

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 909 489**

51 Int. Cl.:

B01D 53/50 (2006.01)
B01D 53/62 (2006.01)
B01D 53/80 (2006.01)
B01D 53/82 (2006.01)
C04B 18/16 (2006.01)
C04B 18/08 (2006.01)
C04B 18/14 (2006.01)
C04B 20/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.06.2019** **E 19179579 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.01.2022** **EP 3750619**

54 Título: **Método de lavado de gas de escape de CO₂ y/o SO_x**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
06.05.2022

73 Titular/es:

HEIDELBERGCEMENT AG (100.0%)
Berliner Strasse 6
69120 Heidelberg, DE

72 Inventor/es:

SKOCEK, JAN;
ZAJAC, MACIEJ;
BEN HAH, MOHSEN y
FEDERHEN, STEFAN

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 909 489 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método de lavado de gas de escape de CO₂ y/o SO_x

La presente invención se refiere a un método de lavado de gas de escape inyectando un material residual en una forma seca o húmeda en una corriente de gas de escape y al uso de una corriente de material residual para la depuración del gas de escape de CO₂ y/o SO_x, con x desde 0 hasta 3.

Por una parte, el cemento es un material de construcción importante, pero, por otra parte, la industria del cemento está teniendo dificultades con las elevadas emisiones de CO₂ relacionadas con la producción del clínker de cemento. La producción de cemento Portland, un constituyente esencial del hormigón, conduce a la liberación de cantidades significativas de dióxido de carbono (CO₂), un gas de efecto invernadero. Se dice que la producción de una tonelada de clínker de cemento Portland crea aproximadamente una tonelada de CO₂. Aproximadamente la mitad de las emisiones de CO₂ de la producción del cemento proceden de la calcinación de la caliza, es decir, el proceso donde se quema la caliza y se libera el gas CO₂ a la atmósfera.

Además, las emisiones de óxidos de azufre (SO_x) también son inevitables en el proceso de fabricación del cemento. La presencia de compuestos basados en azufre en los materiales de partida tiene un gran impacto sobre la industria del cemento, debido a la cantidad de caliza usada en el proceso, especialmente cuando los depósitos tienen un elevado contenido de pirita (FeS₂). El SO_x también se genera a partir de la combustión del azufre del combustible usado en el horno o del residuo normalmente quemado con las plantas de cemento que puede contener compuestos de organozufre. Sin embargo, las cantidades permitidas de las emisiones de SO_x están limitadas. La inhalación de dichas sustancias supone riesgos para la salud humana, y su interacción con la atmósfera produce la formación de ácido sulfúrico que causa la lluvia ácida.

Puesto que no se puede cambiar la química básica, la industria intenta encontrar otras formas para reducir la salida de CO₂ y SO_x. La solución más fácil para limitar esta huella de CO₂ medioambiental es producir cementos compuestos. Desafortunadamente, el aumento de la proporción de cementos compuestos en la cartera de productos está limitado por la disponibilidad de materiales cementantes suplementarios (MCS) de alta calidad, es decir, materiales reactivos que producen un desarrollo apreciable de la resistencia.

También se han desarrollado tecnologías de captura y almacenamiento de carbono (CAC) para mitigar la emisión de CO₂ de las plantas de cemento o las centrales eléctricas de carbón. Sin embargo, estas tecnologías no alcanzaron un desarrollo tecnológico que permitiera su aplicación a gran escala. Además, estas tecnologías son muy costosas.

La carbonatación natural de los materiales basados en cemento es una posible forma para reducir la huella de carbono relacionada con el proceso de fabricación y uso del cemento. La carbonatación tiene lugar durante la vida útil y después de la demolición cuando los trozos de hormigón triturados se exponen a la atmósfera durante un almacenamiento. Teóricamente, debido a la inestabilidad de los compuestos de hidratación en presencia del CO₂ (incluso en el caso de una concentración muy baja del 0,04 % de CO₂ que predomina en la atmósfera), el hormigón es capaz de absorber con el tiempo casi la misma cantidad de CO₂ que la que fue inicialmente químicamente liberada durante la calcinación de la caliza en el horno de cemento.

La reabsorción de CO₂ por carbonatación es particularmente relevante para los agregados de hormigón reciclado (AHR) recogidos de sitios de demolición de construcción e infraestructura de hormigón. Durante el reciclado del hormigón, el hormigón se machaca y el tamaño de partículas más pequeño acelera la carbonatación. Después de la extracción de agregados reciclados gruesos, los finos restantes se caracterizan por un contenido de cemento reaccionado bastante elevado (por lo tanto, puede ser absorbida una elevada cantidad de CO₂). Se puede usar un enfoque similar para otro material residual rico en Ca o Mg (por ejemplo, cenizas volantes, escoria, etc.). En estudios recientes se ha propuesto el uso de carbonatación natural para capturar CO₂ en estos materiales, y particularmente en finos de hormigón reciclado (FHR), véanse, por ejemplo, Engelsen et al. "Carbon Dioxide Uptake in Demolished and Crushed Concrete", BYGGFORSK Norwegian Building Research Institute, Project report 395, Oslo 2005 y B. Lagerblad "Carbon Dioxide Uptake During Concrete Life Cycle: State of the Art", Tech. Rep. Swedish Cement and Concrete Research Institute, 2005. Sin embargo, la carbonatación del hormigón almacenado usando aire es un proceso muy largo, que dura cientos de años.

Por lo tanto, la reducción de las emisiones de CO₂ relacionadas con la producción de hormigón es un reto actual y es hoy en día un impulsor de las innovaciones. Al mismo tiempo, la economía circular requiere la reutilización de las corrientes de material residual. Esto incluye el reciclaje y la reutilización del hormigón usado. Hay varios ejemplos de la aplicación de AHR y FHR para la producción de hormigón. Es un reto la aplicabilidad de FHR en la fabricación de cemento y hormigón debido a las características inapropiadas de los FHR, tales como elevada demanda de agua y de baja a ninguna reactividad hidráulica o puzolánica latente. Similarmente, es un reto la aplicación de algunas cenizas volantes de elevado calcio.

La solicitud de patente europea N.º 17207076.5 no publicada previamente presentada el 13 de diciembre de 2017 propone FHR carbonatados como materiales cementantes suplementarios. Se dice que la carbonatación se puede

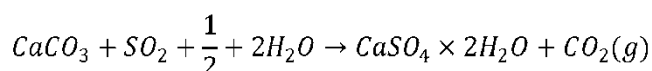
lograr exponiendo los FHR a gases de escape. El documento no considera un efecto de esta carbonatación sobre el gas de escape.

La solicitud de patente europea N.º 18176964.7 no publicada previamente presentada el 11 de junio de 2018 propone el uso de un material residual, especialmente FHR, en un almacén o un dispositivo específico para la depuración de gas de escape de CO₂ y/o SO_x, con x desde 0 hasta 3. La desventaja de este enfoque es que no se integra fácilmente en los dispositivos de lavado existentes, se necesita reconstrucción. Otros métodos de depuración del gas de escape del CO₂ se desvelan en los documentos de patente EP 2347815 A1 y WO 2007/106372 A2. El último también menciona métodos de depuración del gas de escape del SO_x.

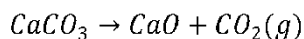
Por tanto, se han sugerido técnicas para la retirada de emisiones de SO_x de la industria del cemento. Estas técnicas se clasifican en tres amplias categorías: retirada inherente por el proceso, alteraciones del proceso y tecnologías de lavado de SO_x. Las alteraciones del proceso reducen la cantidad de SO_x generada, mientras que las tecnologías con lavador capturan el SO_x después de que haya sido generado. Algunos sistemas de horno pueden reducir posiblemente la cantidad de SO_x generada mediante el uso de alteraciones del proceso, tales como cambios de equipos, alteraciones en los procesos de funcionamiento y/o cambios de material de partida o combustible. Sin embargo, los cambios de equipos y las alteraciones del funcionamiento son costosos. La sustitución de un material de partida por otro material de partida puede no ser económicamente factible y el aumento de la entrada de álcali, por ejemplo, NaHCO₃ para reducir el azufre, puede no ser posible debido a los límites de la calidad del producto en la concentración total de álcali en el cemento.

Las tecnologías con lavador que capturan SO_x después de que haya sido generado en el sistema de horno se pueden dividir en cuatro clases: inyección de reactivo seco, inyección de harinas calientes, absorbedor con secador por pulverización de cal y lavadores húmedos de cal/caliza. La eficiencia de captura global de azufre depende del tipo de absorbente inyectado, la temperatura de la zona de inyección, la finura del absorbente y el tiempo de residencia. Un ejemplo de un sistema de reactivo seco es la adición de hidróxido de calcio (Ca(OH)₂) a la alimentación del horno o su inyección en el conducto ascendente entre los dos ciclones superiores de un precalentador. Un sistema de inyección de harinas calientes usa material calcinado del sistema de horno como fuente de cal (CaO) para la absorción de SO_x. Un sistema de secador por pulverización de cal inyecta cal o una suspensión de cal en la torre de acondicionamiento del precalentador.

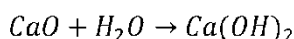
El actual estado de la técnica del lavado de gas de componentes de gas ácido, tales como SO₂, es poner estos en contacto con caliza en un proceso en húmedo. El proceso en húmedo con CaCO₃ libera a cambio del SO₂ el CO₂ en la atmósfera. El producto resultante es CaSO₄ • 2 H₂O. Dicho proceso se aplica genéricamente en muchas industrias, entre ellas en la industria del cemento. El núcleo del proceso es poner la suspensión húmeda en un intenso contacto con el SO₂ y absorber el SO₂ en la suspensión acuosa. Como el CaCO₃ está presente en la suspensión, el entorno ácido disperso desarrollado por el SO₂ disolverá el CO₂ y mediante esto forma finalmente CaSO₄ • 2 H₂O:



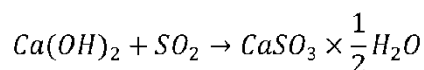
El lavado de SO_x también se puede hacer con CaCO₃ o Ca(OH)₂ en un proceso de absorción semi-húmedo o semi-seco. Este proceso, que utiliza absorbentes basados en Ca descarbonatados, produce principalmente CaSO₃ • ½ H₂O como producto. El núcleo de este proceso es que el SO₂ es absorbido en una suspensión pulverizada y reacciona hasta que el producto esté seco. Sin embargo, el producto es predominantemente sulfito y no sulfato. Como absorbente, este proceso requiere Ca(OH)₂ dispersado en una suspensión con hasta 15 % de sólidos. El propio Ca(OH)₂ se ha producido normalmente por descarbonatación térmica de CaCO₃:



Para hacer el CaO reactivo tiene que ser hidratado en una segunda etapa:



En funcionamiento, ambos procesos liberan CO₂ para la absorción de SO₂, ya sea directa o indirectamente. En el proceso semi-seco o semi-húmedo, como efecto secundario no deseado, una porción del Ca(OH)₂ se recombina dando CaCO₃ otra vez y así hace fracasar el motivo para absorber SO₂. Por lo tanto, los procesos de absorción semi-seco o semi-húmedo de SO_x requieren normalmente una estequiometría de Ca con respecto a S de > 1,3 moles de Ca por mol de S absorbido. En teoría:



Pero, por supuesto, el uso de un absorbente basado en Ca preparado a partir de caliza hace fracasar el fin de absorber CO₂ en paralelo con SO₂. Ni siquiera el proceso semi-húmedo ni el semi-seco absorben CO₂, debido a que fue desorbido en las etapas previas.

Por lo tanto, actualmente no existe proceso del estado de la técnica que absorba al mismo tiempo SO_2 y CO_2 sin generar CO_2 adicional. Sigue existiendo una necesidad de desarrollar un proceso rentable para reducir la huella de CO_2 y/o la emisión de SO_x de la fabricación de cemento. Además, existe una necesidad continua de una depuración de gases de escape que ahorre costes, fácil y eficaz, especialmente con respecto al dióxido de carbono y los óxidos de azufre.

Ahora se ha encontrado sorprendentemente que los materiales residuales ricos en fases de Ca y/o Mg carbonatables y con elevada área superficial específica, en particular finos de hormigón reciclado (FHR), que son capaces de absorber cantidades significativas de CO_2 y SO_x de gases de escape, se pueden usar para el lavado de gas de escape en lugar de las sustancias conocidas, caliza y hidróxido de calcio. Son en particular útiles para el lavado de gases de escape emitidos por plantas de cemento y centrales eléctricas de carbón o cualquier otro proceso industrial que tenga cantidades significativas de SO_2 y CO_2 en la corriente de gases de salida.

La carbonatación al mismo tiempo del material residual, especialmente FHR, permite la valorización de los FHR u otros materiales residuales debido a la mejorada calidad del material carbonatado obtenido. Esto se puede usar como MCS de elevada calidad que permite elevadas relaciones de sustitución de clínker y extensión de la producción de cementos compuestos.

Por lo tanto, la presente invención resuelve los problemas anteriormente mencionados por un método de lavado de gas de escape de CO_2 y SO_x , con x desde 0 hasta 3, que comprende

- a) proporcionar finos de hormigón reciclado con $d_{90} \leq 1000 \mu\text{m}$ y una pendiente de Rosin-Rammler n desde 0,6 hasta 1,4,
- b) inyectar los finos de hormigón reciclado en la corriente de gas de escape para la reacción con CO_2 y SO_x que proporciona en la corriente de gas de escape una cantidad de finos secos de hormigón reciclado que varía desde 5 hasta 30 kg/m^3 , una temperatura que varía desde 40 hasta 130°C y una humedad relativa desde el 50 hasta el 100 %, por lo que se carbonatan y sulfatan al menos parcialmente los finos de hormigón reciclado,
- c) extraer los finos de hormigón reciclado carbonatados y/o sulfurizados y el gas de escape depurado, y
- d) reciclar una parte de los finos de hormigón reciclado parcialmente carbonatados y sulfurizados en la etapa a) combinándola con finos de hormigón reciclado recién proporcionados mientras que el resto se descarga. El objeto se logra además por el uso de finos de hormigón reciclado para la depuración de gas de escape que comprende proporcionar finos de hormigón reciclado ricos en fases de Ca y/o Mg carbonatables y con $d_{90} \leq 1000 \mu\text{m}$ y una pendiente de Rosin-Rammler n desde 0,6 hasta 1,4, inyectar los finos de hormigón reciclado en la corriente de gas de escape que contiene CO_2 y SO_x para la reacción con CO_2 y SO_x que proporciona en la corriente de gas de escape una cantidad de finos secos de hormigón reciclado que varía desde 5 hasta 30 kg/m^3 , ajustar una humedad relativa desde el 50 hasta el 100 % y una temperatura desde 40 hasta 130°C , por lo que se carbonatan y sulfatan al menos parcialmente los finos de hormigón reciclado, extraer finos de hormigón reciclado parcialmente carbonatados y/o sulfurizados y el gas de escape depurado, y reciclar una parte de los finos de hormigón reciclado parcialmente carbonatados y sulfurizados en la etapa de inyección mientras que el resto se descarga.

Por lo tanto, se ha encontrado inesperadamente que la carbonatación y la sulfurización de estos materiales residuales, designado material residual rico en Ca/Mg o solo material residual a continuación, proporciona un proceso mejorado de lavado de gases de escape que contienen CO_2 y/o SO_x . En particular, se pueden reducir los costes de tecnología, debido a la simplicidad del método y al uso directo de dispositivos de lavado existentes, que permite costes de baja inversión. Además, la presente invención permite la valorización de materiales residuales en productos de valor añadido y proporciona una oportunidad de garantizar nuevos recursos para la producción de cemento compuesto por valorización de FHR y otros materiales residuales.

Estas y otras características, aspectos y ventajas de la presente invención serán mejor entendidos tras la consideración de la siguiente descripción detallada, dibujos y reivindicaciones adjuntas.

En el contexto de la presente invención, carbonatación significa un proceso químico donde el CO_2 reacciona con compuestos de Ca, especialmente los productos de hidratación del cemento de CaO, que son principalmente hidróxido de calcio CH (se recuerda que, según la notación química del cemento, C=CaO, H=H₂O, S=SiO₂, C=CO₂, A=Al₂O₃, F=Fe₂O₃, M=MgO y \$=SO₃) y silicatos de calcio hidratados C-S-H. Se incluye la reacción análoga con compuestos de Mg. Carbonatable significa que la carbonatación ocurre en condiciones ambiente.

El concepto de la química de carbonatación se describe bien en cualquier parte, por ejemplo, en Engelsen et al. citado antes. Durante la carbonatación, el gas dióxido de carbono o los iones carbonato tienen que pasar a través de una superficie carbonatada dentro del material para llegar al hormigón fresco. La velocidad del transporte está gobernada principalmente por los gradientes de concentración, los medios de transporte (porosidad) y el espesor del hormigón ya carbonatado. La carbonatación del hormigón es un proceso muy lento, puesto que está gobernado principalmente por la difusión del CO_2 a través de la red porosa del hormigón. Esto explica el que solo se pueda alcanzar un nivel de

carbonatación completo en una perspectiva a largo plazo. La cantidad total de captación de CO₂ aumenta después de la etapa de demolición. Por lo tanto, la reabsorción de CO₂ por carbonatación podría ser particularmente relevante para el hormigón reciclado. Durante el reciclaje del hormigón, el hormigón se machaca y el tamaño de partículas más pequeño acelera la carbonatación. Después de la extracción de los agregados reciclados gruesos, los finos restantes se caracterizan por un contenido de cemento reaccionado bastante elevado (por lo tanto, puede ser absorbida una elevada cantidad de CO₂). La tasa de carbonatación será más rápida después de la demolición en comparación con la vida útil del hormigón debido al aumento del área superficial de partículas más finas cuando se calcula en peso. Por lo tanto, la tasa aumentará al disminuir la fracción de tamaño de grano. Cuanto más pequeño sea el tamaño de partículas, más rápida será la tasa de carbonatación, incluso en el caso de una baja relación entre agua y cemento. Se aplican reglas similares a la sulfurización.

Según la invención, los materiales residuales ricos en fases de Ca y/o Mg carbonatables, por ejemplo, hidratos, y con elevada área superficial específica, concretamente FHR (finos de hormigón reciclado), se usan para la depuración del gas de escape. Rico en fases de Ca y/o Mg carbonatables significa que al menos el 12,5 % en peso del material residual calculado como óxidos es CaO y/o MgO y al menos el 80 % en peso del CaO y MgO está en fases carbonatables antes de la carbonatación. Preferentemente, el CaO y/o el MgO constituyen al menos el 20 % en peso, más preferentemente al menos el 30 % en peso y lo más preferido al menos el 50 % en peso del material residual. Preferentemente, al menos el 85 % en peso, más preferentemente al menos el 90 % en peso del CaO y MgO están en fases carbonatables. Por lo tanto, mientras que una parte del CaO y MgO carbonatable en el material residual podría ya estar carbonatado antes de la carbonatación, al menos el 10 % en peso del material calculado como óxidos es carbonatable, pero no es todavía CaO y/o MgO carbonatado.

Sin embargo, el CO₂ gaseoso no puede reaccionar directamente con los compuestos de Ca y Mg, como los silicatos de calcio hidratados, silicatos de magnesio hidratados y silicatos de calcio y magnesio hidratados del cemento. Por lo tanto, el gas CO₂ se debe disolver primero en agua y formar iones carbonato que a su vez reaccionarán con los iones Ca y/o Mg del agua de los poros. Debido al mecanismo de difusión acoplado, la humedad es uno de los factores de control. En el hormigón con poros conectores llenos de agua, el mecanismo de transporte es la difusión iónica que conduce a una lenta carbonatación. En el hormigón seco, la difusión del gas CO₂ es rápida, pero la ausencia de agua también conduce a una lenta carbonatación. Por lo tanto, si fuera necesario, la humedad relativa del gas de escape se ajusta para variar desde el 50 hasta el 100 % según la invención, ya sea por la suspensión de material residual inyectado o por la inyección de agua, además de material residual seco o semi-seco. Lo mismo aplica, cambiando lo que haya que cambiar, al SO_x que también debe disolverse en agua para reaccionar.

Si fuera necesario, el material residual rico en Ca/Mg se puede someter a una etapa de pretratamiento según la invención. Por ejemplo, el material residual rico en Ca/Mg se puede someter a un tratamiento mecánico, especialmente trituración, para mejorar la finura y, por lo tanto, la tasa de carbonatación/sulfurización, es decir, garantizar una carbonatación/sulfatación más rápida y más homogénea. La distribución del tamaño de partículas determinada por granulometría láser de FHR útiles como el material residual rico en Ca/Mg según la invención se ajusta a un $d_{90} \leq 1000 \mu\text{m}$, preferentemente a un $d_{90} \leq 500 \mu\text{m}$, más preferentemente a un $d_{90} \leq 200 \mu\text{m}$, lo más preferentemente a un $d_{90} \leq 100 \mu\text{m}$, con una pendiente de Rosin-Rammler n desde 0,6 hasta 1,4, preferentemente desde 0,7 hasta 1,2.

El pretratamiento también puede incluir mezclar el (los) material(es) residual(es) con sustancias adicionales que aceleran el proceso de carbonatación y/o mejoran las propiedades finales del material residual carbonatado, especialmente de un MCS sintético cuando se usan FHR como material de partida. Preferentemente, las sustancias para potenciar el proceso de trituración o carbonatación o mezclas de dos o más de los mismos se usan como sustancias adicionales. Normalmente, se incluirán sustancias adicionales en una cantidad desde el 0,001 hasta el 1 % en peso con respecto al material residual total. Las sustancias adecuadas incluyen disolventes acuosos como alcanolaminas, por ejemplo, aminas primarias como monoetanolamina (MEA) y diglicolamina (DGA), aminas secundarias como dietanolamina (DEA) y diisopropanolamina (DIPA), y aminas terciarias como metildietanolamina (MDEA) y trietanolamina (TEA), o mezclas de las mismas, halógenos, ácido etilendinitrilotetraacético (EDTA) u otras sustancias que mejoran la disolución del CO₂ en la disolución de los poros. Se pueden usar enzimas adicionales, tales como anhidrasa carbónica, para potenciar la eficiencia de la carbonatación y modificar las propiedades de los productos de reacción.

El material residual, opcionalmente después del pretratamiento y/o ajuste de la HR y/o mezcla de sustancias adicionales, se somete a carbonatación y/o sulfurización para la depuración del gas de escape de CO₂ y/o SO_x según la invención inyectando el material residual en el gas de escape.

La tasa del proceso de carbonatación y/o sulfurización aumenta al disminuir la temperatura. El calor libre de los gases de escape se utiliza para aumentar el punto de rocío del agua y acelerar el proceso de carbonatación por optimización de la HR. La temperatura ambiente también es adecuada y preferentemente se usa cuando de otro modo se necesitaría calentamiento. La condición más relevante para potenciar la absorción de CO₂ o SO₂ es una baja temperatura denominada de aproximación de $< 10^\circ\text{C}$ en la disposición semi-húmeda o semi-seca, que es el diferencial del punto de rocío del agua y la temperatura de funcionamiento. Esto se facilita cuando se evapora el agua, por ejemplo, de la suspensión. Por lo tanto, la temperatura del gas disminuye y al mismo tiempo aumenta el punto de rocío del agua. La temperatura del gas preferida final es 55°C a 75°C con un punto de rocío del agua de 60°C a 70°C en un

lavador semi-húmedo después del filtro principal. Otra posibilidad para potenciar la tasa de reacción y la tasa de depuración del gas de escape sería el uso de presión elevada. Sin embargo, normalmente el aumento en la tasa no es capaz de tener más peso que el gasto necesario para permitir el aumento de la presión, por lo que normalmente el lavado tiene lugar a presión ambiente. Si es posible el aumento de presión, son útiles 0,01 a 4 bares de sobrepresión, preferentemente 0,1 a 2 bares de sobrepresión.

En una realización se usa un denominado lavador semi-seco, en donde el material residual se inyecta en forma seca. Cuando está presente vapor de agua insuficiente, es decir, no existe vapor de agua suficiente en el gas de escape, la humedad relativa se ajusta a un intervalo desde el 50 hasta el 95 %, preferentemente desde el 50 hasta el 90 % o 50 hasta el 85 %. Para esto, la adición de material residual seco se combina con una adición de agua o una adición de una parte del material residual en forma de suspensión. Normalmente, el agua se inyecta al principio mientras que durante el funcionamiento continuo la parte reciclada del material residual contiene agua suficiente y se proporciona el contenido de agua necesario inyectando esta suspensión. La cantidad total de material residual seco en el lavador varía desde 5 hasta 30 kg/m³, preferentemente desde 10 hasta 20 kg/m³. Esta cantidad se suministra por el material residual recién alimentado combinado con el material residual recirculado. Se inyecta agua o una parte del material residual como suspensión para proporcionar del 50 al 90 % de HR requerida y opcionalmente refrigerar (acondicionamiento de gas). El agua añadida o la suspensión contiene las sustancias adicionales mezcladas, si las hay. Una cantidad típica de material residual en la suspensión sería del 4 al 28 % en peso de sólidos de FHR suspensos, preferentemente del 10 al 18 % en peso. La proporción de FHR secos en la suspensión y la cantidad de FHR en suspensión inyectados en la corriente de gas dependen de las condiciones del gas y de las que se van a lograr. En general, la mayoría del material residual se inyectará como un sólido seco. La temperatura se ajusta para variar desde 40 hasta 130 °C, más preferentemente desde 55 hasta 80 °C y lo más preferentemente desde 55 hasta 75 °C.

En otra realización, el proceso húmedo se aplica en un denominado lavador húmedo con una humedad relativa del 100 %. La suspensión de material residual tiene un contenido de material residual sólido desde el 4 hasta el 28 % en peso, preferentemente desde el 10 hasta el 18 % en peso. La suspensión se inyecta en la corriente de gas, en donde la relación entre el líquido y el gas debe estar en el intervalo de 20 a 50 litros de suspensión por m³ de gas para potenciar el efecto de la absorción. La cantidad total de material residual seco, combinada de material fresco y recirculado en la suspensión, varía desde 2 hasta 15 kg por m³ de gas. Se recoge el exceso de líquido en un sumidero del lavador y se reinyecta por una o más bomba(s) de suspensión y boquilla(s) en la corriente de gas otra vez. La densidad del líquido de adsorción reciclado varía preferentemente desde el 15 hasta el 25 % en peso de sólidos. Como esto es un proceso continuo, se extrae una porción de la suspensión y se seca, y se sustituye por suspensión fresca. Dentro de la cantidad extraída, una porción del material residual seguirá sin tratar. Normalmente, la mayor parte de la suspensión se recircula en el lavador, para minimizar la cantidad sin reaccionar. Por ejemplo, en una planta normalmente dimensionada de 1 - 2 m³ por hora se extraen y sustituyen con la misma cantidad de suspensión fresca, mientras se recirculan varios miles de m³, por ejemplo, desde 2000 hasta 6000 m³. La temperatura en el lavador se establecerá ella misma en un intervalo desde 50 hasta 75 °C debido al equilibrio en la temperatura del bulbo húmedo y el lavador funciona en condiciones de gas saturado con agua. La temperatura puede ser más alta en caso de que el lavador funcione a presión.

En una tercera variante se usa un denominado lavador semi-húmedo. Aquí, la humedad es inferior al 100 % como en el sistema semi-seco, pero el material residual se inyecta como una suspensión premezclada y no en forma seca. La temperatura y la HR ajustadas son las mismas que en el lavador semi-seco.

El lavador húmedo se sitúa normalmente después del filtro del sistema, se puede disponer un lavador semi-seco o semi-húmedo antes o después del filtro del sistema. Cuando está presente una torre de acondicionamiento de gas situada antes del filtro del sistema, también es posible sustituir la caliza o el hidróxido de calcio usado allí por el material residual.

Por lo tanto, se puede aumentar la absorción de CO₂ y/o SO_x sin emisión de dióxido de carbono asociada. Las temperaturas del gas de escape usuales para un lavador húmedo y un lavador semi-húmedo o semi-seco aguas abajo del filtro principal varían desde 80 hasta 250 °C. La temperatura típica del gas que entra en la torre de acondicionamiento de gas, también si se utiliza como un lavador semi-seco o semi-húmedo aguas arriba del filtro principal o molino, variará desde 250 °C hasta 450 °C. En el interior del lavador las temperaturas se ajustan o establecen ellas mismas como se explicó.

Normalmente, en una disposición semi-húmeda o semi-seca en el reactor lavador de depuración de gases, se usa un dispositivo de recogida de partículas en el bucle de recirculación. Allí, se seca el material residual parcialmente carbonatado y/o sulfurizado, preferentemente dando un nivel de humedad del sólido de < 1 %. El material reciclado entonces seco se recoge, preferentemente en un filtro de tela, y se reinyecta en forma seca en la corriente de gas de escape. Por lo tanto, es posible permitir que el material residual reaccione hasta el agotamiento casi químico con el CO₂ y el SO₂ y forme un producto sólido carbonatado y/o sulfurizado. Como esto es un proceso continuo, el material residual y la superficie del material reciclado y los poros no se saturarán completamente y una porción del material siempre permanecerá sin reaccionar. La densidad del material residual (y el material reciclado) en el reactor se mide como una concentración de masa y normalmente estará en un intervalo desde 5 hasta 30 kg/m³ (STP) de gas. En el

proceso húmedo, el material residual parcialmente carbonatado y/o sulfurizado que sale del reactor lavador se recircula normalmente sin secar. Para extraer una parte de él se usa un divisor, por ejemplo, un tanque de desbordamiento o una compuerta. La parte extraída se puede secar o procesar aún más en forma de suspensión. Casi siempre se separará del agua, por ejemplo, con una centrifuga, para reutilizar el agua en el proceso.

- 5 El gas de escape depurado según la invención puede ser cualquier gas de escape de una planta que quema combustible como carbón, petróleo, gas, etc., y particularmente combustibles que contienen azufre, para generar calor para un proceso de producción de materiales o de energía. En particular, los gases de escape en bruto de las plantas de cemento y centrales eléctricas (centrales eléctricas de carbón y otras que queman combustibles basados en carbono) son depurados, puesto que la concentración de CO₂ y/o SO_x en ellos es elevada. Pero también se puede
10 depurar el gas de escape de hornos de cal, la industria de la magnesia, o gas de escape que contiene azufre de la fabricación de cerámicas, por ejemplo, tostación de pirita o sulfito. Un gas de escape típico de un horno giratorio para la fabricación de clínker comprende: 14-33 % en vol. de CO₂ dependiendo de la tecnología de clínker, combustibles y materiales de partida usados, véase, por ejemplo, "Carbon dioxide Capture and Storage: Special Report of the intergovernmental panel on climate change", P. Metz, Cambridge University Press, 2005, p. 79. Puede comprender
15 además desde el 0,002 hasta el 0,2 % en vol. de SO_x en el gas en bruto, dependiendo principalmente de los materiales de partida y el combustible usado, pero también de los ajustes del proceso. Si se desea FHR carbonatados con bajo contenido de azufre como subproducto del método, los gases de escape se pueden depurar del azufre antes del lavado con el material residual según la invención.

- 20 El gas de escape tratado se puede capturar y procesar aún más como se hace actualmente. Dicho procesamiento incluye procesos tales como, por ejemplo, la retirada de polvo, el enfriamiento del gas, el acondicionamiento del gas o el uso del gas para otros fines tecnológicos, tales como la recuperación de calor o el secado de materiales húmedos.

La invención se ilustrará adicionalmente con referencia a las figuras adjuntas, sin restricción del alcance a las realizaciones específicas descritas. La invención incluye todas las combinaciones de características descritas y especialmente preferidas que no se excluyen mutuamente.

- 25 Si no se especifica lo contrario, cualquier cantidad en % o partes es en peso y en el caso de duda con referencia al peso total de la composición/mezcla en cuestión. Una caracterización como "aproximadamente", "alrededor" y expresión similar en relación con un valor numérico significa que están incluidos valores de hasta el 10 % más alto y más bajo, preferentemente valores de hasta el 5 % más alto y más bajo, y en cualquier caso al menos valores de hasta el 1 % más alto y más bajo, siendo el valor exacto el valor o límite más preferido.

- 30 Breve descripción de las figuras:

La Fig. 1 muestra esquemáticamente una realización del método según la invención usando una suspensión, es decir, un proceso húmedo,

la Fig. 2 muestra esquemáticamente una realización del proceso semi-seco o semi-húmedo.

- 35 En la figura 1 se muestra una planta de cemento típica. Comprende un precalentador y un calcinador 1, un horno giratorio 2 y un refrigerador de clínker 3 para la fabricación de clínker de cemento a partir de materiales de partida proporcionados en un silo 4. El aire de refrigeración suministrado al refrigerador 3 pasa principalmente al horno 2 y al precalentador/calcinador 1, una parte puede ser descargada directamente en la chimenea 5 por el filtro 6. La planta comprende una torre de acondicionamiento de gas 7 para la refrigeración del gas de escape por agua inyectada con o sin la adición de caliza o hidróxido de calcio. Un ventilador de tiro inducido 8 proporciona el flujo de gas necesario.
40 Como es usual en la técnica, el gas de escape acondicionado de la torre de acondicionamiento de gas 7 se utiliza normalmente para secar el material de partida en el molino 9, donde también se absorbe una parte de los gases ácidos sobre el material de partida. El intervalo de recogida de SO₂ en el sistema de molino de crudo varía entre el 10 y el 95 % dependiendo del gas, la humedad del material de partida y el tipo de molino de crudo. El molino 9 está provisto de un separador 10 para reciclar partículas más gruesas de nuevo al molino 9 y pasar la harina de crudo al silo 4. El
45 gas de escape del molino 9 y el separador 10 pasa a un filtro 11 con la ayuda de ventiladores de tiro inducido 12 y 13. En el modo directo, es decir, cuando el molino 9 no funciona, el gas de escape de la torre de acondicionamiento de gas 7 pasa directamente al filtro 11.

- Se proporciona un reactor lavador húmedo 14 para depurar el gas de escape de CO₂ y/o SO_x con suspensión inyectada de material residual. La suspensión se proporciona de FHR secos en el silo 15 y agua del tanque 16 en un dispositivo
50 de mezcla 17 y se almacena en un tanque de almacenamiento 18. La relación de mezcla entre FHR y agua varía normalmente desde 1:3 hasta 1:10, preferentemente desde 1:4 hasta 1:6, lo más preferentemente es aproximadamente 1:5. Una bomba de suspensión 19 inyecta la suspensión en el reactor lavador 14. Si fuera necesario, se puede inyectar agua adicional con la ayuda de una bomba de agua 20 para ajustar la humedad relativa al 100 %. El gas de escape (del filtro 11) y la suspensión de material residual son guiados en contracorriente a través del lavador
55 14, se depuran del gas de escape dejándolo en la parte superior y son pasados a través de la línea 21 a la chimenea 5. En el lavador húmedo 14, el gas, que puede entrar a cualquier temperatura hasta 250 °C, se enfría por la suspensión inyectada de FHR y si fuera necesario por agua, proporcionada por la bomba de agua dulce 20, hasta una temperatura del bulbo húmedo de normalmente desde 50 hasta 75 °C, principalmente desde 55 hasta 65 °C en función de la matriz

de gas que sale del horno 2. La suspensión tiene del 10 al 28 % en peso de sólidos. La proporción de agua inyectada por las bombas 19 y 20 es una función de la reducción de temperatura lograda por la extinción por el agua y la cantidad de suspensión que contiene los FHR requerida para lograr la eficiencia de recogida de SO₂ deseada. La suspensión se alimenta a una tasa de 20 a 50 l/m³. Esto garantiza un intenso contacto con los constituyentes del gas SO₂ y CO₂.

Normalmente, la eficiencia de absorción de SO₂ es del 70 % al 99 % y depende de la cantidad de FHR sin reaccionar alimentados al sistema. En la suspensión se ajusta normalmente un pH desde 3 hasta 8, preferentemente desde 4 hasta 6,5, e idealmente de aproximadamente 6. A medida que el agua se evapora durante la extinción del gas con agua, se requiere agua de reposición y se proporciona en forma de suspensión fresca alimentada por la bomba 19 y por la bomba 20. El agua de reposición lava al mismo tiempo los separadores de gotas en la salida del lavador húmedo 14 de manera que el arrastre de partículas en la corriente de gas principal se reduce hasta normalmente 5 a 20 mg/m³. La densidad de la suspensión transferida por la bomba 23 y dentro del lavador 14 es normalmente del 10 al 18 % de sólidos, pero no más del 28 %. El tiempo de retención total de los FHR en el lavador 14 es normalmente entre 8 y 48 horas, pero no inferior a 8 horas, para permitir un consumo completo de los centros activos de los FHR del 95 al 99,9 %, normalmente aproximadamente del 97 %. La tasa de recogida de CO₂ depende de la cantidad de FHR añadidos. Una vez se ha depurado el gas y recogido la gotita, se libera a la chimenea principal 5. Opcionalmente, el gas de chimenea puede ser recalentado con aire de salida del refrigerador de clínker de manera que el gas de escape no desarrolle gotitas de agua una vez se libera a la atmósfera. La suspensión con el material residual parcialmente reaccionado abandona el lavador 14 en la parte inferior y se divide en un divisor 22 en una primera parte, normalmente principal, recirculada al reactor 14 por la bomba 23 y una segunda parte, normalmente secundaria, extraída en un dispositivo de procesamiento adicional 24. La parte extraída es principalmente sulfato de calcio y carbonato aquí. Se pueden prever dispositivos/medidas de depuración de gases de escape, como NO y NO₂ catalítico o no catalítico. Además, se prevé que el gas de escape del filtro 11 también pueda ser descargado directamente a la chimenea 5.

La temperatura de funcionamiento de entrada usual del lavador 14 es 80 a 150 °C. Por esto, la temperatura de funcionamiento en un entorno completamente saturado con agua es 50 a 70 °C. A esta temperatura, aunque la tasa de utilización de centros activos de FHR es del 10 al 30 % y la eficiencia de recogida de SO₂ del 20 al 90 %, la recogida de CO₂ sería < 5 %. Reciclando los FHR recogidos por el separador 22 de nuevo al reactor 14, la utilización de los FHR en términos de recogida de SO₂ se puede potenciar hasta un nivel en el intervalo desde el 80 % hasta el 95 %. La suspensión madurada tiene que ser finalmente deshidratada en cualquiera de centrifugas, filtros de banda o hidroclones. Normalmente, la humedad residual que se va a obtener es del 5 al 50 %. Pero si se necesitan FHR residuales secos, se pueden proporcionar del 5 al 25 %, pero la mayoría de los casos se puede esperar una humedad del 10 al 15 % mientras se usa una centrifuga o un filtro de banda a vacío. Los FHR madurados pueden ser reutilizados para la trituration final del cemento o para la fabricación de hormigón.

La figura 2 ilustra un proceso semi-húmedo. A partes análogas de la planta se le asignan los mismos números de referencia que en la Figura 1. Al igual que en la Figura 1, la planta de cemento comprende los dispositivos usuales y el reactor lavador 14 para la depuración de gas de escape se añade después del filtro de desempolvado 11. Sin embargo, a diferencia de la figura 1, el agua siempre se inyecta adicionalmente en el lavador 14 aquí. La humedad en el lavador 14 se ajusta a por debajo de la saturación y el gas de escape depurado, así como las partículas de material residual parcialmente carbonatado/sulfurizado, se sacan del lavador 14 por la parte superior. El separador 22 extrae las partes deseadas del gas y material residual depurado y también recircula las partes predeterminadas de los mismos al lavador 14. El producto aquí es una mezcla de sulfito, sulfato y carbonato de calcio. Se instala un ventilador 25 para transferir el gas de escape del separador 22 a la chimenea 5 y para ayudar en la extracción de gas y partículas del lavador 14. En el lavador 14, la suspensión de FHR se seca por el calor inherente y por esto el punto de rocío del agua aumenta y la temperatura de funcionamiento se reduce al mismo tiempo hasta idealmente 60 a 85 °C. Una vez se depura el gas del SO₂ y CO₂ hasta un grado suficiente, es transportado por el ventilador 25 a la chimenea principal 5 donde se une con otras corrientes de gas o aire, tales como el aire de salida del refrigerador de clínker 3. Sin embargo, no se tiene que unir si no es necesario para recalentar la humedad bastante elevada de las corrientes de gas. En el lavador 14 el gas se enfría desde normalmente 100 °C en el modo compuesto hasta 60 a 85 °C por medio de inyección de agua por la bomba de agua 20 y la suspensión de FHR por la bomba de suspensión 19. En el modo directo, la temperatura a la entrada puede ser de hasta 250 °C. Para tener una buena atomización por pulverización del agua, las gotitas de agua son suministradas por un sistema de boquillas, que trabaja con aire comprimido del compresor 26 como agente de atomización. Normalmente, el 95 % de las gotitas producidas tienen que ser más pequeñas de 800 µm. Una distribución de gotitas más finas no tendrá un impacto negativo sobre el reactor 14, pero para la utilización de FHR y la recogida de SO₂ y CO₂ en el filtro, del 11 el 95 % no debe ser más fino de 70 µm.

La suspensión producida a partir de los FHR del almacenamiento 15 y mezclada en el tanque de preparación de suspensión 17 antes de pasar a un tanque de almacenamiento 18 tiene una densidad del 10 al 28 % de sólidos. La proporción de agua inyectada por la bomba 20 es una función de los requisitos de reducción de temperatura para lograr un bajo diferencial de temperatura de aproximación entre la temperatura final en el reactor 12 y el punto de rocío del agua. La temperatura de aproximación es normalmente 1 a 10 °C, idealmente 3 a 7 °C, pero siempre tiene que mantenerse un diferencial para evitar la condensación del agua sobre o en el equipo relacionado, así como el equipo para los transportes de polvo / sólidos. En el sistema de reactor lavador 14, 22 y dependiente de la cantidad de suspensión de FHR inyectada, la eficiencia de recogida de SO₂ puede ser de hasta el 95 %, por ejemplo, desde un contenido de 1,500 mg/m³ hasta 30 mg/m³. Con el reciclaje de FHR no completamente carbonatados/sulfurizados la

densidad de sólidos del reactor se puede controlar entre 10 y 100 kg/m³. La pérdida de FHR del reactor, que tienen que ser repuestos con suspensión fresca, es normalmente 1 a 10 kg/m³. Por lo tanto, la tasa de reciclaje o pases de nuevo al reactor es 10 a 1000 veces, normalmente aproximadamente 100 veces. Una vez los FHR secos abandonan el separador 22, se utilizan favorablemente hasta el 95 % y se pueden usar ya sea para la trituración final del cemento o para la mezcla de hormigón. Si es necesario el mantenimiento del lavador semi-húmedo 14, el gas de escape del horno puede ser desviado directamente al filtro 11 y la chimenea 5. La tasa de utilización de FHR es normalmente del 80 al 90 %, pero no debe superar el 95 % para evitar la corrosión del equipo.

Lista de números de referencia

	1	precalentador y calcinador
10	2	horno giratorio
	3	refrigerador
	4	silo de harina cruda
	5	chimenea
	6	filtro del refrigerador de clínker
15	7	torre de acondicionamiento de gas
	8	ventilador de tiro inducido
	9	molino de material de partida
	10	separador del molino
	11	filtro del sistema principal
20	12	ventilador de tiro inducido del molino
	13	ventilador de tiro inducido
	14	reactor lavador
	15	silo de material residual
	16	tanque de agua
25	17	dispositivo de mezcla de la suspensión
	18	almacenamiento de suspensión de material residual
	19	bomba de suspensión
	20	bomba de agua
	21	línea de gas depurado hacia la chimenea
30	22	separador
	23	bomba de recirculación de suspensión
	24	procesamiento de material residual carbonatado/sulfurizado
	25	ventilador de tiro inducido del lavador
	26	compresor

35

REIVINDICACIONES

1. Método de lavado de un gas de escape de CO_2 y SO_x con x desde 1 hasta 3, que comprende las etapas:

- proporcionar finos de hormigón reciclado con $d_{90} \leq 1000 \mu\text{m}$ y una pendiente de Rosin-Rammler n desde 0,6 hasta 1,4 en forma seca o como una suspensión,

5 - inyectar los finos de hormigón reciclado en el gas de escape para la reacción con CO_2 y SO_x para que proporcione en la corriente de gas de escape una cantidad de finos secos de hormigón reciclado que varía desde 5 hasta 30 kg/m^3 , y ajustar una humedad relativa desde el 50 hasta el 100 % y una temperatura desde 40 hasta 130 °C,

- retirar los finos de hormigón reciclado parcialmente carbonatados y/o sulfurizados y gas de escape depurado

10 - reciclar una parte de los finos de hormigón reciclado parcialmente carbonatados y sulfurizados mientras que el resto se descarga.

2. Método según la reivindicación 1, en donde los finos de hormigón reciclado son del reciclaje y la reutilización de hormigón usado.

15 3. Método según la reivindicación 1 o 2, en donde los finos de hormigón reciclado se añaden como una suspensión que contiene desde el 4 hasta el 28 % en peso, preferentemente desde el 10 hasta el 18 % en peso, de sólidos y en una cantidad desde 20 hasta 50 l/m^3 , o como material seco combinado con una adición de agua y/o suspensión.

20 4. Método según una de las reivindicaciones 1 a 3, en donde al menos el 12,5 % en peso de los finos de hormigón reciclado calculado como óxidos es CaO y MgO y al menos el 80 % en peso del CaO y MgO están en fases carbonatables antes de la carbonatación y/o el CaO y el MgO constituyen al menos el 20 % en peso, preferentemente al menos el 30 % en peso y lo más preferido al menos el 50 % en peso de los finos de hormigón reciclado y/o al menos el 85 % en peso, preferentemente al menos el 90 % en peso del CaO y MgO están en fases carbonatables.

5. Método según una de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende además el pretratamiento mecánico de los finos de hormigón reciclado, especialmente trituración.

25 6. Método según una de las reivindicaciones 1 a 5, en donde los finos de hormigón reciclado tienen una distribución del tamaño de partículas que tiene un $d_{90} \leq 500 \mu\text{m}$, preferentemente $d_{90} \leq 200 \mu\text{m}$, más preferentemente un $d_{90} \leq 100 \mu\text{m}$, y/o una pendiente de Rosin-Rammler n desde 0,7 hasta 1,2.

30 7. Método según una de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el gas de escape se toma de una planta que quema combustible como carbón, petróleo, gas, y particularmente combustibles que contienen azufre, para generar calor para un proceso de producción de un material o de energía, especialmente de una central eléctrica de carbón, una planta de fabricación de cerámicas, la industria de la magnesia, un horno de cal o una planta de cemento.

8. Método según una de las reivindicaciones 1 a 7, en donde el azufre se retira de o se reduce en el gas de escape antes del lavado con los finos de hormigón reciclado.

35 9. Método según una de las reivindicaciones 1 a 8, en donde la temperatura durante la reacción de los finos de hormigón reciclado con CO_2 y SO_x en el gas de escape se ajusta a 40 a 120 °C, preferentemente a desde 55 hasta 85 °C para la inyección de los finos de hormigón reciclado como material seco con o sin inyección de agua y/o suspensión a una humedad relativa desde el 50 hasta el 95 %, y preferentemente a desde 55 hasta 75 °C para la inyección de los finos de hormigón reciclado como una suspensión a una humedad relativa del 100 %.

40 10. Método según una de las reivindicaciones 1 a 9, en donde se recircula la parte principal de los finos de hormigón reciclado, especialmente la relación ponderal entre los finos reciclados y descargados de hormigón reciclado varía desde 10000 hasta 100, preferentemente desde 6000 hasta 200.

11. Método según una de las reivindicaciones 1 a 10, en donde antes o después de la depuración el gas de escape se somete además a uno o más de:

- retirada de polvo,
- refrigeración del gas,
- 45 - acondicionamiento del gas,
- recuperación de calor,

y/o el gas de escape depurado se usa para el secado de materiales húmedos.

12. Uso de una suspensión de finos de hormigón reciclado con $d_{90} \leq 1000 \mu\text{m}$ para la depuración de gas de escape de CO_2 y/o SO_x según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.
13. Uso según la reivindicación 12, en donde los finos de hormigón reciclado se premezclan con agua para formar la suspensión y la suspensión se inyecta en el gas de escape.
- 5 14. Uso según la reivindicación 12, en donde los finos de hormigón reciclado se inyectan en el gas de escape como material seco junto con agua o con una suspensión premezclada de finos de hormigón reciclado y agua.
15. Uso según una de las reivindicaciones 12 a 14, en donde la suspensión se inyecta en una unidad de acondicionamiento de gas de una planta de cemento.
- 10 16. Uso según una de las reivindicaciones 12 a 14, en donde un reactor lavador se integra en una planta de cemento existente o central eléctrica de carbón para la depuración del gas de escape.

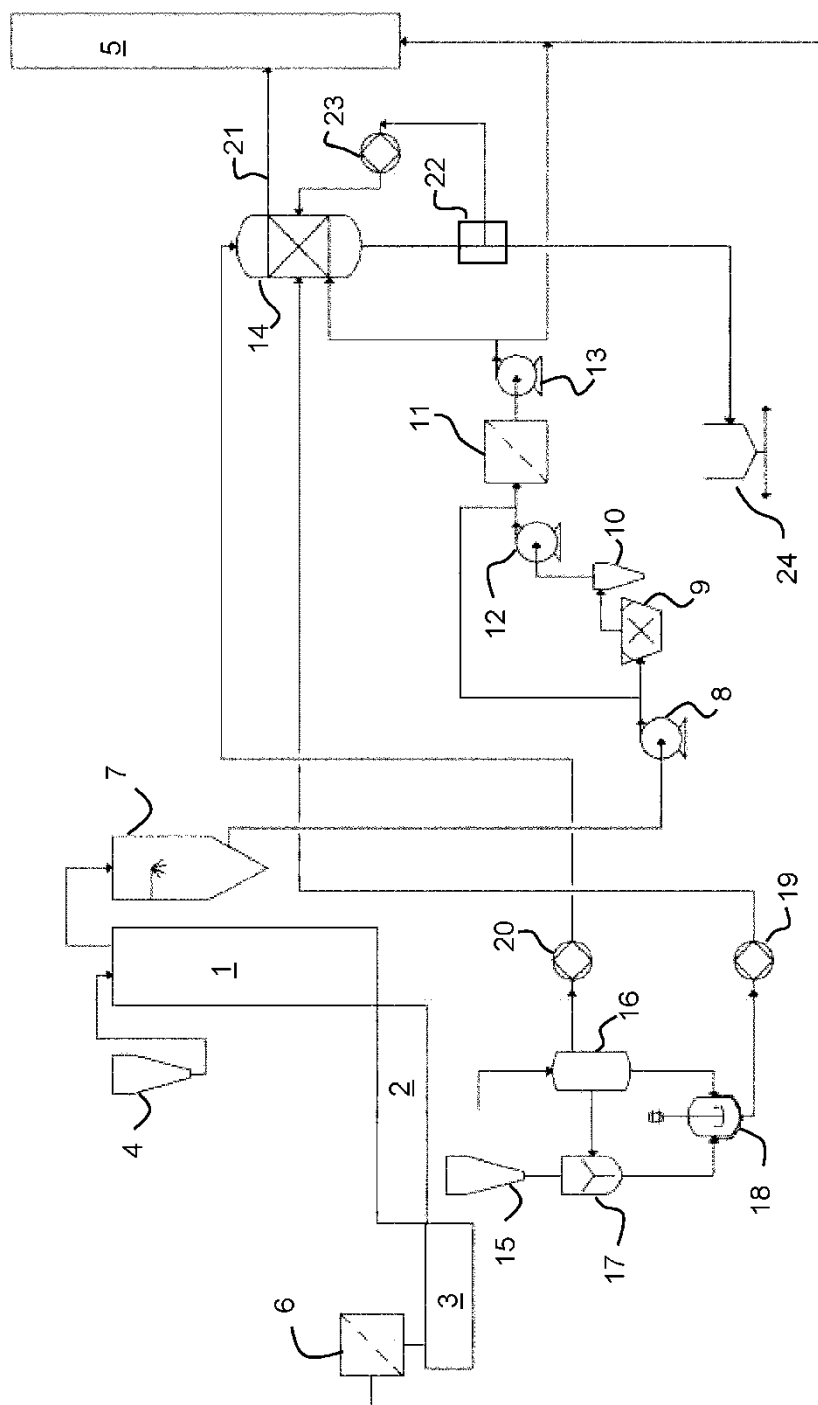


Fig. 1

Fig. 2

