

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202191400** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки
2021.10.01

(51) Int. Cl. **B01D 21/01** (2006.01)
C02F 1/56 (2006.01)
C02F 103/10 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2019.12.18

(54) **СПОСОБ ОБРАБОТКИ СУСПЕНЗИЙ ТВЕРДЫХ ЧАСТИЦ В ВОДЕ ПРИ
ИСПОЛЬЗОВАНИИ АМФОТЕРНЫХ ПОЛИМЕРОВ**

(31) **FR1873519**

(32) **2018.12.20**

(33) **FR**

(86) **PCT/EP2019/086070**

(87) **WO 2020/127568 2020.06.25**

(71) Заявитель:

С.П.С.М. СА (FR)

(72) Изобретатель:

**Тиззотти Морган, Рид Эмманюэль,
Фавро Седрик, Гайар Никола (FR)**

(74) Представитель:

Фелицына С.Б. (RU)

(57) Изобретение относится к способу обработки стоков, предназначенному для обработки водных стоков, содержащих твердые частицы, при этом способ включает добавление к стокам по меньшей мере одного растворимого в воде полимера, включающего по меньшей мере один неионный мономер и по меньшей мере один анионный мономер, и полученного в результате проведения регулируемой радикальной полимеризации, при этом упомянутый полимер характеризуется вязкостью UL в диапазоне между 2 и 4,5 сП.

A1

202191400

202191400

A1

СПОСОБ ОБРАБОТКИ СУСПЕНЗИЙ ТВЕРДЫХ ЧАСТИЦ В ВОДЕ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ АМФОТЕРНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Изобретение относится к способу обработки стоков, предназначенному для обработки суспензии твердых частиц в воде, такой как минеральные хвосты (остатки). Данный способ включает стадию введения в контакт, заключающуюся во введении суспензии твердых частиц в воде в контакт с конкретным растворимым в воде полимером.

Изобретение относится к обработке хвостов (остатков) от горно-добычных работ в форме водных стоков, содержащих твердые частицы. Способ изобретения делает возможным отделение всей или части воды от водных стоков, которые содержат твердые частицы. Данный способ включает добавление к стокам, по меньшей мере, одного растворимого в воде полимера, полученного в результате проведения регулируемой радикальной полимеризации.

Изобретение также относится к композиции, содержащей водные стоки, которые содержат подвергнутые обработке твердые частицы, и растворимый в воде полимер, полученный в результате проведения регулируемой радикальной полимеризации. Предпочтительно оно относится к композиции, содержащей водные стоки, которые содержат твердые частицы, и, по меньшей мере, один растворимый в воде полимер, полученный в результате проведения регулируемой радикальной полимеризации.

В нескольких способах добычи в горнодобывающей промышленности производят хвосты в форме водных стоков, которые содержат твердые частицы. Например, производство углеводородов из нефтеносных песков или битуминозных, или дегтевых песков приводит к формированию таких хвостов от горно-добычных работ. Поэтому рациональное обращение с хвостами от горно-добычных работ составляет основную проблему для горнодобывающей промышленности, в частности, с самого начала разработки нефтеносных песков и проведения операций с ними. Таким образом, добывающим компаниям вменяется в обязанность определение наиболее уместного варианта безопасного и эффективного утилизирования данных побочных продуктов. Размеры нефтеносных песков делают данную проблему еще более значительной.

В одном общем варианте такие материалы хвостов или пустая порода также формируются в операциях по осуществлению горно-добычных работ, в частности, во время добычи руд для производства угля, алмазов, фосфата или всевозможных разнообразных металлов, например, алюминия, платины, железа, золота, меди, серебра и тому подобного. Такие хвосты также могут представлять собой результат переработки руд или, в действительности, осуществления промышленных способов или способов

промывания.

Хвосты горно-добывающей промышленности могут принимать всевозможные разнообразные формы, такие как, в частности, шлам. В общем случае они представляют собой суспензии твердых частиц в воде.

Поэтому в общем случае хвосты от нефтеносных песков состоят из воды, глины, песка и остаточных углеводородов, производящихся в технологическом процессе добычи.

Существовавшие в истории и современные практические технологии в промышленности заключались в перекачивании хвостов в обширные отстойные пруды (пруды для хвостов). Впоследствии наиболее тяжелый материал, в основном представляющий собой песок, образует отложения на дне, в то время как вода поднимается к поверхности и может быть отправлена на рецикл. Промежуточный слой, известный под наименованием лежалых мелких хвостов (ЛМХ), в общем случае образован из 70% (масс.) воды и 30% (масс.) мелких частиц глины. Естественным образом слою лежалых мелких хвостов могли бы потребоваться столетия для затвердевания. Продолжающееся развитие операций по осуществлению горно-добычных работ сделало необходимым создание возрастающего количества отстойных прудов, которые все время увеличиваются в своем размере.

Таким образом, минеральные шлам или взвесь, произведенные при использовании технологических процессов физической или химической обработки нефтеносных или дегтевых песков, хранят в открытых сборниках или бассейнах, прудах, удерживающих дамбах (хвостовых дамбах) или насыпях в полужидкой форме. Поэтому данные большие объемы хранящегося шлама составляют реальную опасность, в частности, в случае разрушения плотин.

В частности, вследствие технических, экологических или нормативно-правовых требований теперь стало необходимо отыскать способ ускорения или улучшения эффективности в отношении преобразования лежалых хвостов в устойчивое прочное отложение, которое после этого может быть окультурено и восстановлено.

В соответствии с экологическими правилами и предписаниями стали обязательными рекультивация и восстановление почвы после разработки недр.

Также существует и потребность в ускорении обработки и переработки шахтных хвостов, в частности, в результате увеличения степени осаждения хвостов в целях эффективного отправления воды на рецикл, а также уменьшения объема хвостов.

В одном общем варианте отделение и отправление на рецикл всей или части воды, содержащейся в водных стоках от горно-добычных работ, рассматриваются в качестве существенных целей во время проведения операций по осуществлению горно-добычных

работ. Таким образом, технологические процессы обработки водных стоков, которые содержат твердые частицы, служат достижению существенной цели, заключающейся в улучшении эффективности и выхода по отделению воды, в частности, с учетом отправления отделенной воды на рецикл, а также обеспечения возможности легкого обращения с отвальными хвостами. Увеличение данной результирующей эффективности отделения воды (то есть, результирующего высвобождения воды или РВВ) представляет собой важную цель способов и технологических процессов обработки водных стоков, которые содержат твердые частицы.

Известны разнообразные способы обработки в виде физической обработки данных хвостов от горно-добычных работ, например, центрифугирование, фильтрование, электрофорез и электрокоагулирование.

С другой стороны, также продолжают возникать и новые химические технологические процессы. Например, известные способы включают соответствующие варианты, включающие добавление химических реагентов, таких как силикат натрия, органические флокулянты, неорганические коагулянты, окислители, восстановители или даже диоксид углерода. Также известная практическая технология представляет собой и использование в качестве коагулянтов или флокулянтов синтетических полимеров в целях отделения твердых веществ от жидкости.

Однако, данные методики не используются для получения полностью эффективного решения встречающихся проблем, в частности, с точки зрения техники, экологии или общественного интереса.

В дополнение к этому, полимеры, используемые в настоящее время, характеризуются наличием ограничения на дозировку, за пределами которого соответствующие элементы эксплуатационных характеристик больше уже не претерпевают улучшения, а, в действительности, даже могут ухудшаться.

Поэтому необходимо иметь возможность владения доступными способами, которые обеспечивают наличие средств, позволяющих найти решение для всех или части проблем, встречающихся в способах предшествующего уровня техники.

Таким образом, в изобретении предлагается способ обработки стоков, предназначенный для обработки водных стоков, которые содержат твердые частицы, при этом способ включает добавление к стокам, по меньшей мере, одного растворимого в воде полимера, полученного в результате проведения регулируемой радикальной полимеризации, при этом упомянутый полимер характеризуется вязкостью UL (сверхнизкой) (вязкостью в растворе) в диапазоне между 2 и 4,5 сПз.

Изобретение также относится к способу обработки стоков, предназначенному для

обработки водных стоков, которые содержат твердые частицы, при этом способ включает добавление к стокам, по меньшей мере, одного растворимого в воде полимера, включающего, по меньшей мере, один неионный мономер и, по меньшей мере, один анионный мономер, и полученного в результате проведения регулируемой радикальной полимеризации, при этом упомянутый полимер характеризуется вязкостью UL в диапазоне между 2 и 4,5 сПз.

Термин «растворимый в воде полимер» понимается как относящийся к полимеру, который при стимулировании его растворения в результате перемешивания в воде при температуре 25°C и концентрации 50 г/л обеспечивает получение раствора, свободного от нерастворимых частиц.

Методики регулируемой радикальной полимеризации (РРП) включают такие методики, как полимеризация в результате переноса атома иода (полимеризация с переносом атома иода – ППАИ), полимеризация, регулируемая при использовании нитроксидов, (нитроксид-опосредованная полимеризация – НОП), полимеризация в результате переноса атома (радикальная полимеризация с переносом атома – РППА), в результате обратимого присоединительного фрагментационного переноса цепи (полимеризация с обратимым присоединительным фрагментационным переносом цепи – ОПФПЦ), что включает технологию МДОК (макромолекулярный дизайн в результате обмена ксантогенатов), различные вариации полимеризаций при использовании металлоорганических соединений (радикальная полимеризация, опосредованная металлоорганическим соединением, – РПОМС), радикальная полимеризация, регулируемая при использовании гетероатомных соединений, (радикальная полимеризация, опосредованная гетероатомными органическими соединениями, – РПОГОС).

В одном предпочтительном варианте регулируемая радикальная полимеризация является полимеризацией в результате обратимого присоединительного фрагментационного переноса цепи ОПФПЦ (полимеризация с обратимым присоединительным фрагментационным переносом цепи).

Все из данных методик имеют в своей основе обратимое равновесие, устанавливающееся между частицей с неактивированным активным центром и частицей с активированным активным центром (растущим макрорадикалом), как это проиллюстрировано на фиг. 10.

Данный технологический процесс активирования-деактивирования обеспечивает цепям возможность расти с одной и той же скоростью (в одной и той же степени) вплоть до полного потребления мономера, что, таким образом, делает возможными

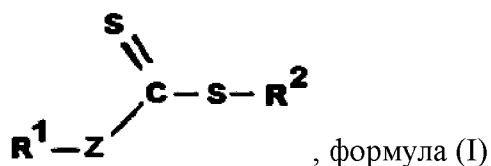
регулирование молекулярных масс полимеров и, тем самым, получение узких распределений молекулярных масс. Это также будет делать возможным и сведение к минимуму гетерогенности композиции. Обратимое дезактивирование растущих цепей может быть приписано сведению к минимуму необратимых реакций обрыва цепи. Огромное большинство полимерных цепей остается в неактивированной форме и поэтому являются реактивируемыми. Таким образом, после этого возможной является функционализация концов цепей в целях инициирования других режимов полимеризации или достижения удлинений цепей. В этом заключается ключевой момент достижения высоких молекулярных масс, регулируемых архитектур и композиций.

Поэтому регулируемая радикальная полимеризация представляет следующие далее отличительные особенности:

1. На протяжении всей продолжительности реакции фиксируется количество полимерных цепей;
2. Все полимерные цепи растут с одной и той же скоростью, что в результате приводит к:
 - линейному увеличению молекулярных масс;
 - узкому распределению молекулярных масс;
3. Среднюю молекулярную массу регулируют при использовании молярного соотношения мономер/предшественник.

Регулируемая природа является еще более ярко выраженной, поскольку степень реактивирования радикальных цепей является очень высокой в сопоставлении со степенью роста (наращивания) цепи. Однако, в определенных случаях степень реактивирования радикальных цепей является меньшей или равной в сопоставлении со степенью наращивания цепи. В данных случаях не соблюдаются представленные выше условия 1 и 2, и, следовательно, регулирование молекулярных масс является невозможным.

В одном предпочтительном варианте регулирующую радикальную полимеризацию проводят при использовании регулятора, описывающегося формулой (I):



в которой

- Z = O, S или N;

- R¹ и R², будучи идентичными или различными, представляют собой:

• группу (i): алкил, ацил, алкенил или алкинил, необязательно замещенные; или

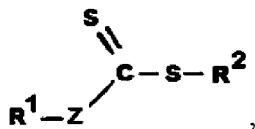
- углеродное кольцо (ii), либо насыщенное, либо ненасыщенное, необязательно замещенное или ароматическое; или

- гетероцикл (iii), либо насыщенный, либо ненасыщенный, необязательно замещенный или ароматический;

при этом возможным является замещение данных групп и колец (i), (ii) и (iii) замещенными ароматическими группами; или группами: алкоксикарбонил или арилоксикарбонил (-COOR), карбокси (-COOH), ацилокси (-O₂CR), карбамоил (-CONR₂), циано (-CN), алкилкарбонил, алкиларилкарбонил, арилкарбонил, арилалкилкарбонил, фталимидо, малеимидо, сукцинимидо, амидино, гуанидино, гидроксид (-OH), амин (-NR₂), атом галогена, аллил, эпокси, алкокси (-OR), S-алкил, S-арил; группами, которые являются гидрофильными или ионными по своей природе, такими как в случае солей, полученных из щелочных металлов и карбоновых кислот, солей, полученных из щелочных металлов и сульфоновых кислот, полиалкиленоксидных цепей (полиоксиэтилена POE, полиоксипропилена POP), катионных заместителей (четвертичных аммониевых солей);

причем R представляет собой алкильную или арильную группу.

В одном более предпочтительном варианте регулирующую радикальную полимеризацию проводят при использовании регулятора, описываемого формулой (I):



формула (I)

в которой

- Z = O, S или N;

- R¹ и R², будучи идентичными или различными, представляют собой:

- группу (i): линейный или разветвленный алкил, содержащий от 1 до 20 атомов углерода, предпочтительно от 1 до 10 атомов углерода, необязательно замещенный; линейный или разветвленный ацил, содержащий от 1 до 20 атомов углерода, предпочтительно от 1 до 10 атомов углерода, необязательно замещенный; линейный или разветвленный алкенил, содержащий от 2 до 20 атомов углерода, предпочтительно от 2 до 10 атомов углерода, необязательно замещенный; или линейный или разветвленный алкинил, содержащий от 2 до 20 атомов углерода, предпочтительно от 2 до 10 атомов углерода, необязательно замещенный; или

- углеродное кольцо (ii), либо насыщенное, либо ненасыщенное, необязательно замещенное или ароматическое, содержащее от 4 до 7 атомов углерода, предпочтительно

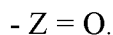
от 5 до 6 атомов углерода; или

- гетероцикл (iii), либо насыщенный, либо ненасыщенный, необязательно замещенный или ароматический, содержащий 1, 2 или 3 гетероатома, выбираемые из O, N или S, и от 3 до 6 атомов углерода, предпочтительно от 4 до 5 атомов углерода;

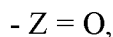
при этом возможным является замещение данных групп и колец (i), (ii) и (iii) замещенными ароматическими группами; или группами: алкоксикарбонил или арилоксикарбонил (-COOR), карбокси (-COOH), ацилокси (-O₂CR), карбамоил (-CONR₂), циано (-CN), алкилкарбонил, алкиларилкарбонил, арилкарбонил, арилалкилкарбонил, фталимидо, малеимидо, сукцинимидо, амидино, гуанидино, гидроксид (-OH), амин (-NR₂), атом галогена, аллил, эпокси, алкокси (-OR), S-алкил, S-арил; группами, которые являются гидрофильными или ионными по своей природе, такими как в случае солей, полученных из щелочных металлов и карбоновых кислот, солей, полученных из щелочных металлов и сульфоновых кислот, полиалкиленоксидных цепей (полиоксиэтилена POE, полиоксипропилена POP), катионных заместителей (четвертичных аммониевых солей);

причем R представляет собой линейную или разветвленную алкильную группу, содержащую от 1 до 20 атомов углерода, предпочтительно от 1 до 10 атомов углерода, или арил, содержащий от 6 до 10 атомов углерода.

В соответствии с одним предпочтительным вариантом осуществления регулятор описывается формулой (I), в которой:



В соответствии с еще одним предпочтительным вариантом осуществления регулятор описывается формулой (I), в которой:

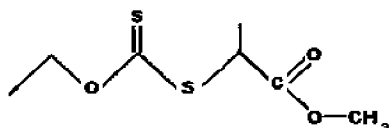


- R¹ и R², будучи идентичными или различными, представляют собой группу (i): линейный или разветвленный алкил, содержащий от 1 до 20 атомов углерода, предпочтительно от 1 до 10 атомов углерода; линейный или разветвленный ацил, содержащий от 1 до 20 атомов углерода, предпочтительно от 1 до 10 атомов углерода; линейный или разветвленный алкенил, содержащий от 2 до 20 атомов углерода, предпочтительно от 2 до 10 атомов углерода; или линейный или разветвленный алкинил, содержащий от 2 до 20 атомов углерода, предпочтительно от 2 до 10 атомов углерода; при этом данные группы являются необязательно замещенными одной или несколькими замещенными ароматическими группами, содержащими от 4 до 7 атомов углерода; или группами: алкоксикарбонил или арилоксикарбонил (-COOR), карбокси (-COOH), ацилокси (-O₂CR), карбамоил (-CONR₂), циано (-CN), алкилкарбонил, алкиларилкарбонил,

арилкарбонил, арилалкилкарбонил, фталимидо, малеимидо, сукцинимидо, амидино, гуанидино, гидроксид (-OH), амин (-NR₂), атом галогена, аллил, эпокси, алкокси (-OR), S-алкил, S-арил; группами, которые являются гидрофильными или ионными по своей природе, такими как в случае солей, полученных из щелочных металлов и карбоновых кислот, солей, полученных из щелочных металлов и сульфоновых кислот, полиалкиленоксидных цепей (полиоксиэтилена POE, полиоксипропилена POP), катионных заместителей (четвертичных аммониевых солей);

причем R представляет собой группу: линейный или разветвленный алкил, содержащий от 1 до 20 атомов углерода, предпочтительно от 1 до 10 атомов углерода; или арил, содержащий от 6 до 10 атомов углерода.

В соответствии с одним другим предпочтительным вариантом осуществления регулятор описывается следующей далее формулой (II):



Формула (II)

Растворимый в воде полимер, полученный в результате проведения регулируемой радикальной полимеризации, готовят из, по меньшей мере, одного неионного мономера и/или, по меньшей мере, одного анионного мономера и/или, по меньшей мере, одного катионного мономера.

Один или несколько неионных мономеров (мономер), которые возможно использовать в рамках изобретения, могут быть выбраны, в частности, из группы, включающей винильные мономеры, которые являются растворимыми в воде. Предпочтительные мономеры, относящиеся к данному классу, представляют собой, например, акриламид, метакриламид; N-изопропилакриламид; N,N-диметилакриламид; N,N-диэтилакриламид; N-метилолакриламид; N-винилформамид; N-винилацетамид; N-винилпиридин; N-винилпирролидон; акрилоилморфолин (АСМО), глицидилметакрилат, глицерилметакрилат и диацетонакриламид. Один предпочтительный неионный мономер представляет собой акриламид.

Один или несколько неионных мономеров (мономер) предпочтительно используют в количестве в диапазоне от 50 до 90% (моль.), более предпочтительно от 30 до 45 % (моль.), по отношению к совокупному количеству молей мономеров. В одном в особенности предпочтительном варианте, соответствующем изобретению, растворимый в воде полимер является полимером, приготовленным из акриламида.

Один или несколько анионных мономеров (мономер) предпочтительно выбирают

из числа акриловой кислоты; метакриловой кислоты; итаконовой кислоты; кротоновой кислоты; малеиновой кислоты; фумаровой кислоты; 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты; винилсульфоновой кислоты; винилфосфоновой кислоты; аллилсульфоновой кислоты; аллилфосфоновой кислоты; стиролсульфоновой кислоты, при этом упомянутый анионный мономер является несалифицированным, частично или полностью салифицированным, и солей 3-сульфопропилметакрилата. Салифицированная форма в выгодном случае соответствует солям щелочных металлов (Li, Na, K и тому подобного), солям щелочноземельных металлов (Ca, Mg и тому подобному) или солям аммония, в частности, четвертичным аммониям.

Один или несколько анионных мономеров (мономер) предпочтительно используют в количестве в диапазоне от 10 до 70% (моль.), предпочтительно в диапазоне от 20 до 55 % (моль.), по отношению к совокупному количеству молей мономеров.

В особенности предпочтительные анионные мономеры представляют собой акриловую кислоту, 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновую кислоту и их соответствующие соли.

Один или несколько катионных мономеров (мономер), которые возможно использовать в рамках изобретения, могут быть выбраны, в частности, из числа мономеров, относящихся к таким типам, как акриламид, акриловая, виниловая, аллиловая или малеиновая форма, содержащие функциональную группу четвертичного аммония в результате салификации или кватернизации. Могут быть упомянуты, в частности и вообще без какого-либо ограничения, кватернизованный диметиламиноэтилакрилат (DMAEA), кватернизованный диметиламиноэтилметакрилат (DMAEMA), хлорид диаллилдиметиламмония (DADMAC), хлорид акриламидопропилтриметиламмония (APTAC) и хлорид метакриламидопропилтриметиламмония (MAPTAC), при этом упомянутый катионный мономер является несалифицированным, частично или полностью салифицированным.

Один или несколько катионных мономеров (мономер) предпочтительно используют в количестве в диапазоне от 0,01 до 10% (моль.), предпочтительно в диапазоне от 0,1 до 4% (моль.), по отношению к совокупному количеству молей мономеров.

Мономер необязательно может быть цвиттер-ионным мономером, относящимся к таким типам, как акриламид, акриловая, виниловая, аллиловая или малеиновая форма, содержащие функциональную группу амина или четвертичного аммония и кислотную функциональную группу, относящуюся к таким типам, как карбоновая, сульфоновая или фосфорная. Могут быть упомянуты, в частности и вообще без какого-либо ограничения,

производные диметиламиноэтилакрилата, такие как 2-((2-
 (акрилоилокси)этил)диметиламмоний)этан-1-сульфонат, 3-((2-
 (акрилоилокси)этил)диметиламмоний)пропан-1-сульфонат, 4-((2-
 (акрилоилокси)этил)диметиламмоний)бутан-1-сульфонат, [2-
 (акрилоилокси)этил](диметиламмоний)ацетат; производные
 диметиламиноэтилметакрилата, такие как 2-((2-
 (метакрилоилокси)этил)диметиламмоний)этан-1-сульфонат, 3-((2-
 (метакрилоилокси)этил)диметиламмоний)пропан-1-сульфонат, 4-((2-
 (метакрилоилокси)этил)диметиламмоний)бутан-1-сульфонат, [2-
 (метакрилоилокси)этил](диметиламмоний)ацетат; производные
 диметиламинопропилакриламида, такие как 2-((3-
 акриламидопропил)диметиламмоний)этан-1-сульфонат, 3-((3-
 акриламидопропил)диметиламмоний)пропан-1-сульфонат, 4-((3-
 акриламидопропил)диметиламмоний)бутан-1-сульфонат, [3-
 (акрилоилокси)пропил](диметиламмоний)ацетат; производные
 диметиламинопропилметакриламида, такие как 2-((3-
 (метакриламидопропил)диметиламмоний)этан-1-сульфонат, 3-((3-
 (метакриламидопропил)диметиламмоний)пропан-1-сульфонат, 4-((3-
 (метакриламидопропил)диметиламмоний)бутан-1-сульфонат и [3-
 (метакрилоилокси)пропил](диметиламмоний)ацетат.

Предпочтительно растворимый в воде полимер, полученный в результате проведения регулируемой радикальной полимеризации, получают из, по меньшей мере, одного неионного мономера и, по меньшей мере, одного анионного мономера.

Предпочтительно растворимый в воде полимер, полученный в результате проведения регулируемой радикальной полимеризации, получают из акриламида и акриловой кислоты.

В одном выгодном варианте растворимый в воде полимер, полученный в результате проведения регулируемой радикальной полимеризации, включает исключительно растворимые в воде мономеры. Термин «растворимые в воде мономеры» понимается как относящийся ко всем мономерам, характеризующимся растворимостью в воде, которая составляет более, чем 100 г/л, предпочтительно более, чем 200 г/л, при 25°C.

Инициатор радикальной полимеризации может быть выбран из числа инициаторов, обычно используемых в радикальной полимеризации. Им могут быть, например, один из следующих далее инициаторов:

- перекиси водорода, такие как соответствующие соединения, выбираемые из

группы, включающей третичную бутилгидроперекись, гидроперекись кумола, трет-бутилпероксиацетат, трет-бутилпероксибензоат, трет-бутилпероксиоктаноат, трет-бутилпероксинеодеcanoат, трет-бутилпероксиизобутират, лауроилпероксид, трет-амилпероксипивалинат, трет-бутилпероксипивалинат, дикумилпероксид, бензоилпероксид, персульфат калия и персульфат аммония;

- азо-соединения, такие как соответствующие соединения, выбираемые из группы, включающей 2,2'-азобис(изобутиронитрил), 2,2'-азобис(2-бутаннитрил), 4,4'-азобис(4-пентановую кислоту), 1,1'-азобис(циклогексанкарбонитрил), 2-(трет-бутилазо)-2-цианопропан, 2,2'-азобис[2-метил-N-(1,1)-бис(гидроксиметил)-2-гидроксиэтил]пропионамид, 2,2'-азобис(2-метил-N-гидроксиэтил)пропионамид, 2,2'-азобис(N,N'-диметиленизобутирамидин)дихлорид, 2,2'-азобис(2-амидинопропан)дихлорид, 2,2'-азобис(N,N'-диметиленизобутирамид), 2,2'-азобис(2-метил-N-[1,1-бис(гидроксиметил)-2-гидроксиэтил]пропионамид), 2,2'-азобис(2-метил-N-[1,1-бис(гидроксиметил)этил]пропионамид), 2,2'-азобис(2-метил-N-(2-гидроксиэтил)пропионамид) и 2,2'-азобис(изобутирамид)дигидрат;

- окислительно-восстановительные системы, включающие комбинации, такие как соответствующие варианты, выбираемые из группы, включающей:

- смеси из а) перекиси водорода или алкилпероксида, сложных перэфиров или перкарбонатов и тому подобного; и б) любого представителя, выбираемого из солей железа, солей титана, формальдегидсульфоксилата цинка или формальдегидсульфоксилата натрия; и с) восстанавливающих сахаров;

- персульфатов, пербората или перхлората щелочных металлов или аммония в комбинации с бисульфитом щелочного металла, таким как метабисульфит натрия, и восстанавливающими сахарами; и

- персульфаты щелочных металлов в комбинации с арилфосфиновой кислотой, такой как бензолфосфиновая кислота и тому подобное, и восстанавливающими сахарами.

В одном предпочтительном варианте упомянутый полимер характеризуется вязкостью UL в диапазоне между 2,5 и 4,2 сПз.

Вязкость UL измеряют при использовании устройства Brookfield Viscometer – type LVT, снабженного адаптером UL, имеющим модуль, который вращается при 60 оборот/минута (0,1 % (масс.) полимера в солевом растворе хлорида натрия при 1 моль/л при 25°C).

Коэффициент полидисперсности (Ip) полимера, полученного в соответствии с изобретением, в выгодном случае составляет, самое большее, 2 (≤ 2), предпочтительно, самое большее, 1,5 ($\leq 1,5$). Коэффициент полидисперсности определяют в соответствии со

следующей далее формулой:

$$I_p = M_w/M_n,$$

M_w представляет собой среднемассовую молекулярную массу,

M_n представляет собой среднечисленную молекулярную массу.

Определение средних молекулярных масс применительно к среднемассовой величине (M_w) и среднечисленной величине (M_n) проводят обыкновенным образом, в выгодном случае при использовании пространственно-эксклюзионной хроматографии (ПЭХ) в сочетании с детектором многоугольного лазерного светорассеяния – model type Dawn Heleos II, 18 angles (Wyatt Technology).

В соответствии с изобретением стоками в выгодном случае являются стоки от операций по осуществлению горно-добычных работ, происходящие из угольных шахт, алмазных копей, фосфатных рудников, металлических рудников, таких как в случае алюминия, платины, железа, золота, меди, серебра и тому подобного. Стоками также могут быть стоки от операций по осуществлению горно-добычных работ в отношении битуминозных песков или нефтеносных песков.

Предпочтительно стоками являются стоки от операций по осуществлению горно-добычных работ в отношении битуминозных песков или нефтеносных песков. В дополнение к твердым частицам стоки содержат воду. Они могут содержать песок, глину и воду или, в действительности, песок, глину, воду и остаточный битум.

В общем случае водные стоки, соответствующие изобретению, содержат от 5 до 70% (масс.), предпочтительно от 20 до 50% (масс.), более предпочтительно от 30 до 40% (масс.), твердых частиц, в частности минеральных частиц, в частности, выбираемых из глины и песка или их смесей.

Стоки, подвергнутые обработке в соответствии со способом изобретения, могут содержать всевозможные разнообразные хвосты. Данные хвосты могут быть свежими хвостами или мелкими хвостами. Предпочтительно это стоки, которые содержат лежалые мелкие хвосты (ЛМХ или RFM для того же термина на французском языке «résidus fins mûrs»), или стоки, которые содержат свежие мелкие хвосты (СМХ или RFM для того же термина на французском языке «résidus fins frais»); в частности, это стоки, которые содержат лежалые мелкие хвосты (ЛМХ или RFM для того же термина на французском языке «résidus fins mûrs»), а, говоря более конкретно, это стоки, которые содержат лежалые мелкие хвосты (ЛМХ или RFM для того же термина на французском языке «résidus fins mûrs»), содержащие количество глин в диапазоне от 5 до 70% (масс.).

В одном общем варианте водные стоки, представляющие собой результат операций по осуществлению горно-добычных работ в отношении нефтеносных песков и

подвергнутые обработке в соответствии с изобретением, также могут содержать остаточный битум. Таким образом, после этого остаточный битум присутствует в небольших количествах, в общем случае в количестве, составляющем менее, чем 5 % (масс.) водных стоков.

Изобретение также относится к применению для обработки водных стоков, которые содержат твердые частицы, по меньшей мере, одного полимера, полученного в результате проведения регулируемой радикальной полимеризации, при этом упомянутый полимер характеризуется вязкостью UL в диапазоне между 2 и 4,5 сПз.

Изобретение также относится к композиции, содержащей водные стоки, которые содержат твердые частицы, по меньшей мере, один полимер, полученный в результате проведения регулируемой радикальной полимеризации, при этом упомянутый полимер характеризуется вязкостью UL в диапазоне между 2 и 4,5 сПз.

Перечень чертежей:

Фиг. 1 представляет РВВ (результатирующее высвобождение воды) в соответствии с дозировкой контр-примера и полимеров РРП.

Фиг. 2 представляет РВВ в соответствии с дозировкой контр-примера и полимера РРП 1.

Фиг. 3 представляет РВВ в соответствии с дозировкой контр-примера и полимеров РРП.

Фиг. 4 представляет РВВ в соответствии с дозировкой полимеров А и А'.

Фиг. 5 представляет РВВ в соответствии с дозировкой полимеров В и В'.

Фиг. 6 представляет РВВ в соответствии с дозировкой полимеров С и С'.

Фиг. 7 представляет РВВ в соответствии с дозировкой полимеров D и D'.

Фиг. 8 представляет РВВ в соответствии с дозировкой полимеров E и E'.

Фиг. 9 представляет РВВ в соответствии с дозировкой полимеров F и F'.

Фиг. 10 представляет обратимое равновесие между неактивированными и активированными активными частицами.

Примеры

Протокол для испытания на вязкость UL:

К 490 мл состава, образуемого деионизированной водой, добавляют 500 мг полимера. После полного растворения полимера сюда же добавляют 29,25 грамма NaCl.

Вязкость измеряют при использовании устройства digital Brookfield viscometer DVII+ при скорости вращения 60 оборот/минута и 25°C (модуль UL).

Протокол испытания на флокулирование:

Сначала полимеры растворяют в деионизированной воде в целях получения

водных растворов, характеризующихся концентрацией 0,4% (масс.) полимера по отношению к совокупной массе раствора. Все данные растворы механически перемешивают при 500 об./мин вплоть до полного растворения полимеров и получения прозрачных и гомогенных растворов. Для каждого испытания надлежащий объем полимерного раствора добавляют к 200 г ЛМХ, а после этого полную смесь смешивают вручную вплоть до наблюдения такого времени, как время флокулирования, и оптимального высвобождения воды.

РВВ представляет собой «результатирующее высвобождение воды». Это соответствует совокупному количеству воды, извлеченному во время испытания на флокулирование, за вычетом количества воды, которое становится добавленным ненадлежащим образом во время введения водного полимерного раствора в суспензию.

Пример 1. Синтез сополимера сополи(акриламид-акрилат натрия) при использовании маршрута нерегулируемой обыкновенной свободно-радикальной полимеризации (контр-пример)

В реактор на 1,5 л, снабженный механическим перемешивающим устройством, термометром и впускным отверстием для азота, загружают дистиллированную воду, акриламид (АМ) и акриловую кислоту (АА) исходя из следующей далее композиции:

- Акриламид: 70% (моль.)
- Акриловая кислота: 30% (моль.)

Полученную смесь гомогенизируют, а после этого охлаждают, нейтрализуют при использовании гидроксида натрия до достижения $\text{pH} = 7,6 - 7,7$, а, в заключение, дегазируют в потоке азота. После этого полимеризацию инициируют при использовании окислительно-восстановительной системы (инициатора). Результирующий гель, полученный после полимеризации, впоследствии измельчают и высушивают в сушильной печи таким образом, чтобы получить порошок.

Вязкость UL референтного полимера составляет 3,5 сПз.

Пример 2. Синтез сополимеров сополи(акриламид-акрилат натрия) при использовании РРП в соответствии с изобретением (РРП 1)

В реактор на 1,5 л, снабженный механическим перемешивающим устройством, термометром и впускным отверстием для азота, загружают дистиллированную воду, акриламид (АМ) и акриловую кислоту (АА) исходя из следующей далее композиции:

- Акриламид: 70% (моль.)
- Акриловая кислота: 30% (моль.)

Полученную смесь гомогенизируют, а после этого охлаждают, нейтрализуют при использовании гидроксида натрия до достижения $\text{pH} = 7,6 - 7,7$, а, в заключение,

дегазируют в потоке азота. После этого полимеризацию инициируют при использовании окислительно-восстановительной системы (инициатора), но в присутствии регулятора радикальной полимеризации, описывающегося формулой (II). Результирующий гель, полученный после полимеризации, впоследствии измельчают и высушивают в сушильной печи таким образом, чтобы получить порошок.

Вязкость UL полимера РРП 1 составляет 3,5 сПз.

Пример 3. Синтез сополимеров сополи(акриламид-акрилат натрия) при использовании РРП в соответствии с изобретением (РРП 2)

Сополимер РРП 2 синтезировали в тех же самых условиях, как и в примере 1, при одновременной замене гидроксида натрия на гидроксид калия.

Вязкость UL полимера РРП 2 составляет 3,5 сПз.

Пример 4. Флоккулирование ЛМХ (29,2% (масс.) сухого экстракта)

Испытания на флоккулирование проводят в отношении суспензии лежалых мелких хвостов (ЛМХ), произведенных от операций по осуществлению горно-добычных работ в отношении битуминозных песков и характеризующихся уровнем содержания твердого вещества 29,2% (масс.). Результаты, полученные при использовании референтного образца и продуктов РРП 1 и 2, сгруппированы друг с другом на фиг. 1. Как это демонстрируют результаты данных экспериментов, эффект от избыточной дозировки двух продуктов РРП 1 и РРП 2 имеет место при дозировках, которые являются намного более высокими, чем соответствующая дозировка в контр-примере.

Пример 5. Флоккулирование ЛМХ (33,2% (масс.) сухого экстракта)

Испытания на флоккулирование проводят в отношении суспензии лежалых мелких хвостов (ЛМХ), произведенных от операций по осуществлению горно-добычных работ в отношении битуминозных песков и характеризующихся уровнем содержания твердого вещества 33,2% (масс.). Результаты, полученные при использовании референтного образца и продукта РРП 1, сгруппированы друг с другом на фиг. 2. Как это демонстрируют результаты данных экспериментов, эффект от избыточной дозировки продукта РРП 1 имеет место при дозировках, которые являются более высокими, чем соответствующая дозировка для референтного продукта. В дополнение к этому, увеличение дозировки полимера РРП 1 делает возможным достижение значений LNE (РРВ), которые являются более высокими и никогда не достигаемыми при использовании референтного продукта.

Пример 6. Флоккулирование ЛМХ (31,7% (масс.) сухого экстракта)

Испытания на флоккулирование проводят в отношении суспензии лежалых мелких хвостов (ЛМХ), произведенных от операций по осуществлению горно-добычных работ в

отношении битуминозных песков и характеризующихся уровнем содержания твердого вещества 31,7% (масс.). Результаты, полученные при использовании референтного образца и продуктов РРП 1 и 2, сгруппированы друг с другом на фиг. 3. Как это демонстрируют результаты данных экспериментов, продукты РРП 1 и 2 характеризуются оптимальной дозировкой, которая является намного более низкой, чем соответствующая дозировка у референтного продукта, и, таким образом, приводят к получению значений LNE (РРВ), которые являются значительно более высокими и никогда не достигаемыми при использовании референтного продукта.

Пример 7. Флокулирование ЛМХ (32,0% (масс.) сухого экстракта)

Приготавливали две серии из шести растворимых в воде полимеров, характеризующихся вязкостью UL в диапазоне между 3,0 и 6,3 сПз. Одну серию контр-примеров, где растворимые в воде полимеры получают в соответствии со способом, описанным в примере 1, и одну серию, обозначаемую как «РРП», где растворимые в воде полимеры получают в соответствии со способом, описанным в примере 2. Испытания на флокулирование проводят в отношении суспензии лежалых мелких хвостов (ЛМХ), произведенных от операций по осуществлению горно-добычных работ в отношении битуминозных песков и характеризующихся уровнем содержания твердого вещества 32,0% (масс.). Для каждого испытания полученные результаты сопоставляют при использовании растворимого в воде полимера из контр-примера и растворимого в воде полимера «РРП», характеризующихся подобными вязкостями UL.

Таблица 1

Растворимый в воде полимер из контр-примера	Вязкость UL (сПз)	Растворимый в воде полимер РРП	Вязкость UL (сПз)
A	3	A'	3
B	3,8	B'	3,8
C	4,2	C'	4,2
D	5,2	D'	5,2
E	5,7	E'	5,7
F	6,3	F'	6,3

Вязкость UL для полимеров из контр-примера и полимеров РРП, соответствующих изобретению

Согласно наблюдениям при эквивалентном значении UL растворимые в воде полимеры РРП систематически приводят к получению лучших эксплуатационных характеристик в сопоставлении с референтными растворимыми в воде полимерами (более высокие значения РВВ и более широкий диапазон дозировок) до тех пор, пока вязкость UL остается меньшей или равной 4,20 сПз (фиг. 4, 5 и 6). Выше данного значения согласно наблюдениям почти что отсутствует какое-либо различие между растворимыми

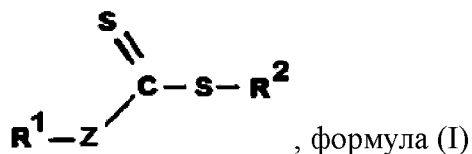
в воде полимерами РРП и референтными растворимыми в воде полимерами (фиг. 7, 8 и 9).

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ обработки стоков, предназначенный для обработки водных стоков, которые содержат твердые частицы, при этом способ включает добавление к стокам, по меньшей мере, одного растворимого в воде полимера, включающего, по меньшей мере, один неионный мономер и, по меньшей мере, один анионный мономер и полученного в результате проведения регулируемой радикальной полимеризации, при этом упомянутый полимер характеризуется вязкостью UL в диапазоне между 2 и 4,5 сПз.

2. Способ по п. 1, где регулируемая радикальная полимеризация является полимеризацией в результате обратимого присоединительного фрагментационного переноса цепи ОПФПЦ (полимеризация с обратимым присоединительным фрагментационным переносом цепи).

3. Способ по п. 2, где регулирующую радикальную полимеризацию проводят при использовании регулятора, описывающегося формулой (I):



в которой

- Z = O, S или N;

- R¹ и R², будучи идентичными или различными, представляют собой:

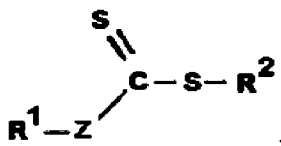
группу (i): алкил, ацил, алкенил или алкинил, линейные или разветвленные, обязательно замещенные; или

углеродное кольцо (ii), либо насыщенное, либо ненасыщенное, обязательно замещенное или ароматическое; или

гетероцикл (iii), либо насыщенный, либо ненасыщенный, обязательно замещенный или ароматический, при этом возможным является замещение данных групп и колец (i), (ii) и (iii) замещенными ароматическими группами; или группами: алкоксикарбонил или арилоксикарбонил (-COOR), карбокси (-COOH), ацилокси (-O₂CR), карбамоил (-CONR₂), циано (-CN), алкилкарбонил, алкиларилкарбонил, арилкарбонил, арилалкилкарбонил, фталимидо, малеимидо, сукцинимидо, амидино, гуанидино, гидроксигруппы (-OH), аминогруппы (-NR₂), атом галогена, аллил, эпокси, алкокси (-OR), S-алкил, S-арил; группами, которые являются гидрофильными или ионными по своей природе, такими как в случае солей, полученных из щелочных металлов и карбоновых кислот, солей, полученных из щелочных металлов и сульфоновых кислот, полиалкиленоксидных цепей (полиоксиэтилена POE, полиоксипропилена POP), катионных заместителей (четвертичных аммониевых солей);

причем R представляет собой алкильную или арильную группу.

4. Способ по любому одному из предшествующих пп., где регулирующую радикальную полимеризацию проводят при использовании регулятора, описываемого формулой (I):



формула (I)

в которой

- Z = O, S или N;

- R¹ и R², будучи идентичными или различными, представляют собой:

- группу (i): линейный или разветвленный алкил, содержащий от 1 до 20 атомов углерода, предпочтительно от 1 до 10 атомов углерода, необязательно замещенный; линейный или разветвленный ацил, содержащий от 1 до 20 атомов углерода, предпочтительно от 1 до 10 атомов углерода, необязательно замещенный; линейный или разветвленный алкенил, содержащий от 2 до 20 атомов углерода, предпочтительно от 2 до 10 атомов углерода, необязательно замещенный; или линейный или разветвленный алкинил, содержащий от 2 до 20 атомов углерода, предпочтительно от 2 до 10 атомов углерода, необязательно замещенный; или

- углеродное кольцо (ii), либо насыщенное, либо ненасыщенное, необязательно замещенное или ароматическое, содержащее от 4 до 7 атомов углерода, предпочтительно от 5 до 6 атомов углерода; или

- гетероцикл (iii), либо насыщенный, либо ненасыщенный, необязательно замещенный или ароматический, содержащий 1, 2 или 3 гетероатома, выбираемые из O, N или S, и от 3 до 6 атомов углерода, предпочтительно от 4 до 5 атомов углерода;

при этом возможным является замещение данных групп и колец (i), (ii) и (iii) замещенными ароматическими группами; или группами: алкоксикарбонил или арилоксикарбонил (-COOR), карбокси (-COOH), ацилокси (-O₂CR), карбамоил (-CONR₂), циано (-CN), алкилкарбонил, алкиларилкарбонил, арилкарбонил, арилалкилкарбонил, фталимидо, малеимидо, сукцинимидо, амидино, гуанидино, гидроксид (-OH), аминид (-NR₂), атом галогена, аллил, эпокси, алкокси (-OR), S-алкил, S-арил; группами, которые являются гидрофильными или ионными по своей природе, такими как в случае солей, полученных из щелочных металлов и карбоновых кислот, солей, полученных из щелочных металлов и сульфоновых кислот, полиалкиленоксидных цепей (полиоксиэтилена POE, полиоксипропилена POP), катионных заместителей (четвертичных

аммониевых солей);

причем R представляет собой линейную или разветвленную алкильную группу, содержащую от 1 до 20 атомов углерода, предпочтительно от 1 до 10 атомов углерода, или арил, содержащий от 6 до 10 атомов углерода.

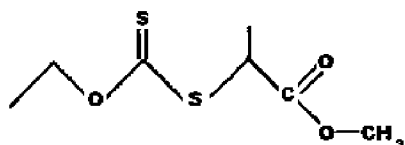
5. Способ по п. 4, где в формуле (I) $Z = O$.

6. Способ по п. 5, где в формуле (I)

- R^1 и R^2 , будучи идентичными или различными, представляют собой группу (i): линейный или разветвленный алкил, содержащий от 1 до 20 атомов углерода, предпочтительно от 1 до 10 атомов углерода; линейный или разветвленный ацил, содержащий от 1 до 20 атомов углерода, предпочтительно от 1 до 10 атомов углерода; линейный или разветвленный алкенил, содержащий от 2 до 20 атомов углерода, предпочтительно от 2 до 10 атомов углерода; или линейный или разветвленный алкинил, содержащий от 2 до 20 атомов углерода, предпочтительно от 2 до 10 атомов углерода; при этом данные группы являются необязательно замещенными одной или несколькими замещенными ароматическими группами, содержащими от 4 до 7 атомов углерода; или группами: алкоксикарбонил или арилоксикарбонил ($-COOR$), карбокси ($-COOH$), ацилокси ($-O_2CR$), карбамоил ($-CONR_2$), циано ($-CN$), алкилкарбонил, алкиларилкарбонил, арилкарбонил, арилалкилкарбонил, фталимидо, малеимидо, сукцинимидо, амидино, гуанидино, гидроксид ($-OH$), амин ($-NR_2$), атом галогена, аллил, эпокси, алкокси ($-OR$), S-алкил, S-арил; группами, которые являются гидрофильными или ионными по своей природе, такими как в случае солей, полученных из щелочных металлов и карбоновых кислот, солей, полученных из щелочных металлов и сульфоновых кислот, полиалкиленоксидных цепей (полиоксиэтилена POE, полиоксипропилена POP), катионных заместителей (четвертичных аммониевых солей);

причем R представляет собой группу: линейный или разветвленный алкил, содержащий от 1 до 20 атомов углерода, предпочтительно от 1 до 10 атомов углерода; или арил, содержащий от 6 до 10 атомов углерода.

7. Способ по любому одному из предшествующих пп., где регулирующую радикальную полимеризацию проводят при использовании регулятора, описываемого формулой (II):



Формула (II)

8. Способ по любому одному из предшествующих пп., где стоками являются:

- стоки от операций по осуществлению горно-добычных работ, происходящие из угольных шахт, алмазных копей, фосфатных рудников, металлических рудников, таких как в случае алюминия, платины, железа, золота, меди, серебра; или

- стоки от операций по осуществлению горно-добычных работ в отношении битуминозных песков или нефтеносных песков; или

- стоки, которые содержат от 5 до 70% (масс.), предпочтительно от 20 до 50% (масс.), более предпочтительно от 30 до 40% (масс.), твердых частиц; или

- стоки, которые содержат песок, глину и воду; или

- стоки, которые содержат песок, глину, воду и остаточный битум; или

- стоки, которые содержат свежие хвосты; или

- стоки, которые содержат мелкие хвосты; или

- стоки, которые содержат свежие мелкие хвосты (CMX или RFM для того же термина на французском языке «résidus fins frais»); или

- стоки, которые содержат лежалые мелкие хвосты (JMХ или RFM для того же термина на французском языке «résidus fins mûrs»).

9. Способ по любому одному из предшествующих пп., где упомянутый полимер характеризуется вязкостью UL в диапазоне между 2,5 и 4,2 сПз.

10. Способ по любому одному из предшествующих пп., где неионный мономер выбирают из акриламида, метакриламида; N-изопропилакриламида; N,N-диметилакриламида; N,N-диэтилакриламида; N-метилолакриламида; N-винилформамида; N-винилацетамида; N-винилпиридина; N-винилпирролидона; акрилоилморфолина (АСМО), глицидилметакрилата, глицерилметакрилата и диацетонакриламида.

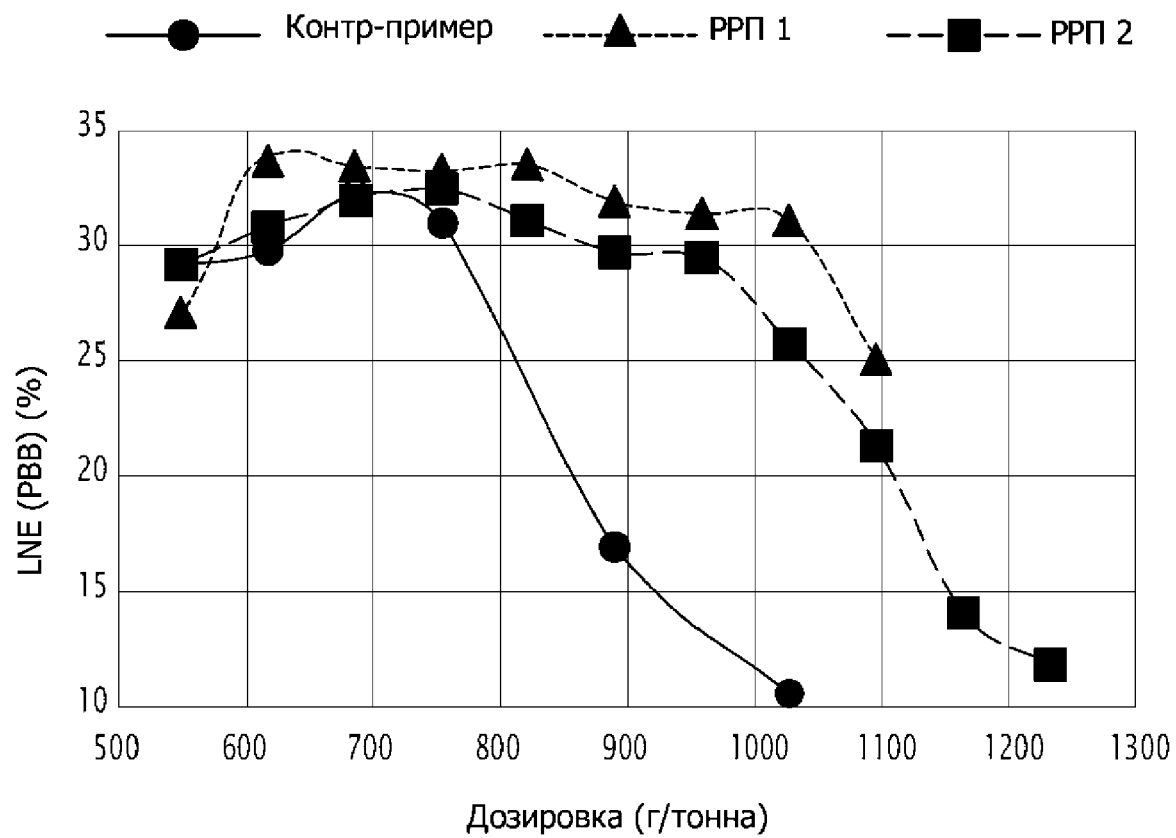
11. Способ по любому одному из предшествующих пп., где анионный мономер выбирают из числа акриловой кислоты; метакриловой кислоты; итаконовой кислоты; кротоновой кислоты; малеиновой кислоты; фумаровой кислоты; 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты; винилсульфоновой кислоты; винилфосфоновой кислоты; аллилсульфоновой кислоты; аллилфосфоновой кислоты; стиролсульфоновой кислоты, при этом упомянутый анионный мономер является несалифицированным, частично или полностью салифицированным, и солей 3-сульфопропилметакрилата.

12. Способ по любому одному из предшествующих пп., где полимер получают из акриламида и акриловой кислоты.

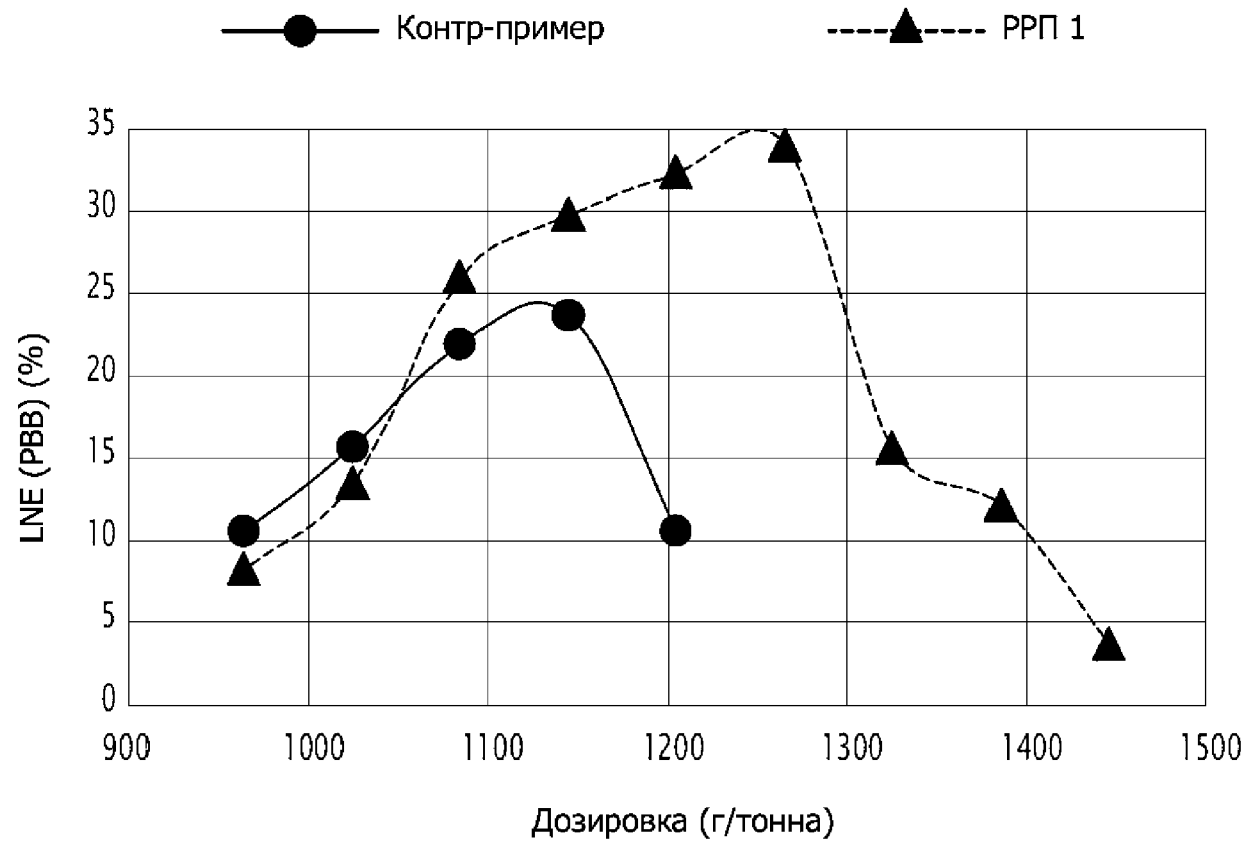
13. Применение для обработки водных стоков, которые содержат твердые частицы, по меньшей мере, одного растворимого в воде полимера, включающего, по меньшей мере, один неионный мономер и, по меньшей мере, один анионный мономер, и полученного в результате проведения регулируемой радикальной полимеризации, при этом упомянутый

полимер характеризуется вязкостью UL в диапазоне между 2 и 4,5 сПз.

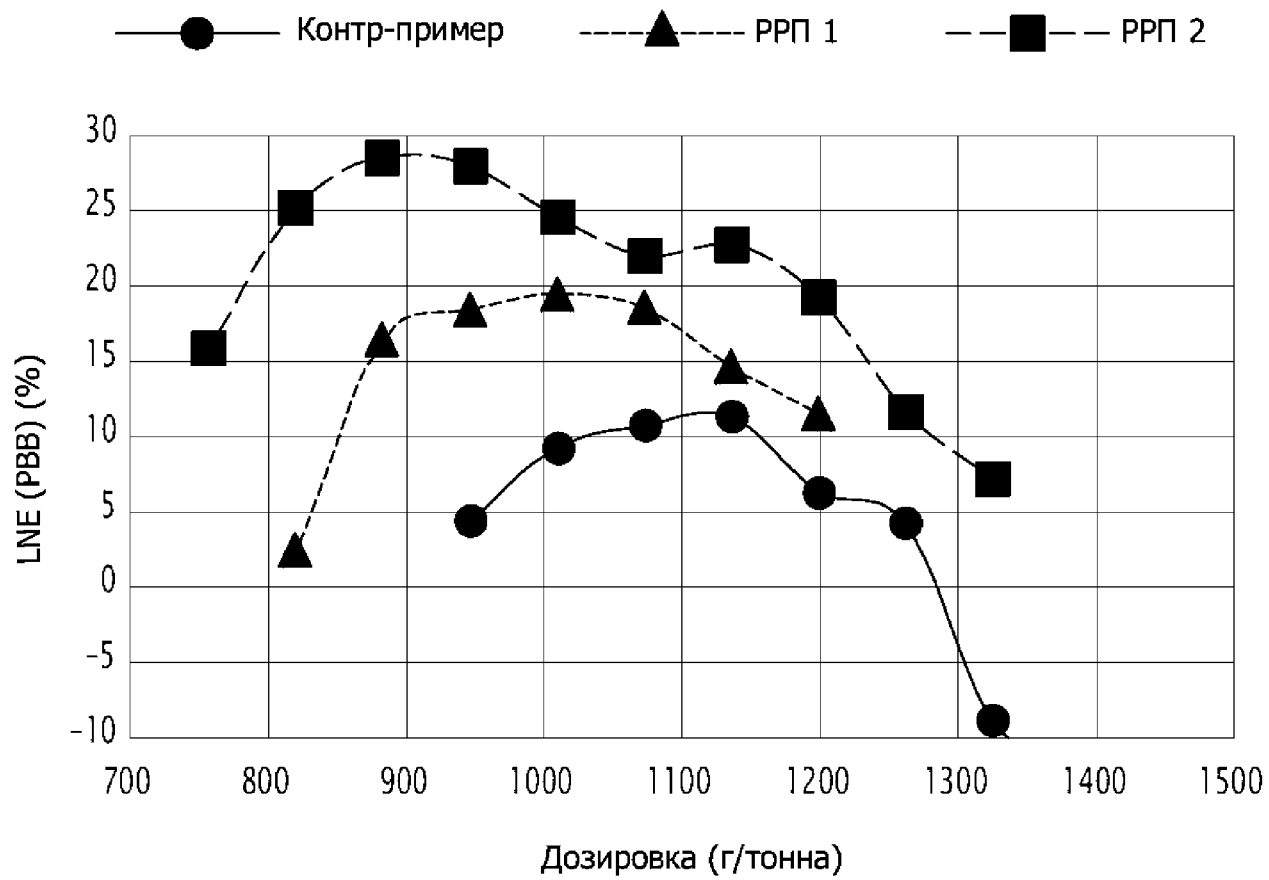
14. Композиция, содержащая водные стоки, которые содержат твердые частицы, по меньшей мере, один растворимый в воде полимер, включающий, по меньшей мере, один неионный мономер и, по меньшей мере, один анионный мономер, и полученный в результате проведения регулируемой радикальной полимеризации, при этом упомянутый полимер характеризуется вязкостью UL в диапазоне между 2 и 4,5 сПз.



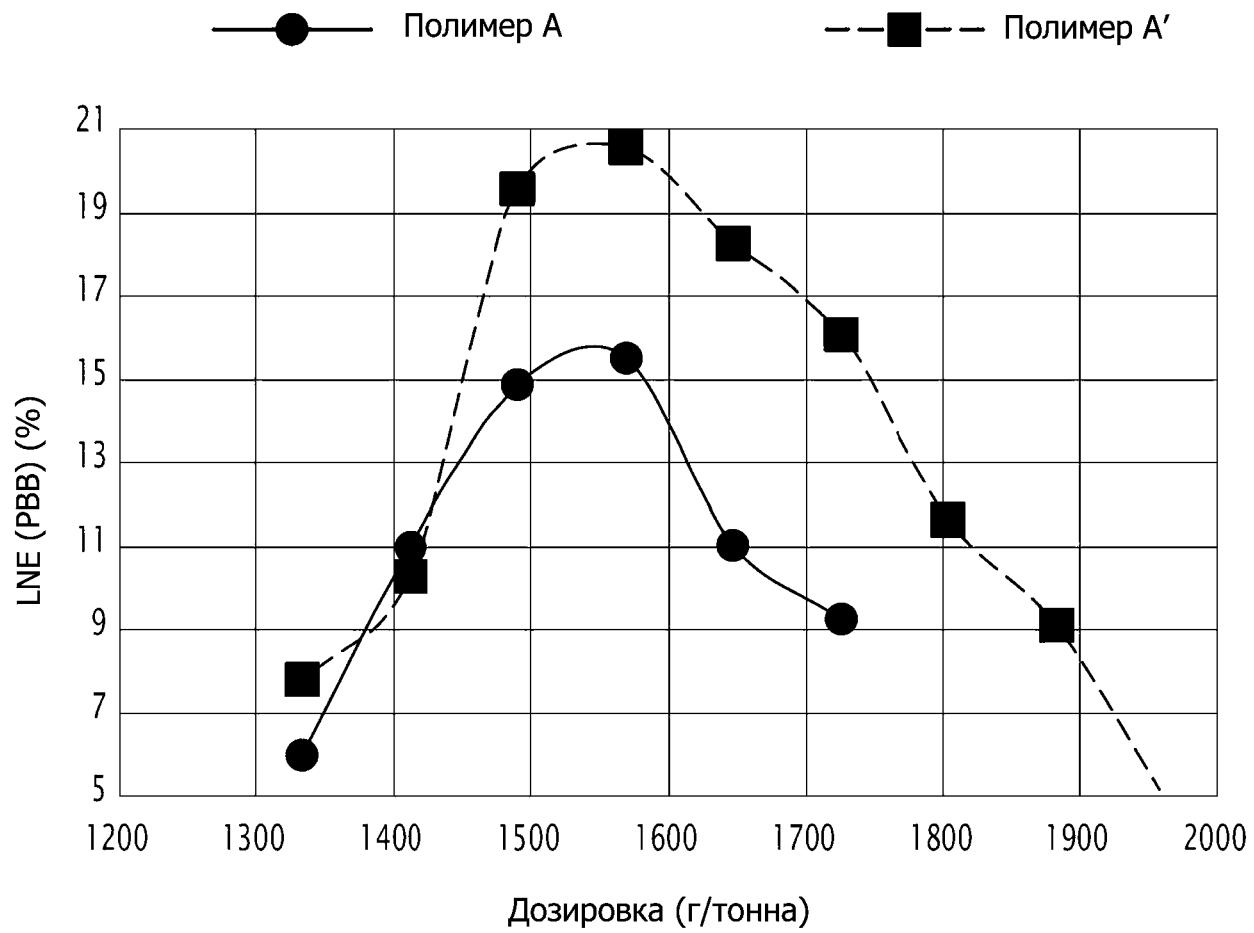
ФИГ. 1



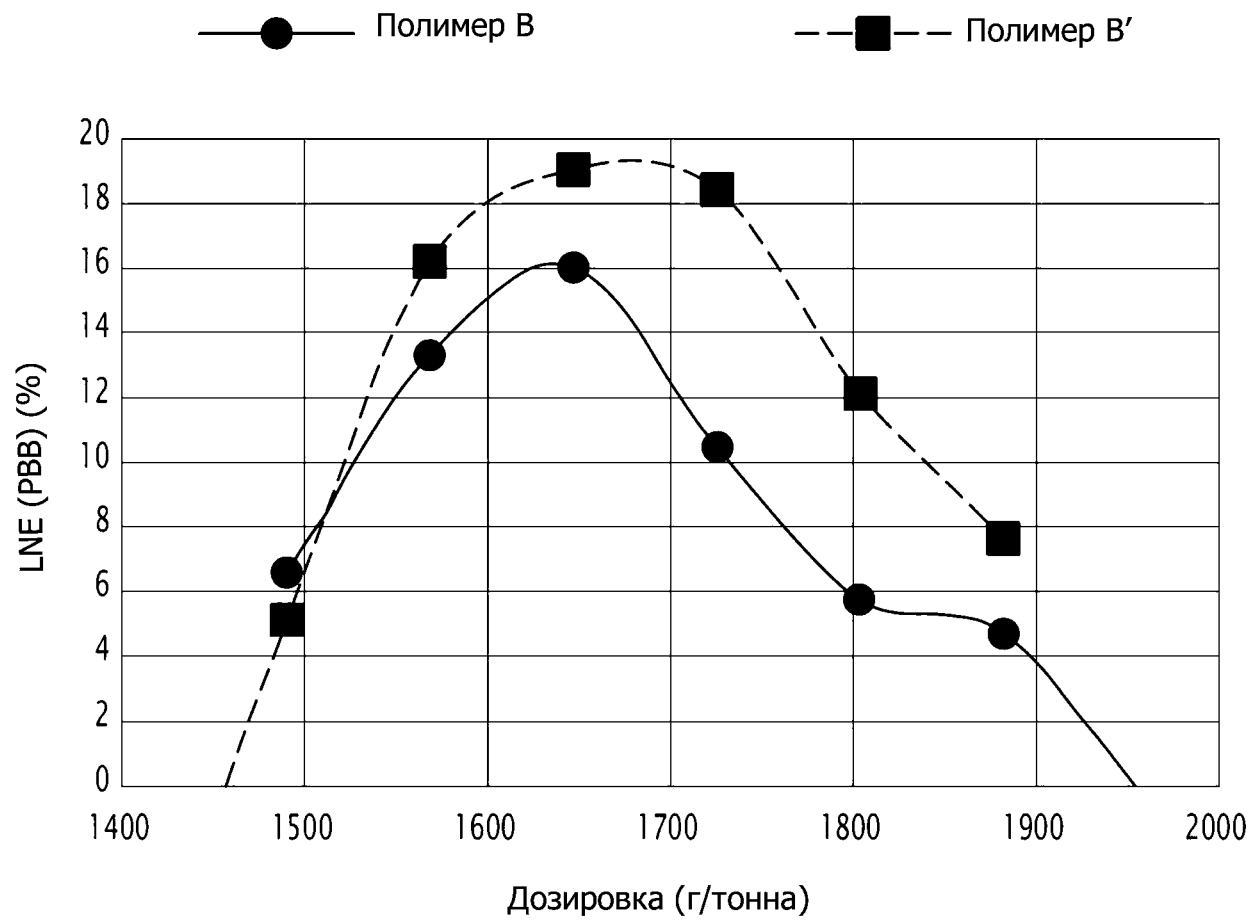
Фиг. 2



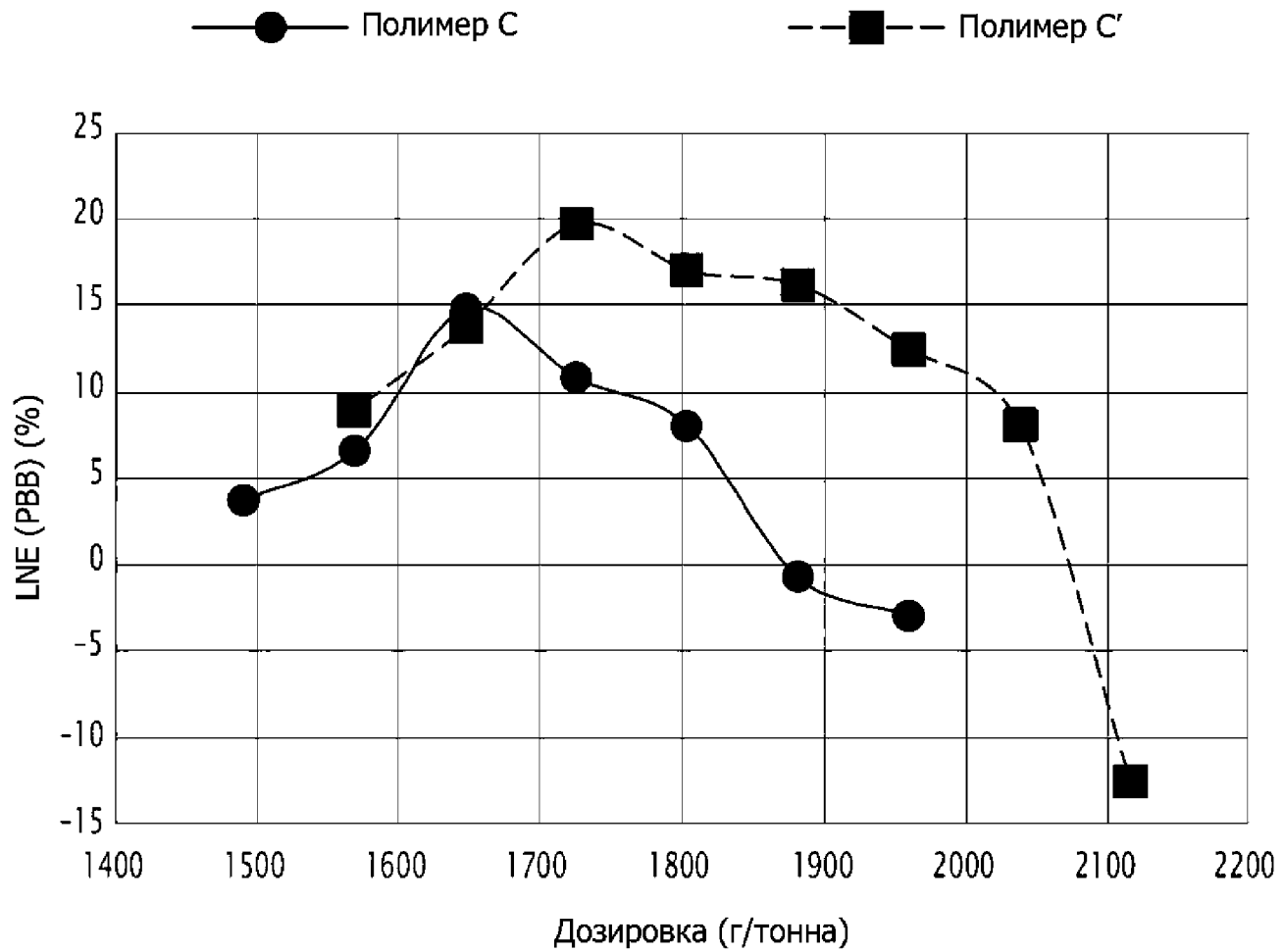
Фиг. 3



Фиг. 4

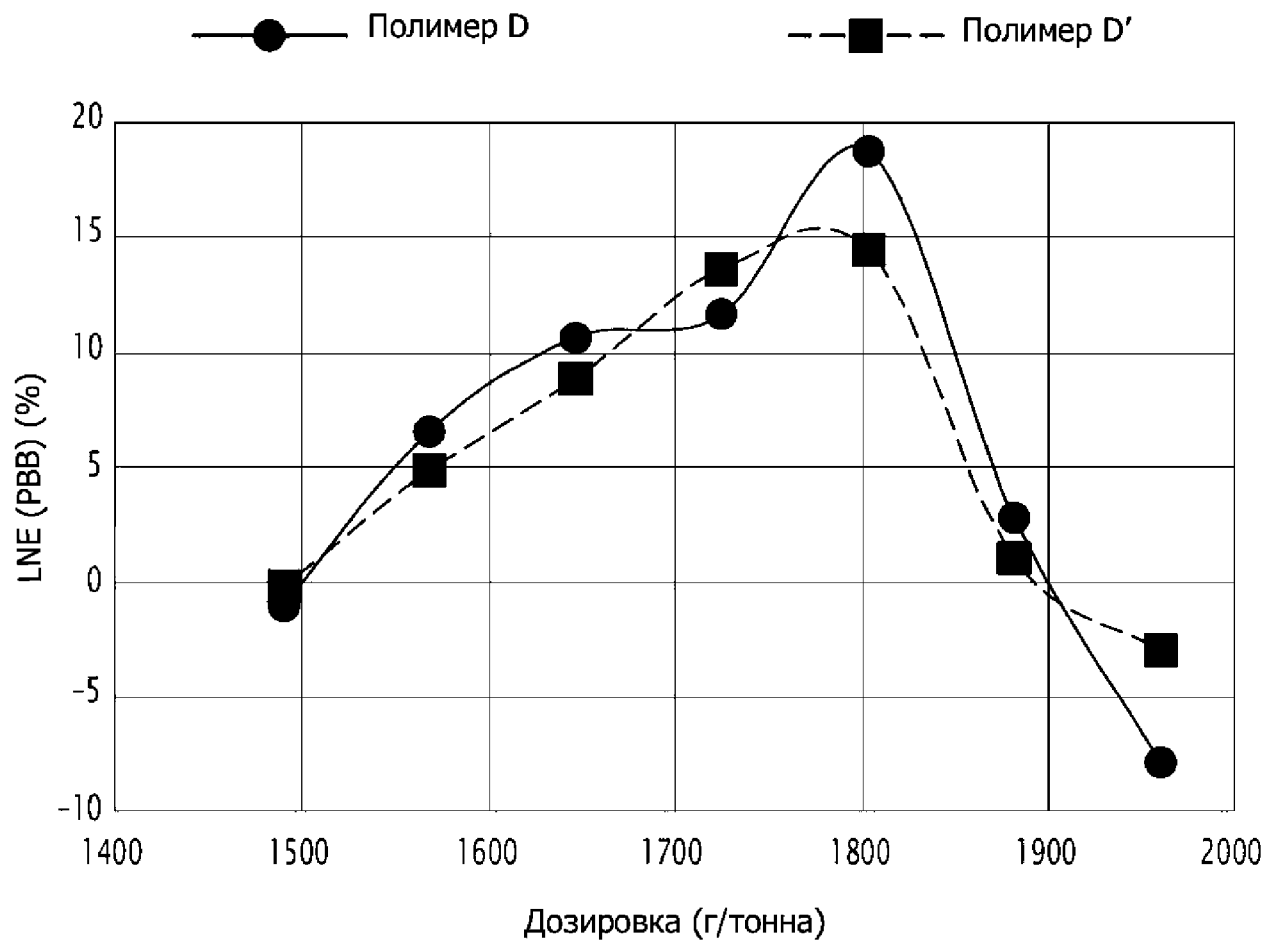


Фиг. 5



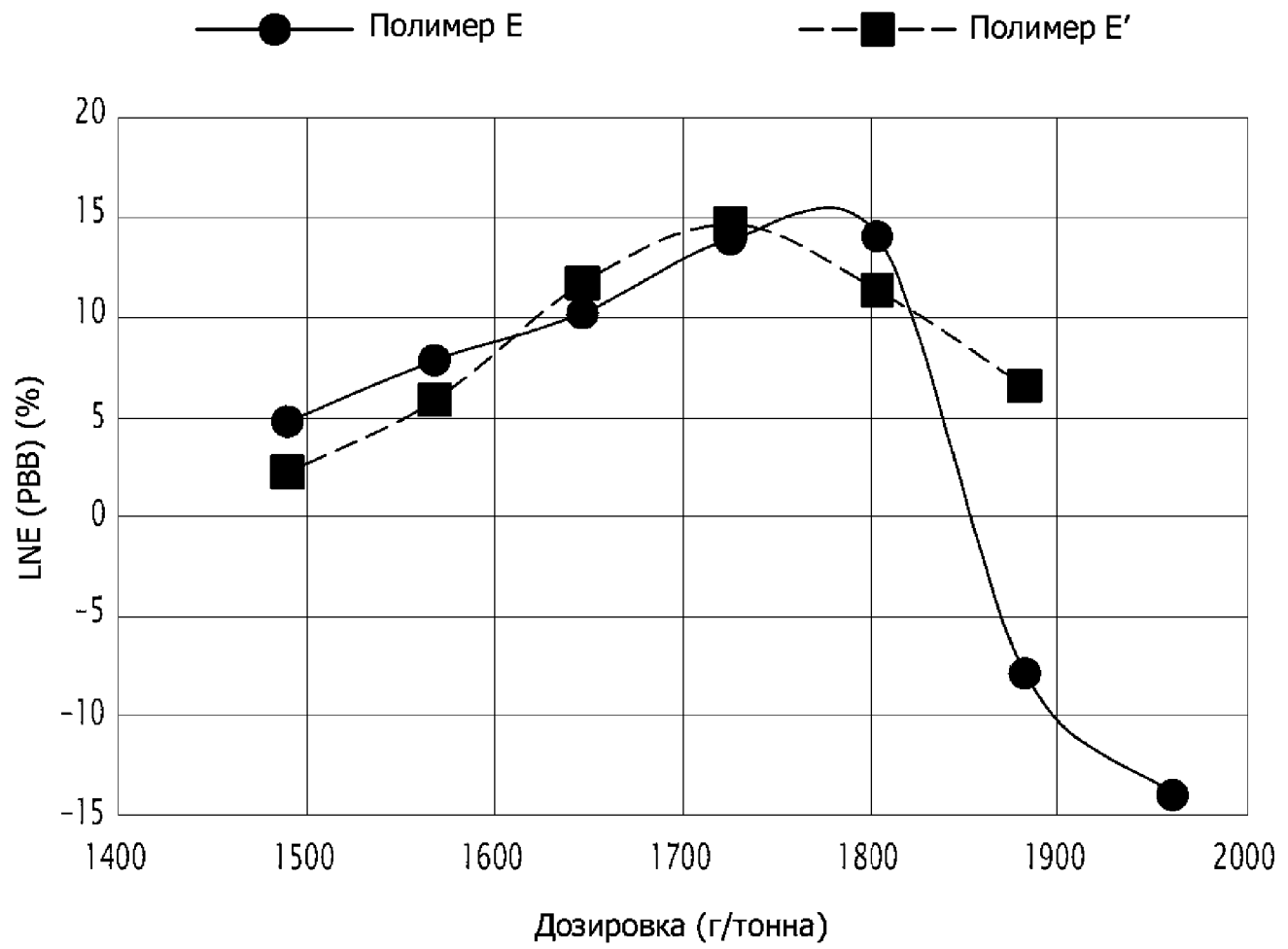
6/10

Фиг. 6

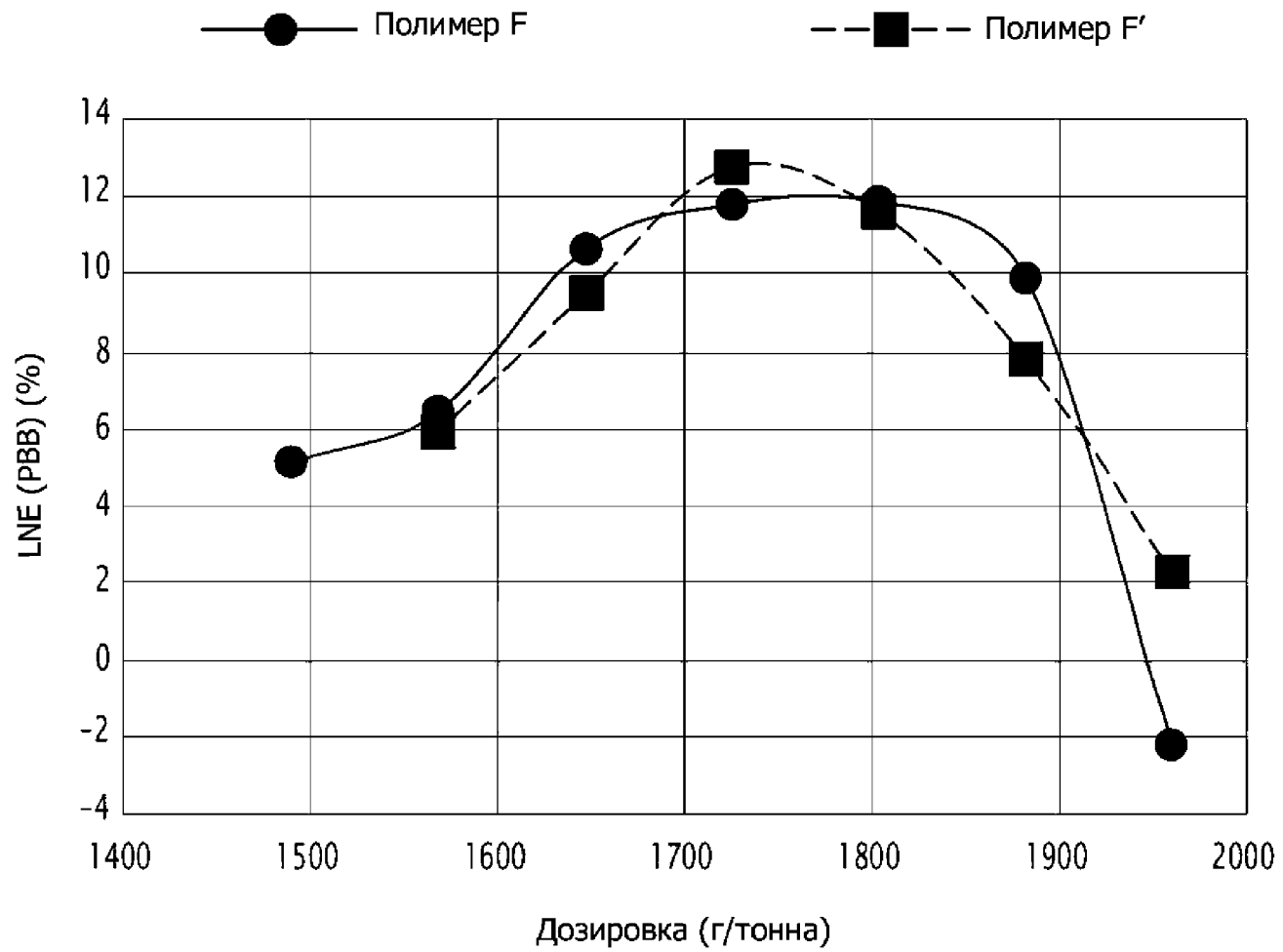


7/10

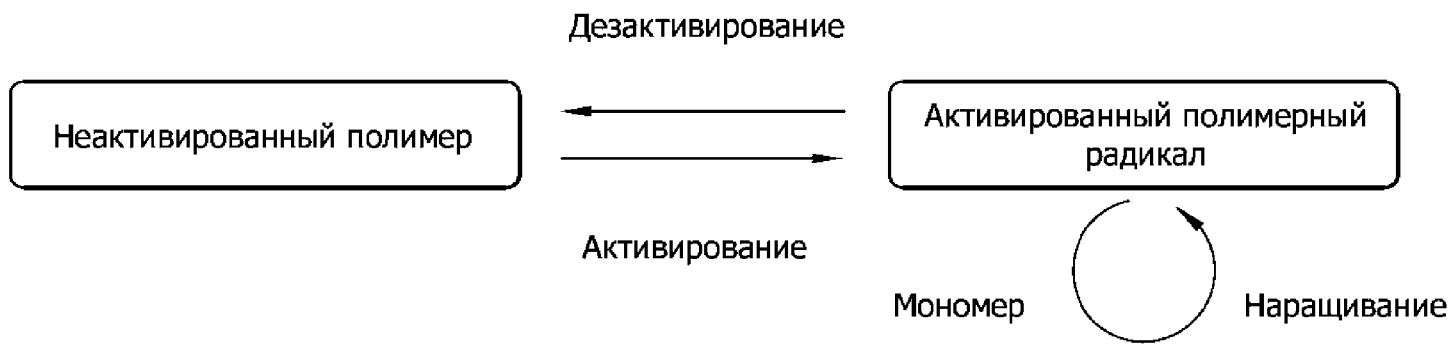
ФИГ. 7



ФИГ. 8



Фиг. 9



Фиг. 10