

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 760710 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 760710

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
D21C

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 17.03.1976

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 17.03.1976

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 20.09.1976

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

19.03.1975 SE 75031062

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Vegeby, Anders, 1230 N.V, 121st Street Seatle, Washington, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Vegeby, Anders, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

**Menetelmä kemikaalien talteenottamiseksi selluloosanvalmistuksesta peräisin olevien jäteliemien polton yhteydessä
Förfaringssätt vid återvinning av kemikalier i samband med förbränning av avlutar från cellulosatillverkning**

ANDERS VEGEBY, 1230 N.W. 121st Street, Seattle, Washington 98177, USA

Menetelmä kemikaalien talteenottamiseksi sellun valmistuksen jäteli-
peiden polton yhteydessä - Förfaringssätt vid återvinning av
kemikalier i samband med förbränning av avlutar från cellulosatill-
verkning

Lämpöä ja kemikaaleja talteenotettaessa sellun valmistuksen jäteli-
peistä käytetään normaalisti haihduttamista verraten suureen sakeu-
teen, tavallisesti yli 60 %:iin, minkä jälkeen lipeä ruiskutetaan
soodakattilalaitokseen ja poltetaan pelkistävässä ilmakehässä uunin
alaosassa. Uunin yläosaan syötetään lisää ilmaa uunin alaosassa muo-
dostuneen puolikaasun saattamiseksi täydellisesti hapettumaan. Pääosa
kemikaaleista otetaan ulos uunin alaosasta sulana, mutta noin 10 %
poistuu savukaasujen mukana ja otetaan talteen savukaasujen jäähdy-
tyksen jälkeen tavallisesti sähkösuotimella, ja palautetaan väkevöidyn
jätelipeen mukana uuniin.

Kemikaalihäviöt prosessissa ovat yhä pienentyneet luonnonsuojelusyi-
den huomioonottamisen johdosta, mikä aiheuttaa haitallista kemikaa-
lien kloridipitoisuuden ja rikki-pitoisuuden suurenemista. Kloridipi-
toisuuden suureneminen on erityisen merkittävää, jos valkaisimon jäte
väkevöidään ja poltetaan soodakattilalaitoksessa tai jos puuraaka-
aine tai täydennyskemikaalit sisältävät klorideja. Sulatteen kloridi-

pitoisuus alentaa tämän sulamispistettä, niin että jähmettyneiden kemikaalien uunin vesiputkille muodostama suojakerros tulee ohuemmaksi, mikä helpottaa soodakattilalaitoksen vesiputkien syöpymistä.

Kemikaalien rikkipitoisuus suurenee pahanhajuisten rikkipitoisten kaasujen keräämisen ja polttamisen johdosta ja sen johdosta, että klooridioksidin valmistuksen ja mäntyöljyn keittämön rikkihappopitoisia jätehappoja käytetään tehtaan kemikaalihäviöiden korvaamiseen. Kemikaalien rikkipitoisuuden suuretessa, so. kun rikin ja natriumemäksen välinen suhde suurenee, rikkipitoisten kaasujen osapaine polttokerroksen yläpuolella suurenee ja sen mukana syöpymisriski. Sen vuoksi olisi toivottavaa alentaa rikkipitoisten kaasujen osapainetta savukaasuissa ja myös kloridipitoisuutta sulatteessa, ennen kaikkea soodakattilalaitoksen seinä-vesiputkilla.

Esillä oleva keksintö koskee menetelmää käytön modifioimiseksi siten, että nykyisin suurentuneiden kloridi- ja rikkipitoisuuksien aiheuttamat haitat voidaan välttää. Tämä voidaan saada aikaan lisäämällä mustalipeään ennen sen uuniin ruiskuttamista sopivia metallisuoloja, jotka sitovat klooria ja rikkiä sillä tavoin, että ne voidaan poistaa prosessista tai niiden vaikutukset neutraloida.

Niinpä esimerkiksi alumiinia voidaan lisätä, sopivasti lipeään lietettyinä oksidina tai hydroksidina, jolloin se reagoi kloridien kanssa muodostaen helposti haihtuvaa suolaa, aluminiumkloridia. Tämän kiehumapiste on 183°C ilmakehän paineessa, ja niin ollen voidaan varmasti välttää aluminiumkloridin talteen joutuminen sähkösuotimessa, jossa tämä sijoitetaan sellaiseen paikkaan savukaasujen kulkutiellä, jossa lämpötila on riittävän korkea. Ne kemikaalit, jotka halutaan saada talteen, pystytään saamaan talteen halutuin sähkösuotimen hyötysuhtein, ja aluminiumkloridi voidaan ottaa talteen erikseen, sitten kun savukaasua ja jäähdytetty lisää esimerkiksi pesemällä vedellä.

Aluminiumkloridin liukoisuus veteen on suuri ja sen liukenemislämpökin on suuri, minkä johdosta vesiliuos pesurissa voidaan pysyttää lämpötilassa, joka ylittää savukaasun kastepisteen. Tämän ansiosta kloridit saadaan poistetuksi savukaasuista ennen kuin lämmön talteenotto lämpimän veden valmistamiseksi suoritetaan tavanomaiseen tapaan.

Alumiini voidaan sitten ottaa talteen liuoksesta, esimerkiksi elektro-

lyysin avulla valmistuen samalla klooria, ioninvaihtimien avulla tai jollakin saostusmenetelmällä.

Alumiinin lisääminen suuremmassa määrin kuin kloridien poistamiseen on tarpeen, lienee sopimatonta, koska alumiiniylimäärä voinee muodostaa alumiinisulfidia, joka hajaantuu muodostaen rikkivetyä vesiliuoksessa. Siinäkin tapauksessa että viherlipeän pH-arvo on erittäin korkea, tapahtuu tällöin kuitenkin rikkivedyn osapaineen suureneminen viherlipeän yläpuolella, mikä ei ole toivottavaa.

Soodakattilan savukaasuissa olevien rikkipitoisten kaasujen osapaineen alentamiseksi voidaan näin ollen vaihtoehtona lisätä jotakin muuta metallia, jonka sulfidit ovat liukenemattomia alkaliseen vesiliuokseen. Rauta olisi sopivaa eräältä toiseltakin näkökannalta. Osa mustalipeässä olevasta raudasta poistuu savukaasuihin, luultavasti rautahydroksidina, jonka höyrynpaine kyseessä olevissa lämpötiloissa on verraten korkea. Tämä haihtuminen on luultavasti vastuussa niistä verraten suurista rautapitoisuuksista, joita on havaittu soodakattilalaitoksen vesiputkien kerrostumissa ja jotka, jos ne olisivat putkiaineiden syöpymistuotteita, vastaisivat varsin lyhyttä soodakattilalaitoksen kestoikää.

Vesiputkillalla oleva sulatekerros valuu hitaasti alaspäin, ja vesiputkien seinillä ollut sulate joutuu vähitellen sulatekerrokseen uunin pohjalle ja valuu ulos laskureiästä. Näin ollen kaikki soodakattilalaitoksen mustan lipeän mukana lisätty rauta joutuu lopulta viherlipeään siinäkin tapauksessa, että kaikki rauta haihtuisi sulakerroksen pinnalta savukaasuihin. Vesiputkien sulatekerrostuman suuri rautapitoisuus osoittaa, että raudan haihtuminen sulatekerroksesta aikayksikköä kohti on suurempi kuin lisätyn raudan määrä aikayksikköä kohti. Soodakattilalaitoksessa tapahtuu siis sisäinen raudan kierto haihtumalla ja palauttamalla vesiputkien kerrostumien kautta.

On kuitenkin voitava lisätä niin paljon rautaa, että sulatekerrokseen muodostuu rautasulfideja, minkä johdosta rikkitasapaino muuttuu niin, että osa rikistä on sidottuna rautaan ja toinen osa natriumiin. Sulatteessa olevat rautasulfidit eivät ole liukoisia viherlipeään, joka on alkalinen vesiliuos, ja voidaan poistaa tästä saostamalla tai erottamalla. Sen johdosta, että rautasuolojen mustalipeän lisäämisen johdosta natriumia on sidottuna rikkiin entistä pienempi määrä, viher-

lipeän natriumkarbonaattimäärä suurenee. Näin ollen raudan lisääminen, paitsi että se neutraloi syöpymisen syyn, antaa myös mahdollisuuden alentaa viherlipeän ja siten myös valkolipeän sulfiditeettia.

Muodostunut rautasulfidi voidaan, kun se on pesty alkalin poistamiseksi, käsitellä suljetussa astiassa sopivalla hapolla rikkivedyn karkoittamiseksi. Rikkivety, joka tulee väkevöidyksi, voidaan käyttää joko välittömästi esimerkiksi nk. rikkivetykeittoon tai myös muuttaa alkuainerikiksi esimerkiksi Claus-prosessilla. Rikkiä voidaan käyttää monin tavoin selluprosessissa. Sitä voidaan lisätä valkolipeään polysulfidipitoisuuden suurentamiseksi nk. polysulfidikeitossa, ja se voidaan polttaa ilman kanssa rikkidioksidin valmistamiseksi, jota voidaan käyttää esim. klooridioksidin valmistuksessa.

Rautasulfidista rikkivetyä karkoitettaessa jäänyt jätehappo voidaan sopivasti ottaa talteen. Jos rikkivedyn karkoittamiseen rautasulfidista käytetään esimerkiksi rikkihappoa, rauta muodostaa rautasulfaattia ja jos tämä liuos neutraloidaan tai tehdään alkaliseksi, esimerkiksi ammoniakilla, saostuu rautahydroksidia samalla kun muodostuu ammoniumsulfaattia. Tämä ei ole lämpöstabiilia ja hajoaa 60°C:ssa. On siis sopivaa korottaa liuoksen paine esimerkiksi 10 ilmakehään ja johtaa se tislaukskolonniin, josta ammoniakki poistuu yläpäästä ja rikkihappo otetaan ulos kolonnin pohjasta ja palautetaan rikkivedyn rautasulfidista karkoitustastiaan. Karkoitettu ammoniakki voidaan absorboida veteen ja käyttää uudelleen karkoitustastiasta tulevan rautasulfaattiliuoksen neutraloimiseen. Tislaukskolonnin lämmönkulutusta voidaan vähentää käyttämällä tavanomaiseen tapaan lämmönvaihtoa.

Muitakin aineita kuin metalleja alumiinia ja rautaa voidaan käyttää, jos ne muodostavat haihtuvia tai vastaavasti vesiliukoisia yhdisteitä kloorin tai rikin kanssa. Mainitut metallit on valittu esimerkeiksen vuoksi, että ne ovat tavallisesti esiintyviä ja siksi halpoja käyttää.

Keksintö selitetään seuraavassa oheisen piirustuksen yhteydessä, joka on lohkiagramma ja esittää sellutehtaan jätelipeän polttouunia sekä uuniin lähinnä liittyviä prosessikaluston komponentteja.

Höyrykattilaan liittyvää polttouunia on merkitty numerolla 10. Lipeää, johon jäljempänä selitettävällä tavalla on lisätty aluminiumhydrok-

sidia ja rautahydroksidia, ruiskutetaan uuniin yhden tai useamman suulakkeen 11 kautta ja poltetaan puhaltimesta 12 tulevan ilman avulla. Höyryä otetaan ulos johtoa 13 myöten, ja kattilasta lähtevässä savukaasujohdossa 14 on sähkösuodin 15 sekä pesuri 16 ja lämmönvaihtolaitte 17. Sitäpaitsi saattaa olla esittämättömiä ilman esilämmittimiä ja muita lämmönvaihtolaitteita.

Sähkösuotimet ovat vanhastaan tunnettuja tekniikan tällä alalla. Sähkösuotimessa saostetaan olennainen osa savukaasuvirran mukana kulkevasta kemikaalihiukkasista ja palautetaan ne prosessiin sopivalla tavalla.

Esillä olevassa tapauksessa on olennaista, että lämpötila sähkösuotimessa pysytetään niin korkeana (yli 183°C), että aluminiumkloridi ei saostu.

Aluminiumkloridi otetaan talteen pesurissa 16 ruiskuttamalla tunnettuun tapaan vettä savukaasuihin. Aluminiumkloridi on erittäin liukoista ja sillä on suuri liukenemislämpö, minkä johdosta lämpötila tässä voidaan pysyttää savukaasujen kastepisteen yläpuolella.

Lämmönvaihtolaitetta 17, joka voi olla toinen pesuri, käytetään lämpimän veden valmistukseen, jota käytetään lähemmin esittämättömällä tavalla prosessissa.

Pesurista 16 tuleva liuennut aluminiumkloridi johdetaan saostussäiliöön 18, johon lisätään sammutettua kalkkia CaO . Tällä tavoin saadaan toisaalta kalsiumkloridia, CaCl_2 , jota voidaan käsitellä edelleen kloorin valmistamiseksi, sekä toisaalta aluminiumhydroksidia, $\text{AlO}(\text{OH})$, joka on välittömästi kiintoisaa esillä olevassa yhteydessä.

Se lipeä, joka johdetaan ruiskuttimeen 11, koostuu osaksi keittoprosessin mustalipeästä, joka on haihdutettu sopivaan kuivuuteen, ja johdettu johtoa 20 myöten sekoitussäiliöön 19. Tähän säiliöön johdetaan myös saostussäiliössä 18 saatu $\text{AlO}(\text{OH})$ -liuos johtoa 21 myöten sekä lisäksi rautahydroksidia, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ toista johtoa 22 myöten. Sekoitussäiliöön voidaan johtaa myös polttokelpoisia jäteliemiä prosessin muista osista.

Uunissa 10 tapahtuvasta poltosta saadaan sula kemikaalijäännös, joka

kourua 23 myöten lasketaan liuotussäiliöön 24. Tässä saatu liuos siirretään viherlipeän selvittimeen 25. Tästä lasketaan selvinnyt viherlipeä johtoa 26 myöten edelleen käsiteltäväksi.

Kemikaalisulatteeseen sisältyy rautasulfidia, joka on liukenematonta viherlipeään ja ensikädessä juuri tämä sulfidi saostuu selvitysaltaaseen 25. Sakka johdetaan pesusuotimen 27 kautta, josta veteen liukoinen alkali palautetaan säiliöön 25. Jäännös siirretään johtoa 28 myöten suljettuun astiaan 29 H_2S :n karkoittamista varten rikkihapon avulla, jota lisätään johtoa 30 myöten.

Rikkivety poistetaan johtoa 31 myöten edelleen käsiteltäväksi, ja jäännös siirretään johtoa 32 myöten saostusastiaan 33, johon johtoa 35 myöten lisätään jotakin emästä, tässä tapauksessa NH_4OH .

Saostusastiassa saadaan toisaalta rautahydroksidia, joka aikaisemmin mainittua johtoa 22 myöten siirretään sekoitussäiliöön 19, toisaalta ammoniumsulfaattia, $(NH_4)_2SO_4$. Tämä ei ole lämpöstabiilia, ja siirretään tislauskolonniin 36, jossa se 10 ik. paineessa ja noin $160^\circ C$:ssa hajaantuu ammoniakiksi ja rikkihapoksi.

Viimeksimainittu siirretään johtoa 30 myöten H_2S -karkoittimeen 29, kun taas ammoniakkikaasu siirretään johtoa 37 myöten absorptiotoriniin 38.

Tässä tornissa saadaan vettä lisäämällä se NH_4OH -liuos, joka johtoa 35 myöten johdetaan saostusastiaan 33.

Tislauskolonnin yhteyteen on sovitettu lämmönvaihtajat 44 ja vastavasti 45, niin että kolonniin lisätty ammoniumsulfidi voi saada hyväkseen jätelämpöä poistuvasta ammoniakista ja vastaavasti rikkihaposta.

Säiliössä 29 muodostuvaa rikkivetyä voidaan käyttää joko välittömästi prosessiin, jolloin se johdetaan pois johtoa 39 myöten, tai siirtää nk. Claus-reaktoriin 40. Tämän reaktorin jälkeen rikki saostetaan jäähdyttimessä 41 ja siirretään siitä rikkivarastoon 42. Aina tarpeen mukaan otetaan rikkiä ulos johtoa 43 myöten esittämättömään SO_2 -uuniin käytettäväksi edelleen valkolipeän valmistukseen.

Keksinnölle tunnusmerkillistä on näin ollen se, että poltettavaksi tarkoitettuun lipeään lisätään kahta eri metallia, joista toisella on kyky reagoida kloorin kanssa ja toisella rikin kanssa, ja sitoa nämä yhdisteiksi, jotka voidaan ottaa talteen savukaasusta tai vastavasti sulatteen ja jotka helposti voidaan muuttaa alkuperäisiksi metalliyhdisteiksi prosessissa uudelleenkäyttöä varten.

Saattaa olla tärkeätä poistaa kloori täydellisesti noin 0,5 %:sta, kuivapitoisuudesta laskettuna. Saattaa olla toivottavaa vähentää rikki-pitoisuutta, joka normaalisti on noin 3 %, mutta äärimmäisissä tapauksissa saattaa olla jopa 6 %, 2 ja 3 %:n välille, sopivasti noin 2 %:iin.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä valmistettaessa sellua keittämällä lipeässä, jonka emäs on liukoista, jolloin jäteliipeä poltetaan kemikaalien talteenottamiseksi keittoprosessia varten, t u n n e t t u siitä, että juuri ennen jäteliipeän polttoa tai polton aikana lisätään ainakin yhtä metallista ainetta, joka normaalisti ei sisälly keittoprosessiin ja joka polton aikana reagoi kemikaaliaineesien kanssa niin että muodostuu yhdiste, joka on luonteeltaan sellainen, että se voidaan poistaa keittoprosessi-talteenottoprosessin kiertokulusta.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että aine sisältää rautaa ja reagoi rikin kanssa nestefaasiin liukenevaksi sulfidiksi, joka voidaan laskea pois yhdessä sulatteen kanssa ja voidaan erottaa tästä sitten kun sulate on liuotettu veteen tai heikkoliipeään.
3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että erotettu sulfidi hajotetaan niin että muodostuu H_2S vesiliuoksessa.
4. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sulfidirikki karkoitetaan rikkivetyä lisäämällä jotakin happoa.
5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että karkoitettu rikkivety johdetaan Claus-generaattoriin alkuainerikin valmistusta varten.

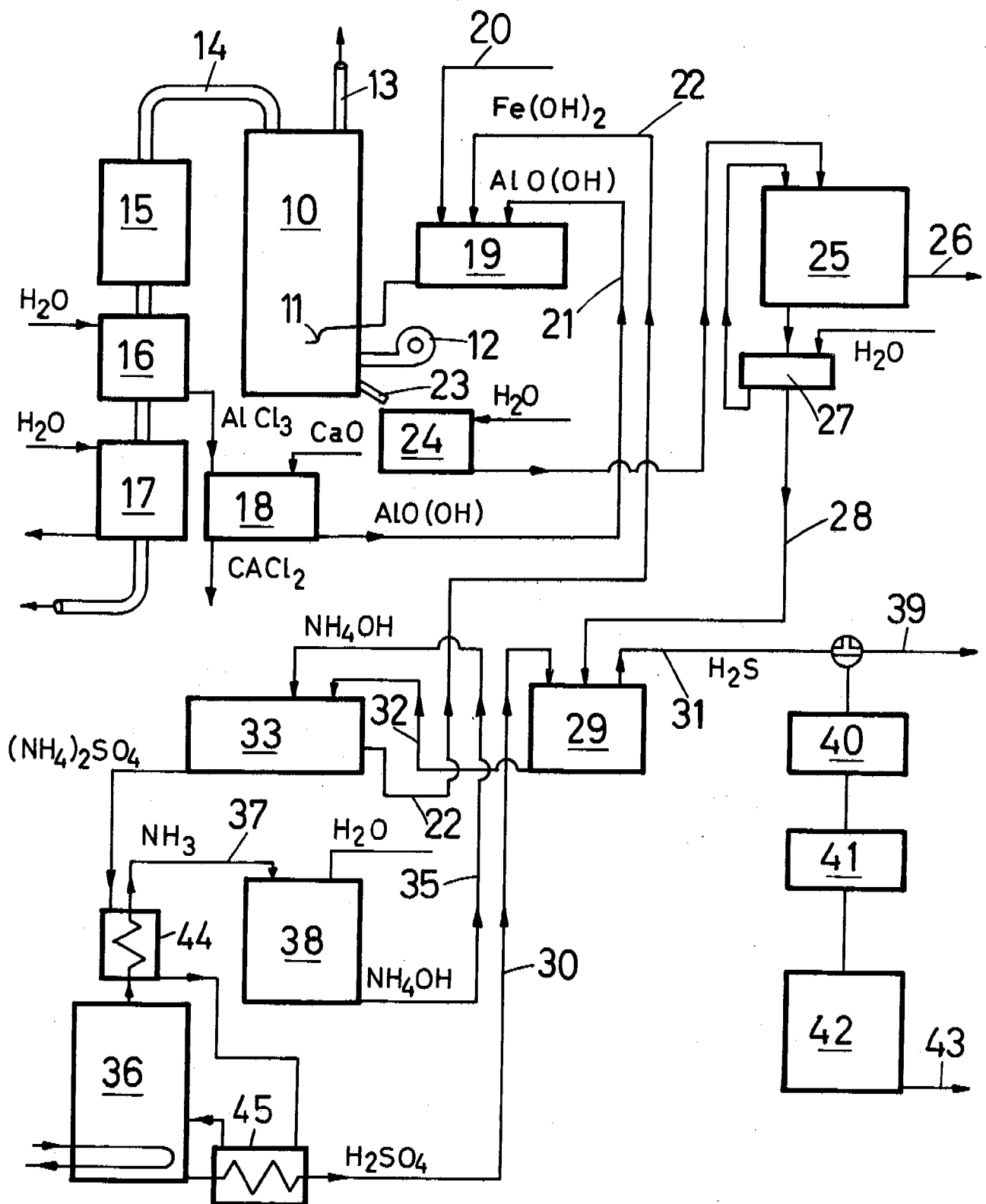
6. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että happona on rikkihappo, jolloin jäännöstuote FeSO_4 saatetaan läpikäymään talteenottoprosessi jossa se muuttuu alkuperäiseksi li-säysaineeksi, joka voidaan käyttää uudelleen.
7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että aine sisältää aluminiumia ja muodostaa kloorin kanssa polttopro-sessissa esiintyvissä lämpötiloissa haihtuvan yhdisteen.
8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että savukaasussa olevia prosessikemikaaleja otetaan talteen sähkö-suotimella niin korkeassa lämpötilassa, että aluminiumkloridia ei sähkösuotimessa saostu lainkaan tai sitä saostuu vain vähän.
9. Patenttivaatimuksen 7 tai 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että aluminiumkloridi pestään savukaasuista vesipesurissa.
10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että aluminiumkloridiliuos käsitellään aluminiumin uudelleenkäyttöä varten saostamalla, elektrolyysillä tai ioninvaihtajalla.
11. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että metallinen aine on valittu niin, että polttojen aikana muodos-tuneilla yhdisteillä on sellainen höyrynpaine, että huomattava osa yhdisteistä lauhtuu (sublimoituu) tulipesän seinille.

Patentkrav

1. Förfaringssätt vid tillverkning av cellulosa som kokas i lut med löslig bas, vid vilket man förbränner avlut för återvinning av kemi-kalier till kokningsprocessen, k ä n n e t e c k n a t därav, att man strax före eller under förbränningen av avluten tillför minst ett metalliskt ämne, som normalt icke ingår i kokningsprocessen, och som under förbränningen reagerar med kemikaliebeständsdel ^{arna} för bildande av en förening, som har sådan karaktär att den kan avlägsnas ur kok-ningsprocess-återvinningens kretslopp.

2. Förfaringssätt enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att ämnet innehåller järn och reagerar med svavel till en i vätskegas olöslig sulfid, som kan avtappas tillsammans med smältan, och kan avskiljas från denna sedan smältan lösts i vatten eller svaglut.

3. Förfaringssätt enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att den avskilda sulfiden sönderdelas under H_2S generering i vattenlösning.
4. Förfaringssätt enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att sulfidsvavlet avdrivs som svavelväte genom tillsats av en syra.
5. Förfaringssätt enligt patentkravet 4, k ä n n e t e c k n a t därav, att det avdrivna svavelvätet förs till en Claus-generator för alstring av elementärt svavel.
6. Förfaringssätt enligt patentkravet 4, k ä n n e t e c k n a t därav, att syran utgörs av svavelsyra varvid restprodukten $FeSO_4$ bringas att genomgå en återvinningsprocess till det ursprungliga tillsatsämnet, som kan återanvändas.
7. Förfaringssätt enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att ämnet innehåller aluminium och med klor bildar en flyktig förening vid de i förbränningsprocessen aktuella temperaturerna.
8. Förfaringssätt enligt patentkravet 7, k ä n n e t e c k n a t därav, att processkemikalier i rökgasen utvinns med ett elektrofilter vid så hög temperatur, att inget eller ringa mängd aluminiumklorid utfälls i elektrofiltret.
9. Förfaringssätt enligt något av patentkraven 7 eller 8, k ä n n e t e c k n a t därav, att aluminiumkloriden tvättas ut i en skrubber.
10. Förfaringssätt enligt patentkravet 9, k ä n n e t e c k n a t därav, att aluminiumkloridlösningen behandlas för återanvändning av aluminium genom fällning, elektrolys eller med jonbrytare.
11. Förfaringssätt enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att det metalliska ämnet är så valt, att under förbränningarna bildade föreningar har sådant ångtryck att avsevärd del av föreningarna kondenseras (sublimeras) på eldstadens väggar.



Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patent-
ansökningar: 864/73 (D21C 11/12)

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja - Ansökningspublikationer,
utläggings- och patenskrifter:

Suomi - Finland _____

Iso-Britannia - Storbritannien _____

Norja - Norge P 101658 (556 3/20)

Ranska - Frankrike _____

Ruotsi - Sverige _____

Saksa - BRD - Tyskland _____

Sveitsi - Schweiz _____

Tanska - Danmark _____

USA _____

Muita julkaisuja: - Andra publikationer: