

## XIV. EXTRAKCIA RASTLINNÝCH OLEJOV, ŽIVOČÍŠNYCH TUKOV A RAFINÁCIA RASTLINNÝCH OLEJOV

Činnosť: "**extrakcia rastlinných olejov a živočíšnych tukov a rafinácie rastlinných olejov**" je definovaná ako akákoľvek činnosť na extrakciu rastlinného oleja zo semien a iných rastlinných látok, spracovanie suchých zvyškov na výrobu krmiva pre zvieratá, čistenie tukov a rastlinných olejov zo semien, rastlinnej hmoty a/alebo živočíšnych látok. Táto štúdia je zameraná na zariadenia, v ktorých sa táto činnosť vykonáva s ročnou spotrebou organických rozpúšťadiel vyššou ako 10 ton.

Osobitné požiadavky platia pre VOC klasifikované ako látky CMR, ako aj pre halogénované VOC, ktorým sú priradené výstražné upozornenia H351 (Podozrenie, že spôsobuje rakovinu.) alebo H341 (Podozrenie, že spôsobuje genetické poškodenie.). Existuje všeobecná povinnosť nahradiť látky CMR - pokiaľ je to možné - menej škodlivými látkami alebo prípravkami, v čo najkratšom čase.

### 14.1 VŠEOBECNÝ OPIS ČINNOSTI A JEJ NAJČASTEJŠIE VYUŽITIE V PRIEMYSELNÝCH SEKTOROCH

Extrakcia (získavanie) živočíšneho tuku sa zvyčajne uskutočňuje bez použitia rozpúšťadiel a v Európe je takmer ukončená. Základnú surovinu pre tukový priemysel tvorí z 2/3 rastlinný materiál (najmä rôzne olejnaté semená a dužinaté plody), pričom zvyšná 1/3 je rozdelená medzi živočíšne zdroje (jatočné zvieratá, masné ryby a morské cicavce), a vedľajšie produkty z potravinárskych výrob.

Vo všeobecnosti možno tuky a oleje z olejnatých tkanív získavať tromi rôznymi metódami, pričom každá z uvedených metód si vyžaduje odlišné prístroje a zariadenia s rozdielnym stupňom mechanickej náročnosti:

- lisovaním mechanickými lismi;
- extrakciou prchavými rozpúšťadlami;
- vytápaním, resp. ich kombináciou.

V súčasnosti je na trhu dopyt najmä po rastlinných olejoch. K uprednostňovaným metódam získavania jedlého oleja z olejnatých semien patria mechanické lisovanie a extrakcia rozpúšťadlom. Výber konkrétnej metódy závisí od množstva oleja prítomného v semene a tiež od objemu a výťažku získaného oleja.

V prípade rastlinného oleja sa široko uplatňuje extrakcia na báze rozpúšťadiel, pretože v súčasnosti nie je konkurencieschopná žiadna z náhradných technológií. Preto je pre odvetvie extrakcie rastlinných olejov veľmi dôležité uplatňovanie účinných opatrení na predchádzanie emisiám a zníženie emisií (ako je práčka na minerálne oleje, kondenzátor, separátor a ohrievač). V súčasnosti sa rozpúšťadlo v procese používa v uzavretej slučke (je spätne regenerované) a je využitých 99,9% vstupov.

Pokiaľ ide o rafináciu, rozpúšťadlá sa používajú iba vtedy, ak je zahrnutý proces frakcionácie. To môže viesť k ďalším emisiám VOC z rafinácie, ktoré nesúvisia s extrakčným procesom.

V procese extrakcie rozpúšťadlom dochádza k emisiám VOC počas chladenia, skladovania a prepravy. V priemere sa približne polovica hexánu, ktorý je obsiahnutý v hotovom jedle, zvyčajne emituje počas doby skladovania. Počas procesu výroby, resp. spacovania, sa systém udržiava pod miernym vákuom, aby sa zabránilo úniku hexánu z výrobného zariadenia. Odvzdušňovacie plyny z výroby prechádzajú cez kondenzátor a systém absorpcie minerálnych olejov.

Okrem hexánu, použitého ako rozpúšťadlo pri extrakcii olejnatých semien, sa môžu počas frakcionácie rafinácie oleja použiť aj iné druhy rozpúšťadiel. Emisie hexánu z deodorizačného procesu v procese rafinácie nie sú čistené kvôli ich nízkej koncentrácii a malému množstvu.

Typické procesné hodnoty extrakcie rastlinného oleja na báze hexánu sú zhrnuté v nasledovnej tabuľke:

Komponent	Obsah
Obsah oleja v pripravených vložkách	6 - 11%
Miscella – zmes rozpúšťadla a oleja	10 - 30% olej 70 - 90% hexán
Hexán v surovom oleji	0,02 - 0,05 kg na tonu použitého semena
Hotový olej	~ 1 ppm
Emisie hexánu zo spracovania minerálnych olejov	0,05 - 0,15 kg na tonu použitého osiva
Koncentrácia hexánu v odpadovom plyne po minerálnom oleji	10 - 25 g / m <sup>3</sup>
Emisie hexánu do odsávaného plynu zo sušiča / chladiča	0,01 - 0,05 kg na tonu použitého osiva
Hexán v hotových jedlách	300 - 500 ppm
Emisie hexánu počas skladovania múčky	~ 200 ppm
Dýchanie nádrže a fugitívna emisia	~ 0,01 kg na tonu použitého osiva
Hexán v odpadových vodách	<0,0001 kg na tonu použitého osiva
Celkové emisie hexánu	0,5 až 1,2 kg na tonu použitého osiva

## 14.2 OPIS ŠTANDARDNÉHO TECHNOLOGICKÉHO PROCESU VRÁTANE BLOKOVEJ SCHÉMY A OPISU JEDNOTLIVÝCH TECHNOLOGICKÝCH ÚKONOV, PRI KTORÝCH SA POUŽÍVAJÚ ORGANICKÉ ROZPÚŠŤADLÁ ALEBO KDE DOCHÁDZA K EMISIÁM PRCHAVÝCH ORGANICKÝCH LÁTKO

### 14.2.1 OPIS ŠTANDARDNÉHO TECHNOLOGICKÉHO PROCESU

#### 14.2.1.1 PRÍPRAVA

Pred samotným získavaním olejov môže vstupná surovina vyžadovať špecifické prípravné operácie, ktoré najčastejšie pozostávajú z čistenia, sušenia, odšupkovania, drvenia a kondicionovania (klimatizácie). Olejové semená sú pripravené na extrakciu oleja čistením, odlupovaním, úpravou a v mnohých prípadoch lisovaním. Počas týchto úprav surovina zvyčajne neprichádza do styku so žiadnymi organickými rozpúšťadlami a dochádza len k jej mechanickému opracovaniu za prítomnosti vody alebo vodnej pary.

#### *Získavanie olejov (tukov) mechanickým lisovaním*

Lisovanie sa zvyčajne používa pri získavaní oleja z olejnatých semien s vysokým obsahom oleja a z mastných plodov, ako sú palma, kokos a olivy. Mechanické lisovanie je najstaršou metódou získavania rastlinného oleja a dnes sa najčastejšie používa ako prípravný krok pri predlisovaní olejnatých semien, ako sú repka, slnečnica, kopra a bavlník, pred ich následnou extrakciou rozpúšťadlom. Predlisovanie umožňuje získať cenné prvé podiely oleja pred transportom filtračného koláča do extraktora.

V súčasnosti sa semená predlisujú na 15 - 25% obsah tuku; ak je obsah tuku v surovine < 25%, extrahuje sa priamo. Všeobecne sa pri lisovaní olejov počíta s nižšou výťažnosťou, vyššou energetickou náročnosťou a vyšším zvyškovým olejom vo filtračnom koláči. Dolisovanie, pri ktorom sa dosahuje ~ 5% zvyškového tuku stratilo význam. Snahou je vyvinúť metódy, ktoré umožnia priamo extrahovať olejnaté suroviny bez predlisovania, keďže lisovanie je nákladnejšie ako extrakcia.

Intenzívne lisovanie oleja sa bežne používa v malých prevádzkach, kde extrakcia rozpúšťadlom nie je ekonomicky rentabilná. Olejnaté semená sa zvyčajne pred lisovaním upravujú a zahrievajú. Avšak rastúci dopyt po olejoch

orientovaných na zdravie (ľan, orech a požit farbiarsky) a dopyt po tzv. za studena lisovaných olejoch, zvýšil intenzitu lisovania. V súčasnosti existuje medzera na trhu, ktorá sa týka práve využitia výliskov v prírodných a organických potravinách, a ktorá pri ich spracovaní neumožňuje používanie hexánu. Pri získavaní za studena lisovaných olejov sa surovina vopred tepelne neupravuje, čoho dôsledkom sú nižšie výťažky, no aj tieto oleje sa zahrievajú pri mechanickom namáhaní spôsobeným vysokým tlakom pri lisovaní.

Získavanie oleja je ovplyvnené viacerými faktormi, ktoré pôsobia na vzťah oleja k pevnej časti suroviny, najmä obsahom vlhkosti, zložením olejiny a spôsobom úpravy pred lisovaním. Výťažky oleja závisia od rýchlosti lisovania, dosahovaného tlaku, doby odtekania oleja pri maximálnom tlaku a od viskozity oleja.

Z vylisovaného oleja sa musia odstrániť nečistoty, ktorých obsah je 1 - 12%. Pri olejoch lisovaných za studena (olivový, sezamový alebo ľanový olej) sa na odstránenie suspendovaných pevných látok používa jednoduchá filtrácia alebo čírenie. Ostatné jedlé oleje sa zvyčajne ešte ďalej čistia a rafinujú. Filtračný koláč z lisovania sa rozomelie na múčku a podstupuje buď extrakciu rozpúšťadlom alebo je určený na výrobu ďalších potravinárskych produktov či na skrímenie.

---

#### 14.2.1.2 EXTRAKCIA

Najúčinnejšou metódou, ktorá je schopná vyextrahovať väčšinu oleja z olejnatých semien, je perkolácia nadržného materiálu rozpúšťadlom. Pod pojmom extrakcia teda rozumieme získavanie oleja z olejinatej suroviny vhodným rozpúšťadlom a získanie oleja z miscely odparením rozpúšťadla. Pri extrakcii sa najčastejšie používajú inertné alkány, obvykle extrakčný benzín a hexán, ktoré sa dostávajú do styku s vločkami olejnatých semien alebo predlisovaným, či extrudovaným materiálom. Avšak hexán používaný na extrakciu oleja nie je len čistý hexán, ale ide o zmes alkánov s typickým zložením:

- n-hexán (~ 62%),
- izohexán (24%),
- cyklopentán (13%)
- dimetylbután (1%) s teplotou varu 65°C.

V menšom meradle sa priemyselne využívajú aj iné rozpúšťadlá, ako napr.: izopropanol, etanol alebo nadkritické tekutiny (CO<sub>2</sub>).

Extrakcia hexánom sa uskutočňuje približne pri teplote 60°C, rozpúšťadlo pohotovo rozpúšťa lipidový materiál, pričom preteká lôžkom z pevného materiálu a unáša olejovú miscelu do desolvatačného systému. Priemyselne sa využíva niekoľko rôznych typov extraktorov. Hexán z miscely opúšťajúcej extraktor sa zvyčajne odstraňuje v dvojstupňovej odparke so stúpajúcim filmom, pričom zvyšky rozpúšťadla v surovom oleji sa odstránia stripovaním parou. Prvý stupeň výparníka je vyhrievaný parami rozpúšťadla vytvorenými v toastovacom desolvatizéry. Kondenzované výpary rozpúšťadla sa potom čerpajú do pracovného zásobníka. Druhý stupeň sa zvyčajne vyhrieva parou a odparuje väčšinu hexánu v momente, keď olej dosiahne stripovač pary. Systém stripovania pracuje za vákua a zvyčajne pri teplote 115°C. Nečistoty z miscely sa odstraňujú kontinuálnou filtráciou bez pridania filtračného média.

Jedným zo spôsobov, ktorým sa zabezpečí, že všetok hexán sa z oleja odstráni, je zaistiť, aby teplota vzplanutia oleja opúšťajúceho desolvatačný systém bola približne 150°C. Nie je vhodné, aby bod vzplanutia bol oveľa vyšší, pretože by to znamenalo prehriatie a možné zhoršenie kvality surového oleja. Následnou rafináciou oleja extrahovaného rozpúšťadlom sa zaisťuje, že v konečnom produkte sa nebudú po hexáne nachádzať žiadne stopy. Vyextrahovaný šrot sa tiež zahrieva v toastovacom desolvatizéry, pričom vstrekaním pary sa zabezpečujú požiadavky na maximálny obsah zvyškového rozpúšťadla (500 ppm) a zároveň eliminujú faktory, ako sú aktivita ureázy a antitrypsínu.

Ďalšie spracovanie olejov pozostáva z rafinácie, stužovania, frakčnej kryštalizácie, transesterifikácie, štiepenia tukov a výroby konkrétnych produktov.

---

#### 14.2.1.3 *DESOLVENTIZER A TOASTER*

Po extrakcii rozpúšťadlom musí byť hexán odstránený z vložiek. Zaviedli sa dve technológie odstraňovania:

- "konvenčná desolventizácia" pre krmivo pre zvieratá a
- "flash" desolventizácia ľudského krmiva.

Vložky, ktoré vstupujú do desolventátora, obsahujú približne 35 až 40% rozpúšťadla.

##### **Konvenčné desolventizovanie pre krmivo pre zvieratá**

Hexán sa môže odstrániť z vložiek použitím buď kontaktných ("opekanie") alebo bezkontaktných procesov. Po termickom sušení sa vložky ochladia okolitým vzduchom. Odtučnené a uzemnené jedlo sa môže použiť na kŕmenie zvierat.

##### **Flash desolventizácia ľudských potravinárskych výrobkov**

Pri rýchlom desolventizačnom procese sa rozpúšťadlo odstránilo z vložiek za vákua použitím bezkontaktnéj pary alebo prehriateho hexánu. Po desolventilátore sa aplikuje krok odparovača parou, plyny desolventizátora a stripovacieho zariadenia sa zhromaždia a prenesú do systému na rekuperáciu rozpúšťadla.

Menej ako 5% vyrobených vložiek sa používa na ľudskú výživu (biele vložky). Vyrábajú sa samostatne a nie sú kombinované s vložkami na kŕmenie zvierat.

---

#### 14.2.1.4 *SUŠENIE A CHLADENIE*

Po desolventizácii sa jedlo pred skladovaním vysuší a ochladí. Odobratý hexán sa opätovne používa. Pri tomto procese vzniká malé množstvo fugitívnych emisií (10 - 50 g na tonu použitého semena).

---

#### 14.2.1.5 *MISCELAČNÁ DESTILÁCIA*

Zmes rozpúšťadiel a oleja (Miscella), ktorá obsahuje približne 10 až 30% oleja, prebieha vo viacstupňovom destilačnom procese a počas neho sa získava rozpúšťadlo. Desolvencia oleja sa uskutočňuje vystavením miscelly pare (kontaktné a bezkontaktné).

---

#### 14.2.1.6 *RAFINÁCIA OLEJA (DEODORÁCIA)*

Rafinácia extrahovaných a za tepla lisovaných olejov zahŕňa nasledujúce operácie:

- odslizovanie,
- odkyslenie,
- bielenie,
- dezodorizácia,
- stabilizácia,
- filtrácia.

Rafinácia oleja sa robí ako prípravu oleja na prepravu. Nežiaduce látky ako fosfatidy, farbivá, zvyškové mydlo alebo látky s nežiaducim zápachom sa odstraňujú. Počas deodorácie sa prchavé zlúčeniny odstraňujú vstrekaním pary vo vysokom vákuu.

---

#### 14.2.1.7 *SYSTÉM NA REGENERÁCIU ROZPÚŠŤADIEL*

Systém na regeneráciu rozpúšťadiel pozostáva z kondenzátora, separátora, varáku a práčky na minerálne oleje. Hexánové kontaminácie sú buď vo vode alebo vo vzduchu. Väčšina hexánu vo vode sa odstráni separátorom. V prípade ohrievača sa množstvo hexánu vo vode ďalej znižuje. Väčšina hexánu vo vzduchu sa zníži kondenzátorom, ktorý skvapalňuje hexán. Konečné odstránenie hexánu zo vzduchu sa uskutočňuje pomocou pračky na minerálne oleje.

---

#### 14.2.1.8 *EXTRAKCIA ŽIVOČÍŠNEHO TUKU*

Extrakcia živočíšneho tuku (s použitím hexánu) je veľmi účinná, pretože iba 2 až 8% tuku zostáva v surovine. Iné procesy používajúce odstredivku, ponechajú vyššie percentá (10 až 17%) tuku v surovine. V dôsledku prísnejších environmentálnych predpisov sa však metóda založená na rozpúšťadlách v Európe v posledných rokoch prevažne zastavila. Výrobky z procesu sú jedlo a tuk. Pokiaľ je cena múky a tuku podobná, nie je prínosom pri extrakcii vyšších hladín tuku zo suroviny, a preto extrakcia rozpúšťadla nie je výhodná. Vzhľadom na to, že ceny sú už dlhé roky podobné, takmer každá spoločnosť dobrovoľne prešla od extrakcie hexánu na menej efektívne procesy tavenia, aby získala tuk.

Preto sa táto štúdia ďalej zaoberá iba extrakciou rastlinného oleja, pretože podiel rozpúšťadiel, ktorý sa používa v živočíšnom tuku, je zanedbateľný v porovnaní s používaním rastlinného oleja.

---

#### 14.2.1.9 *EXTRAKCIA RASTLINNÉHO OLEJA*

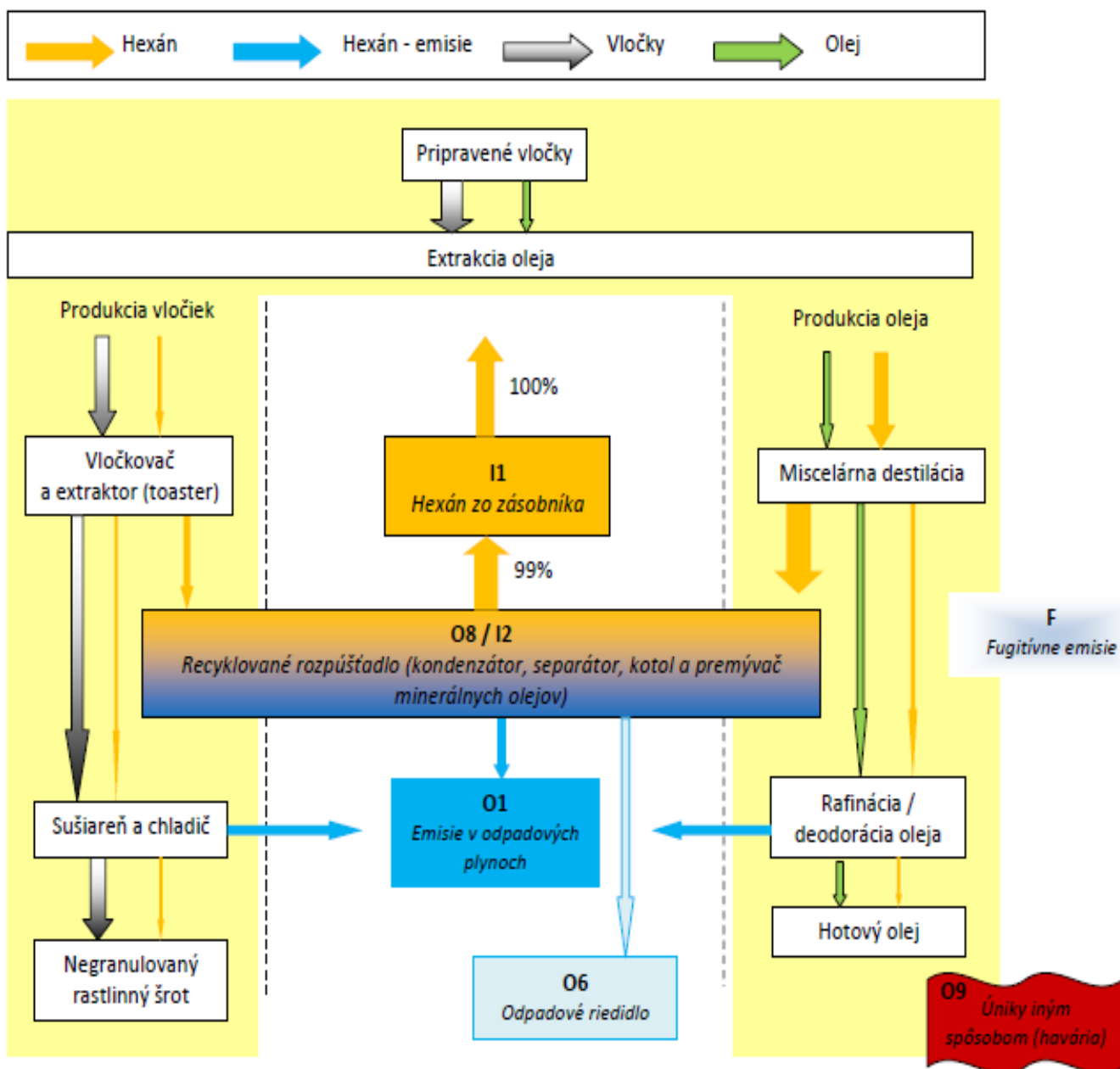
Na celom svete sa v komerčnom meradle vyrába približne 22 rôznych rastlinných olejov. Keďže plody z tropických rastlín (napríklad kokosový orech, palma, palmové jadrá) rýchlo degradujú, sú priamo spracované na oleje v krajinách pôvodu. Najväčšia extrakcia rastlinného oleja z troch hlavných olejnatých semien (sójový, repkový a slnečnicový semien) sa uskutočňuje celosvetovo extrakciou rozpúšťadlom.

#### ***Rozpúšťadlová frakčná destilácia (frakcionácia)***

Počas frakčnej destilácie sa východiskový materiál (olej) rozdelí na frakciu s nízkou teplotou topenia (oleín) a frakciu s vysokou teplotou topenia (stearín). Frakcionácia s rozpúšťadlami prináša vysokú separačnú účinnosť a vysoký výťažok stearínu a je preto zvolená, ak sa vyžadujú vysoké výťažky stearínu alebo sa musia upraviť pomery stearínového oleja.

### 14.2.2 BLOKOVÁ SCHÉMA PROCESU

Bloková schéma podrobne neopisuje celý proces rafinácie, ale sústreďuje sa na extrakčný proces, pretože množstvo zvyšného rozpúšťadla v surovine je oveľa nižšie ako v extrakčnom kroku:



Upravené podľa pôvodného zdroja: Guidance on VOC Substitution and Reduction for Activities Covered by the VOC Solvents Emissions Directive (Directive 1999/13/EC) - Guidance 19: Vegetable oil and animal fat extraction and vegetable oil refining activities

## 14.3 POUŽITIE ORGANICKÝCH ROZPÚŠŤADIEL A ICH CHARAKTERISTIKY (NAJMÄ BEZPEČNOSTNÉ, ENVIRONMENTÁLNE A ZDRAVOTNÉ RIZIKÁ)

### 14.3.1 POUŽITIE ORGANICKÝCH ROZPÚŠŤADIEL A ICH CHARAKTERISTIKA

Typické emisie hexánu z procesu extrakcie rozpúšťadlom sú nasledovné:

- sójové bôby – 0,5 – 0,8 kg hexánu na 1 tonu bôbov,
- repka olejná - 0,5 – 1,0 kg hexánu na 1 tonu repky.

V prípade extrakcie rozpúšťadlom sa vďaka používaniu techník predchádzania emisiám a znižovania emisií (Cryo-kondenzácia, membránové systémy, dobré hospodárenie, program na detekciu a opravu únikov (program LDAR)) emituje iba približne 3 kg na tonu vyrobeného oleja. Emisie sa môžu vyskytnúť aj z odvodušňovacieho systému, rektifikácie (odstraňovanie vody) alebo emitovať ako fugitívne emisie. Emisie prchavých organických zlúčenín (VOC) do ovzdušia sa môžu vyskytnúť pri procese aj pri skladovaní produktu.

Suroviny, ktoré bolo v kontakte s hexánom, sa používajú iba na kŕmenie zvierat; jedlo pre ľudskú výživu je úplne bez rozpúšťadiel.

### 14.3.2 BEZPEČNOSTNÉ, ENVIRONMENTÁLNE A ZDRAVOTNÉ RIZIKÁ

Pri extrakcii rastlinného oleja a živočíšneho tuku a rafinácii rastlinného oleja sa pre rôzne typy procesov, napr. extrakcia a frakcionovanie používa hlavne hexán. V prítomnosti slnečného žiarenia sú emisie hexánu unikajúce do ovzdušia, spolu s emisiami NO<sub>x</sub>, prekursorami tvorby prízemného ozónu. K emisiám do ovzdušia môžu prispievať aj úniky (rozliatie a pod.) zo skladovacích priestorov a tieto úniky môžu mať tiež potenciál kontaminovať pôdu a/alebo podzemnú vodu.

Najčastejšie používaných rozpúšťadlom je **hexán**, ktorý predstavuje osobitné nebezpečenstvo pre zdravie, pretože môže spôsobiť poškodenie periférnych nervov pri dlhodobej expozícii. Hexán je horľavý, škodlivý, nebezpečný pre životné prostredie a poškodzujúci reprodukciu (kategória 3). V dôsledku potenciálneho ohrozenia životného prostredia a zdravia ľudí, sa hexán klasifikuje ako látka s výstražným upozornením.

V nasledovnej tabuľke sú uvedené príklady rozpúšťadiel, ktoré sa zvyčajne používajú pri extrakcii rastlinných olejov, živočíšnych tukov a rafinácii rastlinných olejov:

Rozpúšťadlo	CAS	Špecifická H-veta	Výstražné upozornenie
Hexán	110-54-3	H225 H304 H315 H336 H361f H373 H411	Veľmi horľavá kvapalina a pary. Môže byť smrteľný po požití a vniknutí do dýchacích ciest. Dráždi kožu. Môže spôsobiť ospalosť alebo závraty. Podozrenie z poškodzovania plodnosti. Môže spôsobiť poškodenie orgánov. Toxický pre vodné organizmy, s dlhodobými účinkami.
Cyklopentán	287-92-3	H225 H412	Veľmi horľavá kvapalina a pary. Škodlivý pre vodné organizmy, s dlhodobými účinkami.
Dimetylbután	78-78-4	H224 H304 H336 H411	Mimoriadne horľavá kvapalina a pary. Môže byť smrteľný po požití a vniknutí do dýchacích ciest. Môže spôsobiť ospalosť alebo závraty. Toxický pre vodné organizmy, s dlhodobými účinkami.

## 14.4 NAJLEPŠIE DOSTUPNÉ TECHNIKY - NÁHRADY ŠTANDARDNÝCH TECHNÍK POUŽÍVAJÚCICH ORGANICKÉ ROZPÚŠŤADLÁ

Na extrakciu rastlinného oleja boli testované rôzne extrakčné postupy bez rozpúšťadiel, ale v súčasnosti sa žiadna z týchto technológií v Európe nepovažuje za ekonomicky a/alebo technicky uskutočniteľnú.

## 14.5 MOŽNOSTI PREVENIE A ZNIŽOVANIA EMISÍ PRCHAVÝCH ORGANICKÝCH LÁTOK PRI ŠTANDARDNÝCH PROCESOCH

Preventívne opatrenia, zlepšenia procesov a techniky znižovania emisií sa môžu použiť na predchádzanie a zníženie emisií VOC, pri ktorých nie je možná náhrada VOC. Nasledujúce opatrenia sa bežne uplatňujú pri extrakcii rozpúšťadiel z rastlinných olejov:

### 14.5.1 KONCOVÉ ODLUČOVACIE ZARIADENIA

#### 14.5.1.1. KONDENZÁTOR, SEPARÁTOR HEXÁNU A VODY

Odpadový plyn s obsahom hexánu prechádza cez kondenzátor s vodou. Čistený odpadový plyn obsahuje odvzdušnený vzduch z okolia potrebný na udržiavanie malého vákuu v procesnom zariadení. Toto malé vákuum zabraňuje fugitívnym emisiám zo zariadenia. Vzhľadom na nízku teplotu varu hexánu (69°C) je dostatočný na to, aby sa znova získalo množstvo rozpúšťadla. V separátore sa zmes hexánu a vody rozdelí na hexán, ktorý sa opätovne použije a voda, ktorá sa ďalej spracuje boileri. Boiler ohrieva vodu na teplotu najmenej 85°C, aby sa odparilo zvyšné rozpúšťadlo. Para z varáku je nasmerovaná na kondenzátor a odpadová voda obsahujúca menej ako 3 mg/l hexánu je privádzaná do systému odpadovej vody. Vzduch z kondenzátora stále obsahuje malé množstvá hexánu a smeruje do práčky na minerálne oleje.

#### 14.5.1.2. PRÁČKA MINERÁLNEHO OLEJA

Nekondenzovateľné zložky a hexán z kondenzátora sa odstraňujú z odpadového plynu v práčke na minerálne oleje. Práčka pozostáva z absorpčnej kolóny so studeným potravinárskym minerálnym olejom. Minerálny olej obohatený hexánom sa potom vedie cez kolónu na odstraňovanie pary a získa sa hexán na opätovné použitie. Po ochladení sa minerálny olej znovu používa v práčke na minerálne oleje.

#### 14.5.1.3. KRYO-KONDENZÁCIA

V porovnaní s bežnou kondenzáciou, ktorá často používa vodu ako chladiace činidlo, sa v prípade kryogénnej kondenzácie, na dosiahnutie veľmi nízkych teplôt (napríklad v prípade dusíka -120°C) používajú iné chladiace kvapaliny, napr. dusík.

Účinnosť kryogénnej kondenzácie zvyčajne presahuje 99% a preto ponúka veľmi vysoký stupeň redukcie emisií VOC. Je to tiež veľmi všestranný proces. Pretože kondenzačný proces je ovplyvňovaný tlakom pár oddelenej zlúčeniny, prispôsobenie prevádzkových podmienok kondenzátora umožňuje manipuláciu so širokým rozsahom koncentrácií a zlúčenín prítomných vo farmaceutickom priemysle.

Pri kryogénnej kondenzácii sa môže prietok pohybovať medzi 10 až 3 000 m<sup>3</sup>/h. Minimálne zaťaženie by malo byť vyššie ako 20 g/Nm<sup>3</sup> a tlak medzi 20 mbar a 6 bar. Kryogénna kondenzácia je preto vhodná pre nízke prietoky odpadového plynu a vysoké koncentrácie VOC. Zmenou teploty chladenia je možné získať rôzne typy rozpúšťadiel. Prevádzkové náklady závisia od použitého chladiaceho plynu. Táto technológia sa používa na frakcionáciu rozpúšťadlom.



### 14.5.2 OPTIMALIZÁCIA PROCESOV

Difúzne emisie vznikajú počas skladovania, prepravy a spracovania rastlinných olejov obsahujúcich určitý zvyškový hexán. Navyše môže dôjsť k fugitívnym emisiám cez príruby, ventily a čerpadlá, ale vo veľkej miere tomu zabraňuje vákuum v systéme.

Fugitívne emisie VOC môžu vzniknúť aj pri skladovaní, manipulácii a úniku rozpúšťadiel. Najčastejšie používané opatrenia na zníženie týchto emisií zahŕňajú zlepšenia procesu na zhromažďovanie unikajúcich pár z procesných systémov, skladovacích nádrží a manipulačných priestorov atď. v miestnych odsávacích ventilátoroch na následnú úpravu alebo znižovanie. Fugitívne emisie v tomto odvetví sú nižšie ako 0,1%.

Existuje široká škála osvedčených postupov a zlepšenia procesov, ktorých cieľom je znížiť emisie VOC. Medzi ne patria napr.:

- monitoring únikov,
- meranie prietoku,
- zvýšená efektívnosť z optimalizovaných procesných technológií,
- spätné odzdušnenie nádrží rozpúšťadiel počas plnenia zásobníkov,
- vylepšené systémy zberu odpadového plynu,
- implementácia systémov prevencie únikov.

## 14.6 PREHĽAD NAJLEPŠÍCH DOSTUPNÝCH TECHNÍK A MOŽNOSTÍ OBMEDZOVANIA PRCHAVÝCH ORGANICKÝCH LÁTKOV

Na získanie rastlinného oleja boli vyvinuté rôzne nové technológie:

- enzymatické postupy,
- výroba prostredníctvom superkritického CO<sub>2</sub>,
- využitie osmotického šoku,
- ultrazvuková extrakcia.

Žiadna z týchto nových techník však zatiaľ nie je realizovaná v priemyselnom meradle. Hlavné nevyriešené problémy majú ekonomický a/alebo technický charakter. Tieto technológie väčšinou vyžadujú značne viac energie ako bežná extrakcia na báze hexánu.

### 14.6.1 NOVÉ TECHNIKY

#### 14.6.1.1 PERKRITICKÁ EXTRAKCIA TEKUTÍN

Takmer 100% olejov zo semien sa môže extrahovať pomocou nadkritických kvapalín, ako je napríklad CO<sub>2</sub>. Táto metóda však potrebuje špeciálne zariadenie a tlak. V tomto extrakčnom procese sa CO<sub>2</sub> skvapalňuje pod tlakom a potom sa zohreje na teplotu, ktorá má vlastnosti ako kvapaliny, tak aj plynu. K tomu dochádza pri približne 80°C a 700 baroch. Výťažky s extrakciou nadkritickej tekutiny sú zvyčajne oveľa vyššie ako extrakty vykonané tradičnými technikami. Tento proces je 100% bez rozpúšťadiel, ale je veľmi energeticky náročný hlavne kvôli vysokému tlaku, ktorý je potrebné dosiahnuť.

#### 14.6.1.2 ENZYMATICKÁ EXTRAKCIA

Enzýmy sa používajú na degradáciu bunkových stien vodou, ktorá pôsobí ako rozpúšťadlo, čo veľmi uľahčuje frakcionáciu oleja. Hoci by tento proces viedol k zlepšeniu procesu, nie je implementovaný z dôvodu vysokých prevádzkových nákladov.

Enzymový proces poskytuje vyššiu kvalitu oleja a bielkovín a vyrábajú sa ďalšie produkty. Enzymatický proces je napriek tomu neekonomický kvôli nákladom na prevádzku a údržbu, ktoré sú asi 5,3-krát vyššie ako pri porovnateľnom zariadení na extrakciu rozpúšťadiel.

#### 14.6.1.3 OSMOTICKÝ ŠOK

Ide o náhlu reakciu pri osmotickom tlaku, ktorý spôsobuje pretrhnutie buniek. Realizácia tejto technológie zlyhala z ekonomických dôvodov.

#### 14.6.1.4 ULTRAZVUKOVÁ EXTRAKCIA

Ultrazvuková extrakcia môže urýchliť proces extrakcie. Ultrazvukové vlny sa používajú na vytváranie kavitatívnych bublín. Keď sa tieto bubliny zburstia v blízkosti bunkových stien, vytvárajú sa rázové vlny a kvapalnú prúdy, ktoré spôsobujú rozbitie bunkových stien a uvoľnenie ich obsahu do rozpúšťadla.

### ZHRNUTIE OPATRENÍ NA ZNÍŽENIE EMISÍ VOC

V nasledujúcej tabuľke sú zhrnuté opatrenia na zníženie emisií VOC:

Cieľ	Opis	
Systém bez obsahu VOC	-	-
Systémy so zníženým obsahom VOC	-	-
Optimalizácia procesov	Zber odpadového plynu Správna manipulácia s rozpúšťadlami Regenerácia / recyklácia rozpúšťadla Dobrá údržba	Platí vo všetkých prípadoch a podľa stavu techniky
Koncové odlučovacie zariadenia	Kondenzátor, odlučovač vody, ohrievač (boiler) Práčka na minerálne oleje Protitankový de-solventizer a toaster	Platí vo všetkých prípadoch a podľa stavu techniky