved alle pH-værdier med undtagelse af de laveste. I disse eksperimenter blev det indikeret, at den optimale pH-værdi var ca. 4,0 - 4,8.

Ved lavere pH-værdier gav stuetemperatur en bedre genvinding end varmebehandlingerne.

Opvarmning op til 80°C eller forsuring til en pH på 3 eller lige herunder gav ikke optimale resultater.

Kartoffelprotein kan også udfældes ved fysisk-kemisk processer. Udfældning af proteinkoncentrat fra kartoffelrugtsaft ved anvendelse af polyphosphoric acid er tidligere blevet beskrevet i litteraturen.

I litteraturen er endvidere beskrevet, at sammenlignede FeCl_3 med HCl , og HCl med H_3PO_4 som koagulanter. I samme litteraturhenvisning er forsøgt at hæve pH med kalk (CaO) fulgt af en sænkning af med pH med enten H_3PO_4 eller FeCl_3 ved genvinding af proteiner fra spildevand fra kartoffelchipproduktion. Når HCl enten erstattede eller blev erstattet af H_3PO_4 var resultaterne næsten de samme. Der er endvidere påvist, at FeCl_3 viste sig bedst i forhold til saltsyre. Fra såvel et økonomisk synspunkt som et miljømæssigt synspunkt var det også at foretrække saltsyre frem for H_3PO_4 . Alternativt kan dog anvendes svovlsyre.

FeCl_3 er en af de vigtigste koagulanter; den er relativt billig, har syrelignende egenskaber og den trivalente jernion er en god nucleating site til dannelse af store klumper. En anden fordel ved FeCl_3 er, at opvarmning ikke er nødvendig.

Jernet genvundet med det udfældede protein kan desuden bidrage til den ernæringsmæssige faktor.

Proteingenvinding var tilfredsstillende, når en kombination af kalk-behandling fulgt af H_3PO_4 - eller FeCl_3 -behandling var brugt. Men på grund af det høje indhold af calcium i det udfældede materiale, kan man stille spørgsmålstegn ved brugbarheden af et sådant proteinprodukt.

En alvorlig ulempe ved kalk- og H_3PO_4 -behandling er, at rest-vandet må neutraliseres før man kan skille sig af med det. Desuden, selvom fosfat let og hurtigt kan udfældes med kalk ved pH på 11,8, er dets opløselighed forøget ved en pH under 9.

Det er endvidere fremhævet i litteraturen, at syreudfældning var at foretrække frem for varmeudfældning, fordi det bevarer askorbinsyren (C-

vitamin), og giver et mere ønskeligt produkt ved tørring, samt hæmmer skumdannelse. En pH på 2,0 er tilsyneladende den laveste værdi, der kan anvendes i praksis pga. de store mængder syre, der skal tilsættes for at opnå den lave værdi. Det er desuden også meget lidt protein, der var tilbage ved en pH-værdi på 2,0.

Separation

I et eksperiment, hvor tilbageværende råprotein blev målt over en tidsperiode på 80 min., var sedimenteringen hurtigere i varmebehandlede prøver end i prøver behandlet ved stuetemperatur, mens forskellen i en tidsperiode under 60 min. ikke var af betydning.

Sedimentering i koncentratet med lav protein-koncentration, begyndte hurtigere, men delen af protein, som sedimenterede under hele perioden, var lavere. Tidligere er endvidere undersøgt indflydelsen af pH og koncentration af tørstof (solids), og hvordan koaguleret protein sedimenterede, og man kom frem til den samme konklusion. Disse forsøg viste, at med en anelse forsuring, faldt mængden af protein, der ikke satte sig betydeligt, og denne effekt blev ved med svagt at fortsætte over området pH 5,0-2,0.

Proteinet og andre kvælstofholdige stoffer samt ikke mindst kalium, der bliver tilbage i proteinvandet efter en protein koagulation, kan således fjernes ved brug af membranfiltrering og opkoncentreres ved brug af inddampning og højkoncentratudfældning (herom senere).

Sammenfatning

Anvendelse af udfældning eller separation mv. vil kunne anvendes som første trin i forbindelse med en samlet plan for håndtering af kaliumproblematikken. Fordelen med udfældning er, at det vil være muligt at fjerne problematiske forbindelser forud for en opkoncentrering af kalium i inddamper og membranlæg.

Dette er påtalt i samtaler med leverandører af inddampningsanlæg, at et absolut krav for driftssikkerhed er, at der forud for inddampning fjernes så meget protein som muligt, da dette ellers vil fælde ud inde i selve inddamperen på grund af temperaturen i inddamperen, som normalt vil være omkring 80 – 100 gC.

5.4.3 ANVENDELSE AF INDDAMPNING

I dette afsnit er gennemgået anvendelse af inddampning for opkoncentrering af frugtsaft efter en proteinfældning; idet det er erfaringerne at inddampning ikke kan anvendes på den rå frugtsaft p.g.a. af viskositetsproblemer i frugtsaften og udfældning af protein i inddamper på grund af temperaturforhold i processen.

Ved inddampning forstås en proces, der tilsigter en koncentrationsforøgelse i en opløsning, idet opløsningsmidlet fjernes ved bortkogning. Det er i denne forbindelse uvæsentligt, om den fordampede vædske har værdi, og derfor opsamles, eller om det er værdiløst. Ved fremstilling af drikkevand ud fra havvand er den udgående opløsning værdiløs.

I faglitteraturen skelnes skarpt imellem inddampning og destillation. Ved inddampning har det eller de opløste stoffer intet væsentligt damptryk ved procestemperaturen, og det er derfor kun væsken der fordamper. Ved destillation adskilles (mere eller mindre fuldstændigt) to eller flere stoffer, der alle fordamper. Herved bliver ligevægtsforholdene afgørende for adskillelsesmulighederne. Eksempelvis kalder man bortkogning af vand fra fortyndet glycerol for en inddampning, mens bortkogningen af vand fra fortyndet eddikesyre kaldes en destillation. I daglig tale skelnes dog ikke så skarpt mellem begreberne.

Inddampning anvendes til mange formål f.eks. til den tynde sukkerekstrakt ("tyndsafte") ved sukkerfabrikationen, og den kan anvendes til inddampning af opløsninger af mange uorganiske salte. Imidlertid kan der ved inddampningen opstå mange problemer som skumning og påbrændinger. Derfor kan det være en fordel at anvende anlæg, der er specielt beregnet til varmfølsomme emner som f.eks. kartoffelrugtsaft efter proteinfældning.

Varmefølsomme stoffer er normalt af biologisk oprindelse og tåler ikke temperaturer i nærheden af vandets normale kogepunkt, og vandige opløsninger af sådanne stoffer må derfor inddampes under vakuum, for at man kan opnå en lavere kogetemperatur. Dette gælder mange proteiner, enzymer og aromastoffer (f.eks. i frugtsafter).

Man må lægge mærke til, at trykket og dermed kogetemperaturen i bunden af standardinddamperen afhænger af væskehøjden. Hvis man vil have kogning ved meget lavt tryk må man altså undgå stor væskehøjde. Opholdstiden spiller en stor rolle ved behandlingen af varmfølsomme stoffer. Man må sørge for kort og veldefineret opholdstid for produktet.

En speciel side af problemet om varmfølsomhed er påbrænding på hedefladen. Den højeste temperatur i en kogende væske eller i en væske som opvarmes, findes i det yderste af den laminære film helt op ad hedefladen. Stoffer, hvis udskillelse fremmes ved eller er betinget af temperaturstigning, vil derfor have tendens til at danne belægninger på hedefladen i en inddamper. Det gælder f.eks. mælkens albumin. Udskillelse af kalk ("kedelsten") skyldes en temperaturbetinget spaltning af calciumhydrogenkarbonat. Calciumsulfat (gips) udskilles på hedefladen ved kogning af en mættet gipsopløsning, idet gipsens opløselighed falder ved stigende temperatur. Sukker og salt (NaCl) vil derimod i en inddamper udskilles som krystaller der svæver i væsken, idet deres opløselighed stiger med temperaturen og derfor er størst ved væggen. Generelt gælder, at hurtig strømning formindsker risikoen for påbrænding, fordi kogesidens varmeovergangstal derved forøges, og temperaturfaldet i filmen formindskes. Blankpolering af hedefladen er også et godt, men dyrt middel mod påbrænding .

Nødvendig temperaturdifferens i standardinddamperen forårsages af strømmingen henover hedefladen af bobledannelsen, altså af kogningen. Varmegennemgangstallet falder derfor, hvis kogningen bliver langsommere. De ovenfor omtalte problemer bevirker, at man i de fleste tilfælde benytter inddamper, som er væsentligt forskellige fra en såkaldt standardinddamper både i form og i virkemåde.

En inddampers store beholder tjener kun til adskillelse af damp og væske. For at lette denne adskillelse fører man blandingen af væske og damp tangentielt ind i beholderen. Hvis der arbejdes med få graders temperaturdifferens sker der næsten ingen dampdannelse i varmeveksleren, idet der jo i dennes rør er lidt højere tryk end i skillebeholderen.

I visse tilfælde, f.eks. når væsken er meget tyktflydende (som ved opkoncentrering af kartoffelfrugtsaft efter proteinfældning), egner den såkaldte faldstrøms inddamper sig særligt godt. Rotorens lodrette linealer bearbejder væskefilmens overflade og forbedrer derved turbulensen. Rotoren bevirker en vis mekanisk nedbrydning af skum, og den slynger dråber tilbage imod væskefilmen. I denne inddamper bevæger den afkogte damp sig opad. Den rørformede beholders diameter kan f.eks. være 0,5 m. Det er iøjnefaldende, at denne inddampertype må være langt dyrere målt i anskaffelsespris pr. m² hedeblade.

Pladevarmeveksleren kan også indrettes som inddamper, idet den i så fald kobles til en skillebeholder med cyklonvirkning. Varmedampen kondenserer i hvert andet plademellemrum. Man kan nedsætte opholdstiden drastisk, f.eks. til 5 sekunder, også for væsker med høj viskositet, ved at udforme hedebladen som en kegle, der roterer hurtigt om sin akse. Opløsningen tilføres keglens spids på den indvendige side og breder sig som en tynd film. Koncentratet slynges ud over keglens kant. Varmedamp fortætter på keglens yderside. Denne inddamper er velegnet til ret viskose opløsninger af biokemiske stoffer, f.eks. enzymer. Opholdstiden er nogenlunde veldefineret, men dog af minut-størrelsesorden.

Den varme, der afgives af varmemediet i en inddampningsproces, genfindes for størstedelens vedkommende i den damp, der afgår fra inddamperen. Denne damp kan ikke bruges som varmemedium i inddamperen igen, fordi dens temperatur højst er lig med kogetemperaturen; der ville ikke være nogen temperaturdifferens til at drive varmen ind i den kogende væske. Det er en nærliggende tanke at søge midler til alligevel at genanvende dampen.

Dette kan gøres på to forskellige måder: Man kan benytte dampen i en anden inddamper der arbejder ved lavere temperatur (dvs. lavere tryk) end den første, eller man kan komprimere dampen således, at dens mætningstemperatur stiger tilstrækkeligt til, at den igen kan bruges som varmemedium i samme inddamper. Undertiden kombineres de to metoder i flertrinsdrift

Vedr. anvendelse af inddampning på kartoffelmelfabrikkerne kan det oplyses, at der på kartoffelmelfabrikker i f.eks. Tyskland og Holland i dag er etableret inddampningsanlæg for opkoncentrering af kartoffelfrugtsaft efter en proteinfældning. Dette er gjort ud fra problemer med udbringning af f.eks. kalium. Ved inddampningen vil kalium og andet tørstof kunne opkoncentreres til ca. 55% og således være stabilt ud fra biologiske betragtninger og vil efterfølgende kunne oplagres i en meget lang periode. De anlæg, der f.eks. anvendes i Tyskland er baseret på vakuuminddampning (mekanisk rekompresion) og fald strøm(falling film). Typisk vil anlægget være bygget op i et stort trin.

Sammenfatning.

Det er vurderingen at anvendelse af inddampning baseret på fald strøm og mekanisk rekompresion vil kunne anvendes til opkoncentrering af frugtsaft efter en proteinfældning. Herved kan kaliumkoncentrationen opkoncentreres ca. 20 gange således, at der vil kunne produceres et gødningsberiget koncentrat med et højt indhold af såvel kvælstof som kalium.

5.4.4 Kombineret udfældning af kalium

I det foregående er omtalt metoder baseret på membranfiltrering, almindelig udfældning og separation samt inddampning for fjernelse eller opkoncentrering af kalium i frugtsaft.

I det efterfølgende er beskrevet en metode, som tager udgangspunkt i en kombination af separation/proteinfældning, inddampning og udfældning (ionbytning) af kalium.

Metoden omfatter principielt en proces for sænkning af kaliumindholdet i koncentreret kartoffelsaft efter inddampning, hvor kalium fjernes fra koncentratet i form af dobbeltsaltet syngenit ($K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$).

Kartoffelproteinerne, som er opløst i kartoffelsaften, kan for største delen koaguleres ved hjælp af varme og / eller syre og efterfølgende udfældning – som tidligere omtalt.

Koncentratet indeholder en hel del opløste komponenter, f.eks. sukkerarter, citronsyre, kalium, amider, frie aminosyre, peptider,

æblesyre, lipider, fosfor, oxalsyre, klor, magnesium, askorbinsyre, glycoalkaloider, (solanin, chaconin), nitrat, natrium, klorogensyre, kalcium og solanidin.

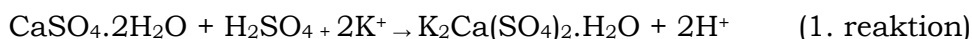
Dette produkt kan principielt anvendes som komponent i dyrefoder. Produktets egnethed til anvendelse i dyrefoder nedsættes dog betydeligt af det relativt høje kaliumindhold. Et højt kaliumindhold i dyrefoder er uønsket p.g.a. dets skadelige virkning på dyrenes sundhedstilstand. Det er derfor meget vigtigt at råde over en økonomisk rentabel metode for at nedsætte kaliumindholdet i koncentratet.

Metoder med at nedsætte kaliumindholdet i koncentrat ved hjælp af ionbytning/udfældning er allerede kendt i litteraturen. Her anvendes en kationbytter, hvor kaliumionerne adsorberes i en søjle. På denne måde nedsættes kaliumindholdet af produktet som føres gennem søjlen.

Fordelen ved den nye metode er dog, at der opnås et gødningskoncentrat og produkt, der kan bruges til dyrefoder.

Metoden er, at der tilsættes svovlsyre og et egnet kalciumsulfatsalt, som medfører en produktion af syngenitbundfald, som efterfølgende kan udskilles fra koncentratet.

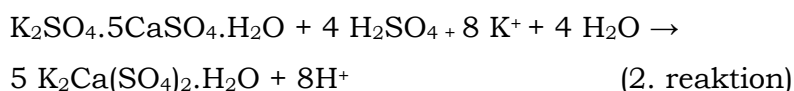
Fordelen ved metoden er, at den kan anvendes på koncentrat med et højt tørstof, som kan ligge mellem 10 og 65 vægt%. I koncentratet kan være nogle faste makromolekulære stoffer som restproteiner, pektiner og peptider, som kan forstyrre følgende reaktioner. Derfor klares koncentratet først, f.eks. gennem separation eller centrifugering, for at fjerne de nævnte forstyrrende stoffer fra væsken. Ved processen tilsættes svovlsyre til koncentreret natriumsulfatsalt, der hører til gruppen bestående af gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), anhydrit (CaSO_4), hemimorfit ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$) og kaliumpentakalciumsulfat ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Det er vurderingen, at reaktionerne, som optræder ved metoden, har et forløb ifølge nedenstående reaktionsligninger. Ved tilsætning af svovlsyre og gips optræder følgende reaktion i koncentratet:



Ved denne 1. reaktion optræder der en bytning mellem kaliumioner og brintioner. Bundfaldet fra denne reaktion er syngenit (præcipitat nr. 1). Dette bundfald udskilles herefter fra opløsningen, f.eks. ved hjælp af centrifugering eller med hydrocykloner. Den resterende væske (væske nr. 1) er sur og har en pH af f.eks. 1 til 2,5.

Reaktionsomstændigheder (1. reaktion) der skal bruges, som reaktionstemperatur, mængderne af svovlsyre og kalciumsulfatsalt, pH-værdierne og reaktionstiden, kan variere indenfor vide grænser. Disse omstændigheder er indbyrdes afhængige og bliver også bestemt af koncentratets sammensætning og kaliummængden, som man vil fjerne fra opløsningen. Ved starten af den 1. reaktion ligger reaktionsblandings pH fortrinsvis mellem 1 og 4, og mere nøjagtigt mellem 1,5 og 3. Præcipitat 1, som fås ifølge litteraturen ved den 1. reaktion, indeholder dobbeltsaltet syngenit. Dette produkt kan anvendes som kaligødning i landbruget og gartnerier. Det er dog også muligt at omsætte syngenit til to andre salte, i vand ved temperaturer fra 35 – 100°C, nemlig kaliumsulfat (K_2SO_4) i opløsning og et bundfald af dobbeltsaltet kaliumpentakalciumsulfat ($K_2SO_4 \cdot 5CaSO_4 \cdot H_2O$).

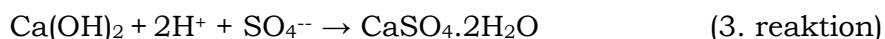
Efter fjernelse af pentasaltets bundfald fås en kaliumsulfatopløsning. Fra denne opløsning kan der gennem fortykning og krystallisering udvindes K_2SO_4 i fast form. Dette produkt er i nogle tilfælde et mere værdifuldt kaligødningsstof end syngenit, fordi kaliumindholdet af kaliumsulfat er større. Det udfældede bundfald består hovedsageligt af kaliumpentakalciumsulfat. Dette produkt kan bruges igen (recirkulation) i den 1. reaktion, (i stedet for gips), hvor pentasaltet igen omdannes i syngenit ifølge reaktionsligning nr. 2:



Ved anvendelse af dette pentasalt ved recirkulation bruges meget mindre gips for at nedsætte koncentratets kaliumindhold.

Efter den 1. reaktions afslutning og syngenitbundfaldets (præcipitat nr.1) udskillelse fås en sur væske (væske nr. 1) med det ønskede lave kaliumindhold. Denne væske kan som sådan forarbejdes videre, f.eks. i dyrefoderblandinger. På grund af dens lave pH og relativt høje sulfatindhold er dette produkt dog ofte mindre egnet til anvendelse i dyrefoder.

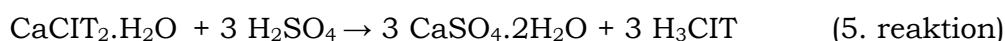
Fortrinsvis neutraliseres derfor væske nr. 1 først, inden den forarbejdes videre. Flere forskellige basiske forbindelser kommer i betragtning som neutraliseringsmiddel. For anvendelse af koncentrat i dyrefoder er der dog et antal basiske stoffer, som er mindre egnet som neutraliseringsmiddel. Det gælder neutraliseringsmidler, som har en skadelig virkning på dyrs sundhedstilstand (f.eks. natriumforbindelser) og / eller som opretholder væskens høje sulfatindhold (f.eks. ammoniumforbindelser og andre forbindelser, som danner nemt opløselige sulfatsalte). Derfor udføres neutraliseringen ifølge opfindelsen fortrinsvis total eller delvis med egnede basiske calciumforbindelser som CaO, Ca(OH)₂ eller CaCO₃. Når der tilsættes 1 Ca(OH)₂ eller CaO til væsken opnås der to fordelagtige effekter: pH-værdien stiger og gips præcipiterer, således at væske nr. 1's sulfatindhold aftager stærkt. Dette fremgår af den 3. reaktion:



Den 3. reaktion angiver at både H⁺ og SO₄²⁻ fjernes fra opløsningen. Derudover sker den 4. reaktion i væske nr. 1, hvor calciumcitrat udfældes fra væske nr. 1 (CIT = citrat):



Præcipitat nr. 2 af gips og calciumcitrat kan udskilles fra væskefasen (væske nr. 2), f.eks. ved hjælp af centrifugering eller med hydrocykloner. Fra dette bundfald kan der, ifald det ønskes, udvindes citronsyre, når bundfaldet bliver behandlet med svovlsyre. Her frigøres citronsyre fra calciumcitratet ifølge ligning nr. 5:



Gipsbundfaldet kan udskilles fra væskefasen og genbruges til den 1. reaktion (recirkulation). Fra den resterende væske kan der eventuelt udvindes citronsyre i fast tilstand.

Man kan indstille væske nr. 1's pH ved den 3. og den 4. reaktion på den ønskede slutværdi, f.eks. 4 til 9. Fortrinsvis øges væske nr. 1's pH ved den 3. og 4. reaktion dog ikke mere end til 4. Når denne pH-værdi indstilles højere går en del af det formede gipsbundfald i opløsning igen og væske nr. 1's sulfatindhold tiltager igen.

Når man ved den 3. og den 4. reaktion øger reaktionsblandings pH til f.eks. 2 til 4 får man, efter udskillelse af det udfældede gips og kalciumcitrat (præcipitat nr. 2), en væske (væske nr. 2) som stadig er sur. Fortrinsvis neutraliseres væske nr. 2 videre indtil f.eks. pH 4 til 9. Det realiseres fortrinsvis med basiske kalciumforbindelser og / eller basiske magnesiumforbindelser, af hensyn til sundhedsaspekterne for dyrene. I nogle tilfælde er det ønsket at øge dyrefoderets magnesiumindhold. Dette kan realiseres gennem udførelse af det andet neutraliseringstrin med basiske magnesiumforbindelser som MgO eller Mg(OH)₂. Dette giver reaktionsligning nr. 6:



I opløsningen byttes H⁺ om med Mg⁺⁺. Der fremkommer ikke et nyt præcipitat og pH-værdien bringes på den ønskede værdi på f.eks. 4 til 9.

Sammenfatning:

Det opnåede produkt er et koncentrat med et sænket kaliumindhold. Metoden gør det muligt at fjerne 50 til 90% af den oprindelige mængde kalium fra koncentratet.

Produktet, som fås efter neutralisering, kan eventuelt inddampes til det ønskede tørstofindhold. Det på denne måde fremstillede produkt kan anvendes som komponent i dyrefoderblandinger.

Derudover giver denne metode et værdifuld kaligødning i form af syngenit og / eller kaliumsulfat, der kan sælges til gødningsindustrien for eventuel viderebearbejdning som naturkali eller sælges direkte til landmændene.

5.5 UNDERSØGELSE AF MULIGHEDER FOR ANVENDELSE AF KALIUMPRODUKTER.

Formålet med denne delopgave er at beskrive en anvendelse for kalium, der kan produceres ved brug af teknikker beskrevet i opgave 4. Fra opgave 4 kan det tænkes, at kalium kan forefindes på flere forskellige renhedsformer afhængig af valgt teknologi, der kan anvendes til forskellige formål.

I det efterfølgende er forsøgt at beskrive mulige kaliumprodukter baseret på følgende teknikker:

Separering af kalium i frugtsaft:

<i>Membranfiltrering:</i>	<i>Nanofiltrering</i>
	<i>Ultrafiltrering</i>
	<i>Mikrofiltrering</i>
<i>Udfældning:</i>	<i>Flotation</i>
	<i>Flokkulering</i>

Opkoncentrering af kalium i frugtsaft:

<i>Membranfiltrering:</i>	<i>Omvendt osmose</i>
<i>Inddampning:</i>	<i>Falling film</i>

Ved anvendelse af ovenstående teknikker i kombination eller i et samlet koncept for håndtering af kaliumproblematikken vil i princippet kunne produceres følgende 3 hovedprodukter:

Kaliumvæske sammen med andre monovalente salte vil kunne produceres ved brug af nanofiltrering. Herved vil kaliumindholdet i frugtsaft kunne reduceres med op til ca. 66%. Væsken vil efterfølgende kunne anvendes som udgangspunkt for produktion af et kaliumberiget gødning ved opkoncentrering i ionbyttermateriale eller opkoncentreres ved brug af inddampning.

Kaliumkoncentrat kan produceres ved en forudgående fjernelse af protein i frugtsaften. Fjernelsen af protein kan gennemføres ved brug af ultrafiltrering eller traditionel proteinkoagulering. Efter fjernelse af protein i frugtsaft kan frugtsaften inddampes til et tørstofindhold på ca. 55%, som efterfølgende vil være lagerstabil og kan udbringes f.eks. i vækst- og sommerperioden.

Beriget kaliumgødning kan produceres med udgangspunkt i koncentrat produceret ved brug af inddampning. Efter inddampning kan gennemføres udfældningsprocesser, hvor der kan fjernes op til ca. 90% af kalium i koncentratet. Det øvrige produkt fra denne proces kan endvidere anvendes som dyrefoder, da en stor del af kaliumindholdet er fjernet.

Det er vurderingen, at de 3 nævnte kaliumprodukter vil kunne finde anvendelse indenfor gødningsindustrien i forbindelse med en yderligere oparbejdning eller ved direkte anvendelse. Alternativt kan produkterne afsættes af fabrikkerne direkte til landmændene.

6. ØKONOMIVURDERINGER

Formålet med denne delopgave er at beskrive økonomien for afhjælpning af kaliumproblematikken.

I det efterfølgende er beskrevet overslagsmæssige vurderinger på mulige teknologiske løsninger som tidligere omtalt i afsnit 5.5:

Separering af kalium i frugtsaft:

<i>Membranfiltrering:</i>	<i>Nanofiltrering</i>
	<i>Ultrafiltrering</i>
	<i>Mikrofiltrering</i>
<i>Udfældning:</i>	<i>Flotation</i>
	<i>Flokkulering</i>

Opkoncentrering af kalium i frugtsaft:

<i>Membranfiltrering:</i>	<i>Omvendt osmose</i>
<i>Inddampning:</i>	<i>Falling film</i>

I det efterfølgende er forsøgt at beskrive den forventede omkostning (investering og driftsomkostning samlet pr. m³ frugtsaft) for anvendelse af ovennævnte teknikker. Det skal hertil bemærkes, at den økonomiske vurdering er baseret på overslagsmæssige vurderinger, da en detaljeret økonomisk vurdering vil forudsætte indhentning af konkrete tilbud på anlæg mv. De efterfølgende overslagsmæssige beregninger er således baseret egne erfaringer med omkostninger for tilsvarende anlæg.

Ved anvendelse af ovenstående teknikker i kombination eller i et samlet koncept for håndtering af kaliumproblematikken vil som tidligere omtalt kunne produceres følgende 3 hovedprodukter - løsningsmetoder:

Løsning 1:

Kaliumvæske sammen med andre monovalente salte vil kunne produceres ved brug af nanofiltrering. Herved vil kaliumindholdet i frugtsaft kunne reduceres med op til ca. 66%. Væsken vil efterfølgende kunne anvendes som udgangspunkt for produktion af et kaliumberiget gødning ved

opkoncentrering i ionbyttermateriale eller opkoncentreres ved brug af inddampning.

Det vurderingen, at den samlede omkostning for anvendelse af denne løsning vil beløbe sig til mellem 10 –15 kr. pr m³.

Løsning 2:

Kaliumkoncentrat kan produceres ved en forudgående fjernelse af protein i frugtsaften. Fjernelsen af protein kan gennemføres ved brug af ultrafiltrering eller traditionel proteinkoagulering. Efter fjernelse af protein i frugtsaft kan frugtsaften inddampes til et tørstofindhold på ca. 55%, som efterfølgende vil være lagerstabil og kan udbringes f.eks. i vækst- og sommerperioden.

Det er vurderingen, at den samlede omkostninger for anvendelse af denne løsning vil beløbe sig til mellem 40 – 80 kr. pr m³ ekskl. salg af protein og gødningskoncentrat

Løsning 3:

Inkl. løsning 2.

Beriget kaliumgødning kan produceres med udgangspunkt i koncentrat produceret ved brug af inddampning. Efter inddampning kan gennemføres udfældningsprocesser, hvor der kan fjernes op til ca. 90% af kalium i koncentratet. Det øvrige produkt fra denne proces kan endvidere anvendes som dyrefoder da en stor af kaliumindholdet er fjernet.

På det foreliggende grundlag er det meget svært at vurdere de økonomiske omkostninger pga. anvendelse af kemikalier til processen og krav til renhed af færdigprodukter mv. Det er dog vurderingen, at denne løsning vil kræve store investeringer i anlæg for udfældningsprocesser og inddampningsprocesser, som samlet set vil ligge væsentlig over de tidligere omtalte 40 – 80 kr. pr m³ som omtalt i løsning 2.

Det er den samlede vurdering, at alle tiltag for reduktion af kaliumproblematikken vil kræve markante omkostninger til investering og drift. Det er dog samtidig vurderingen, at de nye metoder vil åbne op for

nye indtægter fra salg af protein, foder og kaliumprodukter. Desuden er det vurderingen, at kartoffelmelfabrikkerne allerede i dag har væsentlige omkostninger for udbring af kalium i størrelsesordenen 20 – 30 kr. pr m³, som kan modregnes ved etablering af en samlet løsning for kalium/frugtsaftsproblematikken.

Det er vurderingen, at de 3 nævnte kaliumprodukter vil kunne finde anvendelse indenfor gødningsindustrien i forbindelse med en yderligere oparbejdning eller ved direkte anvendelse. Alternativt kan produkterne afsættes af fabrikkerne direkte til landmændene.

7. KOORDINERING, INDSAMLING MV. AF NY VIDEN

For imødekommelse af et stigende behov for løsning af f.eks. udbringningsproblematikken ved kartoffelmelfabrikkerne og lignende industrier vil med fordel kunne etableres et formelt sekretariatet, der kan opsamle, registrere og videreformidle den nyeste viden indenfor området industrikartofler. Med udgangspunkt i kaliumproblematikken kunne formålet f.eks. være følgende:

Sikre at nye miljø- og ressourcevenlige teknikker bliver vurderet og evt. implementeret i en række virksomheder. Dette kunne være bl.a. være nye processer for reduktion, fjernelse eller opkoncentrering af kalium i kartoffelfrugtsaft.

Forbedre udnyttelsen af råvaren (kartofflen) og dermed skabe nye produkter til branchen for at forbedre konkurrenceevnen. Herunder produktion af et nyt gødningsberiget kaliumprodukt/dyrefoder baseret på restfraktionen fra udvinding af kalium og lignende produkter.

Udvikle og formidle viden omkring anvendelsesmuligheder for nye afgrøder. Herunder valg af afgrøder/kartoffelsorter mv. der bl.a. kunne sikre en optimal udnyttelse af kalium.

Vedrørende den konkrete problemstilling om kalium foreslås det, at der gennemføres detaljerede gødskningsforsøg for opfølgning af sammenhænge mellem kaliumdosering og kaliumoptag i udvalgte kartoffelsorter.

Vedrørende de teknologiske løsninger foreslås det, at der gennemføres forsøg med udfældning af kalium i koncentreret frugtsaft efter en proteinjernelse, og at disse forsøg gennemføres med udgangspunkt i et koncentrationsinterval på mellem 10 – 55% tørstof. Dette er begrundet ud fra de foranstående afsnit og konklusioner herfra.

Det foreslås, at de foreslåede gødskningsforsøg og opfølgende teknologiske forsøg gennemføres over en periode på minimum 2 år med udgangspunkt i allerede opnåede erfaringer fra nærværende projekt. Perioden på 2 år er begrundet i den korte kampagneperiode for produktion af kartoffelstivelse og for kortlægning af evt. variationer i udledninger.

8. SAMMENFATNING OG KONKLUSION

I nærværende projekt er gennemført undersøgelser af mulige tekniske løsningsmetoder for håndtering af kalium i frugtsaft og undersøgelse af forskellige kartoffelsorters optag af kalium. Desuden er undersøgt nuværende og forventede krav for udbringning af kalium på landbrugsjord.

Undersøgelsen er primært baseret på undersøgelse af litteraturen på området omfattende kalium generelt og mulige tekniske metoder for reduktion, fjernelse eller opkoncentrering af kalium.

Vedr. udbringningen af kalium på landbrugsjord er det er vurderingen, at det såkaldte Nitratdirektiv og nye harmoniregler fra EU i de kommende år vil skærpe mulighederne for udbringning af kalium til landbrugsjord; idet reglerne vurderes at vil få afsmittende virkning på Slambekendtgørelsens krav som i dag regulerer udbringning af frugtsaft til landbrugsjord. De sidste år er set mere og mere skærpede krav til udbring af næringssalte på landbrugsjord udfra overvejelser om beskyttelse af vandressourcer i alle EU lande. F.eks. er set en udvikling på kvælstofområdet gående fra 240kg/ha til 170 kg/ha. Det er vurderingen, at denne udvikling vil fortsætte de kommende år og vil få stor indflydelse på mulighederne for udbringning af kalium og de øvrige næringsstoffer i frugtsaft. Desuden må det forventes, at mere specifikke krav fra landmændene vedr. sammensætningen af tilførte næringssalte NPK vil påvirke mulighederne for udbringningen.

Udviklingen viser således behovet for en samlet løsning for håndtering af kaliumproblematikken og for den sags skyld også andre næringssalte, der er indeholdt i frugtsaft fra produktion af f.eks. kartoffelstivelse som kvælstof og fosfor.

Ved undersøgelsen er det blevet kortlagt, at der kan anvendes forskellige tekniker for løsning af kaliumproblematikken.

I det efterfølgende er skitseret 2 overordnede løsningsmetoder, som kan anvendes som udgangspunkt til løsning af problematikken:

For reduktion/fjernelse af kalium i kartoffelfrugtsaft kan anvendes nanofiltrering og ionbytning/udfældning. Det kan oplyses, at nanofiltrering er

en form for membranfiltrering, hvor kalium kan frasepareres de øvrige næringsalte i frugtsaften. Ved anvendelse af nanofiltrering kan opnås en reduktion på op til ca. 66%. Ved ionbytning/fældning kan opnås en yderligere reduktion på op til ca. 90%. Ved anvendelse af ionbytning/fældning er det dog en forudsætning af kalium eller frugtsaften er koncentreret til min. 10% tørstof for at sikre en optimal udfældning.

For koncentreret af kalium til et gødningsberiget koncentrat eller til et produkt, der kan anvendes til ionbytning/udfældning kan anvendes en kombination af proteinfjernelse på frugtsaften og en efterfølgende inddampning på frugtsaft efter proteinfjernelse. Herved kan produceres et gødningskoncentrat med tørstofindhold på ca. 55%. Af tekniske metoder for proteinfjernelse kan anvendes ultrafiltrering eller traditionel proteinkoagulering, som i dag anvendes på kartoffelmelfabrikkerne i Brande og Langholt.

Udfra ovenstående vurderinger vedr. tekniske muligheder og krav fra miljømyndigheder er i det efterfølgende gennemført en vurdering på valg af løsningskoncept.

Det foreslås, at anvendelse af membranfiltrering anvendes, hvis der i fremtiden ønskes en produktion af nativ protein, da der til denne proces vil blive anvendt ultrafiltrering for indvinding af kartoffelprotein på nativ form, som efterfølgende kan anvendes i levnedsmiddelindustrien som erstatning for valleprotein o.l. Som næste trin kan anvendes nanofiltrering for fjernelse af 66% af kaliumfraktionen, der efterfølgende kan opsamles ved brug af ionbytning og udfældning eller koncentreret direkte ved brug af inddampning. Restfraktionen fra dette trin – frugtsaften, som nu er reduceret med 66%, består nu udelukkende af opløste forbindelser med et bedre forhold mellem NPK, som kan anvendes direkte til udbringning eller opkoncentreres ved brug af inddampning og anvendes som gødningsprodukt eller anvendes som dyrefoder, da en stor del kalium er fjernet.

Fra denne metode kan produceres følgende produkter:

Kaliumberiget gødning, koncentrat til dyrefoder og nativt protein for levnedsmiddelindustrien.

Hvis der i fremtiden ønskes en produktion af denatureret protein forslås det, at der som første trin anvendes proteinkoagulering ved brug af varme og pH-sænkning med efterfølgende inddampning for opkoncentrering af alle næringssagte i frugtsaften efter proteinfjernelsen. Fordelen ved dette system er, at koncentratet kan opbevares på stabil form til forårsudbringningen og endvidere kan transporterendes over længere afstande, da der er tale om koncentrat med et tørstofindhold på ca. 55%. På koncentratet kan gennemføres en ionbytning/udfældning af kalium. Dette kan gennemføres således, at der kan fjernes op til ca. 90% af kaliumfraktionen. Efter en reduktion af kalium i koncentratet kan gennemføres en slutinddampning til et tørstofindhold på op til ca. 60 – 65%.

Fra denne metode vil blive produceret følgende produkter:

Kaliumberiget gødning, koncentrat til dyrefoder og denatureret protein.

Hvis der stadigvæk ønskes en produktion af denatureret protein; men ikke en udfældning af kalium; men at kalium forbliver indbygget i koncentratet sammen med de øvrige næringssalte, forslås at det at der som første trin anvendes proteinkoagulering ved brug af varme og pH-sænkning med efterfølgende inddampning for opkoncentrering af alle næringssagte i frugtsaften efter proteinfjernelsen. Fordelen ved dette system er, at koncentratet kan opbevares på stabil form til udbringning i vækstperioden og endvidere kan transporterendes over længere afstande da der er tale om koncentrat med et tørstofindhold på ca. 55%. Ulempen ved systemet i forhold de ovennævnte systemer er at forholdet mellem N og K vil kræve en ekstradosering af kvælstof for at opnå et optimalt forhold.

Det fremgår således af ovenstående, at der kan være flere måder at løse kaliumproblematikken på afhængig af den fremtidige håndtering af de øvrige bestanddele i frugtsaften. Ens for alle løsninger er dog, at de vil kræve væsentlige nyinvesteringer i nyt procesanlæg og dermed øgende driftsomkostninger. Fordelen for de nævnte systemer er, at de i større eller mindre udstrækning en gang for alle løser kaliumproblematikken på fabrikkerne. Desuden er det vurderingen, at der for nogle af de nævnte metoder være muligheder for ekstraindtægter fra salg af kaliumberiget gødning og salg af koncentrat til foderformål samt salg af protein.

Med udgangspunkt i de gennemførte undersøgelser vedr. kaliumoptag i forskellige sorter, er det konklusionen, at optagningen af kalium er meget afhængig af sort/år. Det er bl.a. konstateret at mængden af K har været stigende de sidste 3 år i frugtsaften fra nogle af kartoffelmelfabrikkerne uden at stivelsesindholdet er faldet. Dette kan måske tilskrives bedre sorter og højere udbytter mv. Da nogle sorter er langt mere nøjsomme end andre, har det dog været vanskeligt at finde et nøjagtigt billede, der beskriver virkeligheden. Dette vil kræve mere detaljerede gødskningsforsøg på kalium, som ligger udover dette projekt.

BILAG

BILAG

F01-075: Oversigt over kartofler fra forsøgsmarken i kampagne 2001/2002

Forsøgsnummer	Sort	Producent	Avler no.	Parcel	Analyser på kartoffelstivelse								Analyser på kartoffelrivsel		
					Tørstof	Forklstring	Peak*	Peak*	95°C visk*	95°C/30 visk*	Ledningsevne	pH	Tørstof	Totalt N	Kalium
					%	°C	°C	BU	BU	BU	µS		%	% af TS	ppm as is
F01-075-01	KA930587	Karna	-	84	81,90	60,5	65,2	1733	725	325	25,0	6,68	29,50	1,089	2688
F01-075-02	KA930505	Karna	-	95	82,10	60,5	74,1	1399	782	313	21,6	6,63	29,81	0,985	2666
F01-075-03	KU910881	Karna	-	98	82,20	61,0	66,7	2065	822	328	30,8	6,40	27,60	1,068	2439
F01-075-04	93CAL930	LKF	-	128	81,81	60,4	64,0	2206	858	348	29,1	7,06	32,50	0,978	2963
F01-075-05	96CMD6	LKF	-	125	82,10	60,3	66,3	1821	781	335	25,7	6,87	26,80	0,955	2458
F01-075-06	Danva	LKF	-	129	81,91	62,7	74,7	2060	1102	430	34,0	6,71	28,29	1,011	2721
F01-075-07	92BPU30	LKF	-	148	82,10	60,7	70,3	1463	727	287	22,5	6,55	31,50	1,075	3279
F01-075-08	91BPU11	LKF	-	147	81,80	60,9	82,2	1249	856	313	21,5	6,13	29,10	1,250	2788
F01-075-09	Posmo	-	3617	63	82,89	60,9	70,2	1696	798	319	25,8	6,51	29,09	1,170	2645
F01-075-10	93CAG1	LKF	-	135	82,74	60,1	64,2	2058	767	333	33,1	7,23	30,10	0,809	2732
F01-075-11	Daniella	-	3133	6	82,71	59,5	65,1	1813	713	298	35,2	6,69	27,20	0,955	2458
F01-075-12	ME91G7	Karna	-	109	82,90	60,5	64,5	1878	737	308	40,5	6,67	28,60	0,896	2409
F01-075-13	Kardent	Karna	-	101	82,91	60,8	67,3	1882	790	311	31,6	6,40	30,51	1,074	2975
F01-075-14	Karnico	Agrico/ Karna	-	161	82,79	61,6	69,6	1720	908	364	23,1	6,58	25,90	0,921	2613
F01-075-15	Seresta	HZPC/ Unipatat	-	243	82,51	61,4	68,9	1666	813	339	25,2	6,82	30,20	1,171	2666
F01-075-16	93CAL3	LKF	-	136	81,84	60,8	66,3	2040	902	386	38,5	6,92	28,60	0,895	2666
F01-075-17	Kardal	Agrico/ AKV	-	239	82,11	59,3	65,1	1685	696	283	28,8	6,82	31,20	0,990	2765
F01-075-18	Bonanza	Danespo	-	249	81,80	59,8	66,7	1972	835	341	35,6	7,32	25,31	1,342	2409
F01-075-19	BR95005	Karna	-	209	81,58	59,9	68,0	1595	723	285	30,4	6,63	26,70	1,281	2602
F01-075-20	KA951745	Karna	-	230	81,99	60,2	64,1	1849	717	298	33,5	6,74	28,61	0,920	2285
F01-075-21	Producent	Agrico/ AKV	-	241	81,91	59,7	70,4	1568	682	259	27,2	6,63	28,39	1,151	2449
F01-075-22	KA960212	Karna	-	191	82,69	60,0	63,1	1764	570	248	33,3	6,90	30,90	0,953	2868
F01-075-23	Stefano	HZPC/ Unipatat	-	244	82,10	58,7	66,3	1405	569	234	24,7	6,82	26,10	1,058	2634
F01-075-24	Sophytra	HZPC/ Unipatat	-	245	82,10	60,4	63,8	1631	585	277	27,1	6,95	28,30	1,179	2499
F01-075-25	941805	Agrico/ AKV	-	234	83,61	59,5	62,9	2011	693	288	48,7	6,58	28,60	0,982	2592
F01-075-26	Elkana	Karna	-	250	83,70	60,4	64,7	2010	730	306	49,5	6,60	26,40	1,377	2645
F01-075-27	Oleva	LKF	-	146	83,51	58,6	73,1	1257	561	227	37,2	6,45	26,20	1,139	2332
F01-075-28	Admira	Danespo	-	251	83,60	60,4	69,1	1561	711	282	37,6	6,51	24,80	1,003	2186
F01-075-29	Orlando	Scanax	-	233	83,99	59,7	62,9	2067	644	279	48,8	6,59	33,09	1,148	2754
F01-075-30	Kuras	Agrico/ AKV	-	240	83,90	58,4	60,7	2088	573	251	44,5	6,50	29,31	1,069	2822
F01-075-31	KA960202	Karna	-	190	83,72	60,5	76,2	1287	775	290	37,4	6,62	29,59	0,774	2634
F01-075-32	Sibu	Scanax	-	232	83,70	60,1	68,7	1730	849	363	41,5	6,79	25,70	1,253	2409