



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

256170
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
B 01 D 17/05

(22) Prihlášené 20 02 86
(21) (PV 1190-86.M)

(40) Zverejnené 13 08 87

(45) Vydané 15 11 88

(75)
Autor vynálezu

TRUBAČ KAROL ing., BRATISLAVA, BAXA JOZEF doc. ing. CSc.,
BRATISLAVA, MACHO VENDELÍN prof. ing. DrSc., člen korešpondent SAV,
PARTIZÁNSKE, KOPERNICKÝ IVAN RNDr. ing. CSc.,
HUBA FRANTIŠEK ing., SVENTEK JÁN ing., KŘÍŽKA PAVEL ing.,
HORVÁTH JOZEF, BRATISLAVA

(54) Spôsob spracovania slopových materiálov

1

2

Spôsob spracovania slopových materiálov, zvlášť ťažko rozložiteľných slopových emulzií z rafinérského a petrochemického spracovania ropy, obsahujúcich 3 až 75 % vody a mechanickej nečistoty, sa robí tak, že na 1 hmot. časť slopového materiálu sa za miešania a pri 10 až 98 °C pridá 0,02 až 2 hmot. časti vedľajšieho produktu z katalytickej oxidácie cyklohexánu na cyklohexanol a cyklohexanon, izolovaného zo stupňa „hydrolyzácie“ ako destilačný zvyšok (číslo kyslosti = 100 až 350 mg KOH/g; číslo zmydelnenia = 250 až 500 mg KOH/g) a/alebo vedľajší produkt z organochemických výrob obsahujúci najmenej jednu karboxylovú kyselinu C₁—C₄. Takto modifikovaný slopový materiál sa rozdelí. Spodná vodná vrstva sa odpúšťa do odpadných vôd, stredná a/alebo vrchná organická sa buď priamo spaľuje, alebo sa mieša s vykurovacím olejom, prípadne sa vedie do prvotného spracovania ropy.

Vynález sa týka spôsobu spracovania slopových materiálov, zvlášť ťažko rozložiteľných slopových emulzií, obsahujúcich produkty z rafinárskeho a petrochemického spracovania ropy, s premenlivým obsahom vody, organických i anorganických komponenty, vrátane mechanických nečistôt i využitia vedľajších produktov z veľkotonážnych petrochemických procesov.

V rafinériách ropy a v petrochemických závodoch sa obvykle z každého súboru výrobní, či dokonca jednotlivých výrobní osobitne spracovávajú vedľajšie produkty a tiež upravujú, či spracúvajú, resp. aspoň čiastočne čistia odpadné vody pred ich odvedením na finálnu úpravu alebo do verejných tokov. V niektorých prípadoch sa však spoločne z väčšieho súboru výrobní alebo z celého závodu spracovania ropy a petrochemických výrobní odvádzajú odpadné vody s meniacimi sa vlastnosťami. Kvalita a fyzikálnochemické vlastnosti odpadných vôd závisia od vlastností látok, rozpustných, emulgovaných alebo dispergovaných, ktoré sú v nej obsiahnuté. Tak množstvo uhľovodíkových a ďalších organických podielov, ktoré sa dostanú do odpadných vôd závisí aj od spôsobu a hĺbky spracovania ropy. V závodoch s palivárskoolejárskou schémou spracovania to býva až do 2 % hmot., ojedinele i viac na vstupnú ropu. V petrochemických závodoch do odpadných vôd sa dostávajú rôzne vedľajšie produkty a ojedinele znehodnotené časti i hlavných produktov, ako podiely z katalytických a deštruktívnych procesov, ako aj rôzne chemikálie s alkalickou alebo kyslou povahou. Takými sú alkalické roztoky s vysokou hodnotou pH, sírnik sodný, chlorid hlinitý, komplexy chloridu hlinitého, vody z regenerácie iónomeničov ap. K ďalším nečistotám odpadných vôd patrí piesok, častice hlin, rozpustné minerálne soli, hrdza a rôzne mechanické nečistoty z čistenia zariadení, skladovacích nádrží ako aj granuly polymérov. Aby nedochádzalo k prevádzkovým ťažkostiam, je zapotreby zásadné oddelenie odpadných vôd z rôznych výrobní a ich čistenie v samostatných okruhoch.

Ak sa však stretávajú v kanalizačnom zbernom systéme vody z rôznymi fyzikálno-chemickými vlastnosťami a vody s uhľovodíkovými a ďalšími organickými podielmi, či už pri nedostatočnom vybudovaní samostatných zberných čistiacich okruhov alebo pri rôznych technologických zarážkach, nábehoch alebo havarijných prepojeniach, dochádza k tvorbe viac alebo menej stabilných emulzií. Zvláštnym prípadom je vznik ťažkorozložiteľnej slopovej emulzie. Skladovaním slopových emulzií v nádržiach dochádza často k ďalšiemu zvyšovaniu ich stability, majú štruktúrnu viskozitu a nevyhovujúce tokové a ďalšie fyzikálne vlastnosti.

Slopové emulzie sa čiastočne spracovávajú rozsadzovacím ohrevom v nádržiach. Po niekoľkých dňoch státia sa odpustí spodná

vrstva vody a odčerpá sa vrchná uhľovodíková vrstva. Ostáva stredná vrstva slopu, ktorá sa skladuje v nádržiach. Keď vznikajú ťažkorozložiteľné slopové emulzie, separácia za tepla nevedie k požadovanému rozloženiu emulzie. Známe postupy rozloženia emulzie za použitia deemulgátorov iónového i neiónového typu pri rôznom pH, elektrolytov s viacmocnými iónmi, adsorpcie iónov, použitie elektrostatického poľa a odstredovania, nedávajú uspokojivé výsledky. Zrejme aj z toho dôvodu, že zastúpenie komponentov stabilizujúcich slopové emulzie je premenlivé. Preto využitie takýchto slopov ako energetického paliva vyžaduje špeciálne upravené spaľovacie zariadenie, lebo slopové emulzie sa výrazne líšia vo viacerých základných kvalitatívnych parametroch od komerčného vykurovacieho oleja. Majú štruktúrnu viskozitu, nevyhovujúce tokové vlastnosti, premenlivý obsah vody a vo vode rozpustených alebo dispergovaných látok a v závislosti od obsahu vody aj premenlivú zníženú výhrevnosť. V skladovacích nádržiach sa nachádzajú v nehomogénnych vrstvách s meniacimi sa vlastnosťami a obsahujú zvýšený obsah mechanických nečistôt, ktoré nezriedka svojou veľkosťou presahujú bežné otvory dýz v olejových horákoch. Pokrokom v riešení tohto problému je spôsob komplexného spracovania slopových emulzií podľa čs. autorského osvedčenia 212 353, spočívajúci v intenzívnom miešaní slopov pri teplote 20 až 95 °C za prídavku 0,01 až 5 % hmot. kyseliny (kyselina sírová, kyselina dusičná, kyselina octová, kyselina citrónová, alkylsulfonové kyseliny) schopnej vytvárať so zásaditými zložkami emulzie slopov vodorozpustné soli alebo kovové mydlá a/alebo s prísadou látky s dispergačnými vlastnosťami v množstve 0,01 až 3 % hmot., pričom po oddelení mechanických nečistôt sa emulzia po homogenizácii spaľuje priamo alebo po homogenizácii spaľuje priamo alebo sa mieša s vykurovacím olejom v hmotnostnom pomere 1:1 až 1:100, alebo sa modifikovaná slopová emulzia po homogenizácii nechá rozdeliť usadzovaním. Vrchná vrstva s prevahu emulzie typu v/o sa vracia do prvotného spracovania ropy, stredná vrstva s prevahou emulzie typu o/v, alebo zmesného typu sa spaľuje priamo alebo po zamiešaní s vykurovacím olejom a spodná vrstva tvorená prevažne vodou sa odpustí do chemicky znečistených vôd. Avšak nevýhodou takého spracovania ťažkorozložiteľných emulzií je len ich stekutenie tak, že prakticky nedochádza alebo len čiastočne dochádza k ich odvodneniu a tak v uhľovodíkových materiáloch zostáva veľa emulzie a tým vody, čo komplikuje ich použitie ako samotných, tak aj v kombinácii s ťažkými vykurovacími olejmi, v ktorých sa mení nielen obsah uhľíkových zložiek, ale môže dôjsť dokonca k rozvrstveniu. Také emulzie v podstate nemožno vracáť do prvotného spraco-

vania ropy. Navyše prísady kyselín, zvlášť kyseliny chlorovodíkovej, ale aj ďalších spôsobujú koróziu skladovacích, ale aj manipulačných spracovacích a spaľovacích zariadení. Preto si vyžadujú antikorozívne prísady, či iné inhibítory korózie zariadení.

Naproti tomu spôsob spracovania slopových materiálov, zvlášť ťažkorozložiteľných slopových emulzií z rafinérského a petrochemického spracovania ropy obsahujúcich 3 až 75 % hmot. vody, s obsahom mechanických nečistôt 0,1 až 25 % hmot. sa uskutočňuje tak, že na 1 hmot. časť slopového materiálu sa za miešania pri teplote 10 až 98 °C jednorázovo alebo po častiach pridá celkom 0,02 až 2 hmot. časti vedľajšieho produktu z katalytickej oxidácie cyklohexánu na cyklohexanol a/alebo cyklohexanón, izolovaného zo stupňa „hydrolyzácie“ ako destilačný zvyšok po oddelení podstatnej časti vody o číslach kyslosti 100 až 350 mg KOH/g, číslach zmydelnenia 250 až 500 mg KOH/g, hydroxylovom číslach 2 až 8 % hmot. OH a brómovom číslach 5 až 35 g Br/100 g a/alebo vedľajší produkt z organochemických výrob obsahujúci najmenej jednu karboxylovú kyselinu C₁ až C₄ a takto modifikovaný slopový materiál sa rozdelí odstreďovaním a/alebo usadzovaním.

Výhodou spôsobu komplexného spracovania slopových materiálov, zvlášť ťažkorozložiteľných slopových emulzií podľa tohto vynálezu je hlboké odvodnenie slopových emulzií, či slopových materiálov, čo sa dosiaha nepodarilo žiadnymi deemulgátormi a ani známymi postupmi odvodnenia slopov. Získaný materiál v podstate zbavený vody, prípadne obsahujúci malé množstvo emulgovanej vody (obvykle pod 5 %) a navyše obsahujúci časť vedľajšieho produktu, z procesu katalytickej oxidácie cyklohexánu na cyklohexanol a cyklohexanón s výhrevnosťou okolo 29 MJ/kg, umožňuje použiť ako palivo alebo komponent palív s prakticky stabilnou výhrevnosťou alebo dokonca pridávať do ropy vedenej na destiláciu. Takýto materiál je dobre miešateľný s inými uhľovodíkovými palivami, hlavne v dôsledku dobrého odvodnenia, ale aj prísad poloesterov, esterov, laktónov, karboxylových kyselín C₂ až C₆ a ďalších kyslíkatých organických zlúčenín. Uvedené zlúčeniny spolu s prítomnými kyslými zložkami spôsobujú účinné rozrušenie stabilných slopových emulzií a výrazné zníženie štruktúrnej viskozity takto vytvoreného paliva, či komponentu palív so zlepšenou čerpaťnosťou alebo spracovávanej ropy. Prímеси zlúčenín kobaltu majú tiež priaznivý katalytický účinok na spaľovanie.

Vedľajší produkt z procesu katalytickej oxidácie cyklohexánu na cyklohexanol a cyklohexanón izolovaný ako destilačný zvyšok (označovaný ako tzv. MEK), zbavený časti vody z hydrolyzačnej kolóny výrobne cyklohexanolu, resp. cyklohexanónu máva číslach kyslosti v rozsahu 100 až 350 mg KOH/g,

najčastejšie však 250 ± 30 mg KOH/g. Číslach zmydelnenia 250 až 500 mg KOH/g, najčastejšie však 400 ± 30 mg KOH/g; vody 4 až 10 % hmot.; brómové číslach 5 až 35 g Br/100 gramov a hydroxylové číslach 2 až 8 % hmot. OH. Spravidla obsahuje pod 0,02 % hmot. kobaltu vo forme zlúčenín kobaltu, ako aj stopové množstvá iných kovov.

V prípade vedľajšieho produktu z organochemických výrob obsahujúci najmenej jednu karboxylovú kyselinu C₁ až C₄, vhodný je hlavne destilačný zvyšok z regenerácie kyseliny octovej, resp. rektifikácie vinylacetátu vo výrobní vinylacetátu katalytickou adíciou kyseliny octovej na acetylén, obsahujúci zo 60 až 100 % zmes kyseliny octovej, acetanhydridu a etylidéndiacetátu. V takomto destilačnom zvyšku býva najčastejšie 65 ± 10 % kyseliny octovej, 12 ± 5 % acetanhydridu, pričom zvyšok do 100 % tvorí etylidéndiacetát, vinylacetát, polyméry vinylacetátu apod. Patrí sem aj destilačný zvyšok z výroby kyseliny octovej, ako aj zmesi kyselín mravčej, octovej a propionovej z vypieracích vôd výrobne cyklohexanónu.

Spôsob podľa tohto vynálezu sa najlepšie uskutočňuje diskontinuálne, môže sa však robiť aj polokontinuálne a kontinuálne.

Ďalšie podrobnosti spôsobu komplexného spracovania slopových materiálov, ako aj ďalšie výhody sú zrejmé z príkladov.

Príklad 1

Analýzou dvoch vzoriek vedľajšieho produktu z katalytickej oxidácie cyklohexánu na cyklohexanol a/alebo cyklohexanón, izolovaných v rôznych obdobiach ako destilačný zvyšok z varáka hydrolyzačnej kolóny po oddelení spravidla podstatnej časti vody (napr. kolónou D 110), zbavený časti vody, z hydrolyzačnej kolóny výrobne cyklohexanolu a cyklohexanónu, označovaný ako MEK (1) a MEK (2) sa zistili tieto hodnoty [v zátvorke sa týka MEK (2)]: voda = 6,9 (6,1) % hmot.; číslach kyslosti = 256,3 (253,8) mgKOH/g; číslach zmydelnenia = 412,8 (403,7) mgKOH/g; OH = 4,7 (4,3) % hmot.; bromové číslach = 23,1 (21,8) g Br/100 g; hustota pri 20 °C (d_{4}^{20}) = 1 104 (1 109) kgm⁻³; pri 30 °C (d_{4}^{30}) = 1 100 (1 086) kgm⁻³; pri 40 °C = 1 087 (1 078) kgm⁻³; hustota pri 50 °C (d_{4}^{50}) = 1 079 (1 070) kgm⁻³; dynamická viskozita pri 20 °C = 268,9 (233,2) mPa.s; pri 30 °C = 124,4 (126,4) mPa.s; pri teplote 40 °C = 64,8 (71,4) mPa.s; pri 50 °C = 38,7 (43,1) mPa.s; obsah kobaltu vo forme zlúčenín = 0,01 (0,01) % hmot., popol = 0,05 (0,04) % hmot. Pozostáva zo zmesi monokarboxylových a dikarboxylových kyselín, hydroxy- a ketokyselín, ich cyklohexylesterov. Ďalej sú prítomné laktóny v monomérnej forme, ale aj diméry a polyméry. Identifikovali sa monokarboxylové kyseliny (kyselina maslová, valerová a kapró-

nová), ďalej dikarboxylové kyseliny (jantarová, glutárová, adipová) a hydroxykyseliny (delta-hydroxymaslová kyselina, hydroxyvalerová kyselina, hydroxykaprónová kyselina). Potom estery uvedených a ďalších kyselín (valeran cyklohexylnatý; kaprónon cyklohexylnatý; glutaran cyklohexylnatý; adi-

pan cyklohexylnatý). Okrem toho obsahujú prímеси zlúčenín kobaltu, železa, niklu, titánu a zinku.

Z troch nádrží rafinérsko-petrochemického závodu sa odoberú vzorky slopových materiálov A, B, C, ktorých charakteristika je uvedená v tabuľke 1.

Tabuľka 1

Označenie vzorky	Zloženie slopového materiálu		Vlastnosti slopového materiálu
	obsah vody (% hmot.)	obsah mechanických nečistôt (% hmot.)	
A	32	8,3	Kašovitá konzistencia, nehomogénne vrstvy, zmesný typ emulzie
B	67	17,0	Hnedá kľkovitá emulzia, štruktúrna viskozita, nehomogénne vrstvy s prevahou emulzie o/v
C	12,3	5,1	Hrubodisperzná emulzia, hodnota pH = 6,8, s prevahou emulzie v/o

Za intenzívneho miešania a pri teplote $48 \pm 2^\circ\text{C}$ sa k 1 hmot. časti vzorky A slopového materiálu pridalo 0,15 hmot. časti destilačného zvyšku (MEK 1) a po 10 min. sa zastavilo miešanie. Slopový materiál sa rozdelil na 3 vrstvy, pričom spodnú vrstvu tvorila v podstate vodná vrstva obsahujúca 86,3 % všetkej vody pochádzajúcej ako zo slopového materiálu ale aj z pridanej zložky MEK-1. Strednú vrstvu tvorila hlavne pridaná MEK-1, so zvyškovou vodou a uhľovodíkmi s výhrevnosťou okolo 32 MJ/kg a vrchnú vrstvu tvorili prevážne uhľovodíky s nižším obsahom MEK-1, ktoré sú jednak vhodným palivom, komponentom ťažkého vykurovacieho oleja i komponentom do nástreku primárneho spracovania ropy.

Vzorka slopového materiálu B sa rozdelila na 3 časti. K prvej časti vzorky sa k 1 hmot. časti pridalo 0,20 hmot. časti destilačného zvyšku (MEK-2); k druhej sa k 1 hmot. časti pridalo 1 hmot. časť MEK-2 a k tretej až 1,5 hmot. časti MEK-2. Všetky 3 vzorky sa intenzívne miešali pri teplote $88 \pm 5^\circ\text{C}$ počas 15 min. Potom sa miešanie zastavilo a vzorky sa rozvrstvili. Prvá vzorka sa rozdelila na 3 vrstvy, pričom vo vodnej spodnej vrstve bolo 87,9 % všetkej vody zo systému, v druhej a tretej, ktoré sa rozdelili len na dve vrstvy, spodnú tvorilo až 90,1, resp. 91,2 % všetkej vody zo systémov a vrchnú tvorila v podstate nízkoviskózná organická fáza, ktorá sa použila ako komponent nielen ťažkého, ale aj ľahkého vykurovacieho oleja. K tretej vzorke slopového materiálu C sa k hmot. časti pridalo 0,06 hmot. časti destilačného zvyšku MEK 1. Po 20 min. intenzívneho miešania pri teplote $64 \pm 3^\circ\text{C}$ sa nechala vzorka rozvrstviť. Vznikli 3 vrstvy, pričom najmenšiu spodnú vrstvu obsahovalo 82 % všetkej vody dodanej do systému, ktorá sa odvieďa na čistenie. Stredná a vrchná vrstva sa svojim zložením podobala vrstvám strednej a vrchnej získanej zo vzorky slopového materiálu A.

Príklad 2

K 1 hmot. časti slopového materiálu s obsahom ťažkorozložiteľnej emulzie a s obsahom celkovej vody 34,2 % hmot. a 9,1 % hmot. mechanických nečistôt, ktoré sa oddelili filtráciou, sa za intenzívneho miešania a pri teplote $66 \pm 3^\circ\text{C}$ pridalo 0,05 hmot. časti MEK-1. Po 20 min. miešania a ochladení na 24°C sa získaný materiál sedimentáciou rozvrstvil na spodnú, v podstate vodnú vrstvu, tvorenú 90,5 % z vody pochádzajúcej zo slopového materiálu a MEK 1. Vrchná, v podstate organická nízkoviskózná vrstva sa formulovala s ťažkým, alebo aj ľahkým vykurovacím olejom v pomere 1:2. Tiež samotná bola vhodným palivom hlavne miesto ťažkého vykurovacieho oleja, ďalej v hmotnostnom pomere 1:1 s ťažkým vykurovacím olejom, u ktorého sa navyše zlepšili aj tokové vlastnosti a znížila sa teplota tuhnutia.

Príklad 3

Postupovalo sa podobne ako v príklade 2, len mechanické nečistoty sa odstránili z jednotlivých vrstiev po ich oddelení. Rýchlosť separácie mechanických častíc bola takmer dvakrát vyššia ako v príklade 2.

Príklad 4

K 1 hmot. časti slopového materiálu s obsahom ťažkorozložiteľnej emulzie s obsahom celkovej vody 34,2 % hmot. a 9,1 % hmot. mechanických nečistôt sa za intenzívneho miešania a pri teplote $66 \pm 3^\circ\text{C}$ pridalo 0,2 hmot. časti MEK-1 a 0,2 hmot. časti destilačného zvyšku z regenerácie kyseliny octovej z výroby vinylacetátu, obsahujúceho 73,1 % kyseliny octovej, 13,3 % acetanhydridu, 11,3 % etylidendiacetátu, prímеси živíc a vinylacetátu. Po 20 min. intenzívneho mie-

šania sa nechal modifikovaný slopový materiál sedimentovať. Vytvorili sa dve vrstvy, pričom spodná — vodná vrstva sa odpustila do kanalizácie chemických vôd a vrchná sa zbaví a filtráciou mechanických nečistôt a využila sa ako palivo miesto ťažkého vykurovacieho oleja.

Príklad 5

Postupuje sa podobne ako v príklade 4, len miesto MEK-1 sa použilo 0,2 hmot. časti zmesi kyselín mravčej, octovej a propionovej vo forme vodného roztoku — vypieracích kyslých vôd z výroby cyklohexanónu (kyslé vypieracie vody zo separátora DS-104 mali zloženie: kyselina mravčia = 3,8 % hmot., kyselina octová = 1,5 % hmot.; kyselina propionová = 1,6 % hmot.; cyklohexán = 0,1 % hmot.; cyklohexanol = 1,15 % hmot.; voda = 92,4 % hmot.). Podiel vrchnej organickej vrstvy v porovnaní s príkladom 4 bol o 14 % nižší. Po zbavení mecha-

nických nečistôt filtráciou sa využila vrchná vrstva ako vykurovací olej.

Príklad 6

Postupuje sa podobne ako v príklade 2, len miesto 0,05 hmot. častí MEK-1 sa pridá 0,5 hmot. častí a po dokonalom zamiešaní sa materiál rozdelí kontinuálnym odstredovaním na jednotlivé fázy. Organická fáza sa vedie do vykurovacieho oleja.

Príklad 7

Postupuje sa podobne ako v príklade 2, len miesto 0,05 hmot. častí MEK-1 sa pridá 0,4 hmot. častí a navyše 0,1 hmot. časť destilačného zvyšku z regenerácie kyseliny octovej z výroby vinylacetátu, obsahujúceho 78,1 % kyseliny octovej, 8,1 % acetanhydridu, 11,1 % etylidéndiacetátu, 0,2 % vinylacetátu a prímеси živíc. Po dokonalom zamiešaní sa modifikovaný slopový materiál rozdelí kontinuálnym odstredovaním na jednotlivé fázy.

PREDMET VYNÁLEZU

1. Spôsob spracovania slopových materiálov, zvlášť ťažko rozložiteľných slopových emulzií z rafinérského a petrochemického spracovania ropy obsahujúcich 3 až 75 % hmot. vody, s obsahom mechanických nečistôt 0,1 až 25 % hmot., vyznačujúci sa tým, že na 1 hmot. časť slopového materiálu sa za miešania pri teplote 10 až 98 °C jednorázove alebo po častiach pridá celkom 0,02 až 2 hmot. častí vedľajšieho produktu z katalytickej oxidácie cyklohexánu na cyklohexanol a/alebo cyklohexanón, izolovaného zo stupňa „hydrolyzácie“ ako destilačný zvyšok po oddelení podstatnej časti vody o čísle kyslosti 100 až 350 mg KOH/g, čísle zmydelnenia 250 až 500 mg KOH/g, hydroxylovom čísle 2 až 8 % hmot. OH a brómovom čísle 5 až 35 g Br/100 g a/alebo vedľajší produkt z organochemických výrob obsahujúci najmenej jednu karboxylovú kyselinu C₁ až C₄ a takto modifikovaný slopový materiál sa rozdelí odstredovaním a/alebo usadzovaním.

2. Spôsob spracovania slopových materiálov podľa bodu 1 vyznačený tým, že vedľajší produkt z organochemických výrob obsahu-

júci najmenej jednu karboxylovú kyselinu tvorí destilačný zvyšok z regenerácie kyseliny octovej alebo rektifikácie výroby vinylacetátu, obsahujúci zo 60 až 100 % zmes kyseliny octovej, acetanhydrid a etylidéndiacetát a/alebo zmes kyselín C₁ až C₃ vo vypieracích vodách z výroby cyklohexanónu a/alebo cyklohexanolu.

3. Spôsob spracovania slopových materiálov podľa bodu 1 a 2 vyznačený tým, že zo slopového materiálu sa prípadne prítomné mechanické nečistoty aspoň sčasti oddelia pred pridaním vedľajších produktov a/alebo po oddelení podstatnej časti vody filtráciou a/alebo sedimentáciou a/alebo odstredovaním.

4. Spôsob spracovania slopových materiálov podľa bodu 1 až 3, vyznačený tým, že po rozdelení slopového materiálu vrstva tvorená prevážne vodou sa odpúšťa do chemicky znečistených odpadných vôd a organická alebo prevážne organická vrstva sa spaľuje priamo alebo sa mieša s vykurovacím olejom a/alebo sa vedie do prvotného spracovania ropy.