



(12)

PATENTCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 1028/2000
(22) Anmeldetag: 14.06.2000
(42) Beginn der Patentdauer: 15.10.2001
(45) Ausgabetag: 27.05.2002

(51) Int. Cl.⁷: **B09B 3/00**

(56) Entgegenhaltungen:
EP 0184411A2 EP 0224353A1

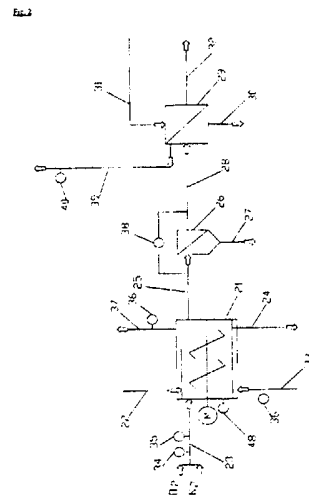
(73) Patentinhaber:
VOEST-ALPINE INDUSTRIEANLAGENBAU GMBH
& CO
A-4020 LINZ, OBERÖSTERREICH (AT).

(72) Erfinder:
BSIRSKÉ WERNER ING.
TRAUN, OBERÖSTERREICH (AT).
ZOBERNIG ANDREAS DIPL.ING.
LEONDING, OBERÖSTERREICH (AT).

(54) VORRICHTUNG UND VERFAHREN ZUR BEHANDLUNG VON KOHLENWASSERSTOFFHÄLTIGEN SCHLÄMMEN ZUR HERSTELLUNG EINES RECYCELBAREN PRODUKTES

AT 409 096 B

(57) Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung sowie ein Verfahren zur Behandlung von kohlenwasserstoff- und gegebenenfalls oxidhaltigen, insbesondere zunderhaltigen, Schlammern, zur Herstellung eines recycelbaren Produktes, wobei die Schlämme in einem ersten Verfahrensschritt erwärmt und von leicht flüchtigen Komponenten, insbesondere von Wasser, befreit werden, und in einem zweiten Verfahrensschritt durch indirekte Erwärmung erwärmt und von weiteren flüchtigen Komponenten, insbesondere von Kohlenwasserstoffen, befreit werden, wobei Abgas des ersten und/oder zweiten Verfahrensschrittes einer geeigneten Abgasbehandlung unterzogen wird. Dabei erfolgt der zweite Verfahrensschritt unter Zufuhr von Sauerstoff und unter Bildung von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen.



Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung sowie ein Verfahren zur Behandlung von kohlenwasserstoff- und gegebenenfalls oxidhaltigen, insbesondere zunderhaltigen, Schlämmen, zur Herstellung eines recycelbaren Produktes, wobei die Schlämme in einem ersten Verfahrensschritt erwärmt und von leicht flüchtigen Komponenten, insbesondere von Wasser, befreit werden, und in einem zweiten Verfahrensschritt durch indirekte Erwärmung erwärmt und von weiteren flüchtigen Komponenten, insbesondere von Kohlenwasserstoffen, befreit werden, wobei Abgas des ersten und/oder zweiten Verfahrensschrittes einer geeigneten Abgasbehandlung unterzogen wird.

In der stahlverarbeitenden Industrie wird der Rohstahl, wie er beispielsweise in Brammenform aus der Gießanlage angeliefert wird, in Walzwerken zu dem jeweiligen Endprodukt umgeformt.

Bei dieser Umformung fallen kleinste Späne und Abrieb an bzw. entstehen insbesondere an Oberflächen oxidhaltige Stoffe, die sich entsprechend der hohen Produktionsleistung derartiger Anlagen, bald zu jenen Mengen summieren, die eine geregelte Wiederverwertung als sinnvoll erscheinen lassen. Diese Abfälle in Form eisenhaltiger Partikel werden vom Fachmann auch Walzzunder genannt. Darüber hinaus entsteht Zunder auch beim Betrieb von Stranggußanlagen.

Bedingt durch andere Betriebsmittel, insbesondere Fette und Öle, wie sie vorzugsweise als reibungsvermindernde Zusätze zum Einsatz gelangen, erfolgt eine Kontamination des Zunders, wodurch eine Wiederverwertung bedeutend erschwert oder gar unmöglich wird.

Im Stand der Technik sind verschiedene Methoden bekannt, den Walzzunderschlamm, wie diese Mischung aus Walzzunder, Öl, Fetten und Wasser genannt wird, einer Wiederverwertung zu zuführen. Dabei wird der Walzzunderschlamm, der im Zuge der Abwasseraufbereitung des Hüttenwerks bzw. Walzwerkes anfällt, durch spezielle Verfahren und Vorrichtungen nutzbar gemacht.

In EP 0373577 A1 wird beispielsweise eine Vorrichtung sowie ein Verfahren zur Aufbereitung von Klär- oder Industrieschlämmen mit organischen Anteilen mittels eines Konversionsverfahrens gelehrt. Im Rahmen dieses Konversionsverfahrens werden die Schlämme mechanisch vorentwässert, in den Innenraum eines indirekt beheizten Stetigförderers befördert und dort einer Aufheizung bei gleichzeitigem Austrieb der leichtflüchtigen Komponenten ausgesetzt. In einer darauffolgenden zweiten Stufe erfolgt ein Verweilen bei Konversionstemperatur zum restlichen Austrieb der flüchtigen Komponenten aus dem Feststoffprodukt. In der Praxis stellt sich diese Vorgangsweise als vergleichsweise ineffizient dar, da die geforderten niedrigen Kohlenwasserstoff-Gehalte durch die dargestellte Vorrichtung, sowie Verfahrensweise unter wirtschaftlichen Gegebenheiten nicht erreicht werden.

DE 19715839 A1 behandelt ein Verfahren sowie eine Vorrichtung zur Reinigung von öl- und wasserhaltigen Walzzunderschlämmen, wobei die Schlämme in einem zweiten Trocknungsschritt einer Vakuumtrocknung ausgesetzt werden. Wiederum zeigt die Praxis eine relative Ineffizienz dieser Anlage, sowie damit verbundene hohe Errichtungs- und Betriebskosten.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, die Nachteile aus dem Stand der Technik zu überwinden, und ein einfaches und wirtschaftliches Verfahren sowie eine geeignete Vorrichtung zur Durchführung des genannten Verfahrens zu entwickeln, und damit ein recycelbares Produkt zu erzeugen.

Diese Aufgabe wird entsprechend einem erfindungsgemäßen Verfahren nach dem kennzeichnenden Teil des Anspruchs 1, sowie entsprechend einer erfindungsgemäßen Vorrichtung nach dem kennzeichnenden Teil des Anspruchs 17 gelöst.

Dadurch, dass der zweite Verfahrensschritt, also die weitere Erwärmung der Schlämme zum Austreiben der restlichen flüchtigen Komponenten, unter Zufuhr von Sauerstoff erfolgt, wird gegenüber dem Stand der Technik eine erhebliche Beschleunigung dieses Verfahrensschrittes herbeigeführt. Der Sauerstoff wirkt gezielt auf die im Walzzunderschlamm enthaltenen Kohlenwasserstoffe, führt so zu einer Absenkung der Reduktionstemperatur und zu einem rascheren Abdampfen der Kohlenwasserstoffe.

Der Sauerstoff kann nach verschiedenen Ausführungsformen der Erfindung beispielsweise als reiner Sauerstoff oder als Bestandteil eines Gasgemisches, insbesondere in Form von Luft, bereit gestellt werden.

Durch die erfindungsgemäße Abtrennung der Kohlenwasserstoffe aus dem Walzzunderschlamm kann das Endprodukt der Walzzunderschlamm-Behandlung auch in Sinteranlagen oder anderen Einrichtungen, die einen niedrigen Gehalt an Kohlenwasserstoffen fordern, eingesetzt

werden.

Erfindungsgemäß erfolgt im ersten Verfahrensschritt eine, insbesondere indirekte, Beheizung des Trockners, worauf bei einer Innentemperatur von 100 bis 120°C, vorzugsweise von in etwa 105°C, ein Abdampfen des, im Walzzunderschlamm enthaltenen, Wassers erfolgt. Ist das Wasser abgedampft, wird im zweiten Verfahrensschritt ein weiterer Temperaturanstieg herbei geführt, wobei flüchtige Kohlenwasserstoffe den Schlamm verlassen und in ihre jeweiligen Gasphasen übergehen. Durch Einleitung von Sauerstoff, welcher insbesondere ab 140 °C die ablaufenden Reaktionen wesentlich beschleunigt, erfolgt eine teilweise exotherme Oxidation der Kohlenwasserstoffe zu Kohlenmonoxid und/oder Kohlendioxid, und des weiteren ein exothermes, teilweises Aufoxidieren des Eisenoxides, insbesondere von Wüstit zu Haematit und/oder Magnetit, und damit verbunden eine Beschleunigung der Erwärmung sowie der Crackvorgänge, wobei vermehrt kurz-kettige Kohlenwasserstoffe entstehen. Zumindest ein Teil des eingeleiteten Sauerstoffes wird in Folge dieser Reaktionen verbraucht.

Im Gegensatz zum Stand der Technik befinden sich im Abgas des vorliegenden erfindungsgemäßen Verfahrens ein großer Anteil an kurz-kettigen Kohlenwasserstoffen, wodurch sich die weitere Abgasbehandlung wesentlich vereinfacht.

Die Aufoxidation des Wüstits zu Haematit und/oder Magnetit ist grundsätzlich nicht beabsichtigt, da insbesondere bei einem Einsatz in einem Reduktionsaggregat der Eisen- und Stahlindustrie wiederum Reduktionsarbeit aufgebracht werden muß, allerdings erfolgt diese Aufoxidation in einer stark exothermen Reaktion, wodurch die Temperatur im Innenraum des Trockners rasch und ohne zusätzliche Beheizung ansteigt. Darüber hinaus trägt auch die Oxidation der Kohlenwasserstoffe zur weiteren Erwärmung des Walzzunderschlammes bei. Ab einer Temperatur von 180 - 200 °C ist die Umsetzung der flüssigen Phasen im wesentlichen abgeschlossen, worauf ein starker Temperaturanstieg durch den Ablauf exothermer Reaktionen, insbesondere der Oxidation des Wüstits zu Haematit und/oder Magnetit, erfolgt.

Der zweite Verfahrensschritt erfolgt nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung bei einer Temperatur, bezogen auf das Einsatzgut, von 130 - 250 °C, besonders bevorzugt in einem Temperaturbereich von 140 - 200 °C.

Durch die im Verfahren erfolgte teilweise Aufoxidation des im Walzzunderschlamm enthaltenen Eisens, stellt sich bei Zugabe des Endproduktes, beispielsweise in einen Elektroofen, eine kühlende Wirkung ein, wie sie in einigen metallurgischen Verfahren erwünscht ist. So macht man sich einerseits in der Walzzunderschlamm-Behandlung die Wärme der exothermen Oxidation des Eisens zu nutze, und nützt andererseits die kühlende Wirkung des aufbereiteten Walzzunderschlammes in den metallurgischen Verfahren.

Da die Zufuhr des Sauerstoffes im zweiten Verfahrensschritt des erfindungsgemäßen Verfahrens eine starke Temperaturerhöhung mit sich bringt, kann durch Zuleitung von Stickstoff in den Trockner das Angebot an Sauerstoff begrenzt, und damit die Temperatur eingestellt werden.

Gegenüber dem Stand der Technik werden insbesondere eine verkürzte Behandlungszeit des Schlammes, eine niedrigere Verfahrenstemperatur, sowie ein wirtschaftlicherer Betrieb einer derartigen Vorrichtung und eines derartigen Verfahrens verwirklicht.

Die Verwendung des Verfahrens wie der Vorrichtung beschränkt sich nicht auf die Anwendung zur Behandlung eines Walzzunderschlammes, ist jedoch für diesen Fall am ausführlichsten dokumentiert. Der Gegenstand der Erfindung kann auch zu Behandlung anderer kohlenwasserstoffhaltiger Schlämme der Metallverarbeitenden Industrie angewendet werden, wie sie beispielsweise bei der Aluminium-, Titan-, oder Kupfer-Herstellung und Bearbeitung anfallen. Weiters können auch kohlenwasserstoffhaltige Schlämme aus der Nichtmetallverarbeitenden Industrie gemäß dem erfinderischen Verfahren und/oder der erfinderischen Vorrichtung behandelt werden.

Nach weiteren Ausführungsformen der Erfindung erfüllt der erfindungsgemäße Trockner auch die Funktion eines Mischers und/oder Granulators.

Die Parameter, insbesondere die Behandlungstemperatur, des ersten Verfahrensschritt können grundsätzlich unabhängig von den Parameter des zweiten Verfahrensschrittes gewählt werden, zweckmäßig ist jedoch eine Anpassung der Verfahrensparameter.

Nach einem Merkmal der Erfindung erfolgt die Behandlung der Schlämme, insbesondere der zweite Verfahrensschritt, im wesentlichen quasikontinuierlich.

Anlagen und Verfahren nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1 bzw. 17, soweit dem Fach-

mann aus dem Stand der Technik bekannt, sind durch einen diskontinuierlichen bzw. batch-Betrieb gekennzeichnet. Gegenüber diesen Betriebsweisen zeichnet sich ein quasikontinuierlicher oder kontinuierlicher Prozess durch eine gesteigerte Wirtschaftlichkeit aus, wobei darüber hinaus eine effizientere Rezyklierung der Abgase verwirklicht werden kann.

5 Bei einer quasikontinuierlichen Betriebsweise wird ein, gegenüber dem gesamten im Trockner befindlichen Material, kleiner Teil des behandelten Materials aus dem Trockner ausgebracht, während unbehandeltes Material in den Trockner eingebracht wird. Im Unterschied zur kontinuierlichen Betriebsweise erfolgt dieser Austausch nicht zwingend kontinuierlich, sondern beispielsweise
10 jeweils zu unterschiedlichen Zeiten. Vorzugsweise kann die Einbringung des Schlammes in den Trockner über einen Zwischenbunker mit einer entsprechenden Dosiereinrichtung erfolgen.

Gegenüber einer kontinuierlichen Betriebsweise zeichnet sich der quasikontinuierliche Betrieb durch seine hohe Prozesssicherheit aus.

Das erfindungsgemäße Verfahren bzw. die erfindungsgemäße Vorrichtung eignet sich auch für eine kontinuierliche Betriebsweise.

15 Nach einem zusätzlichen Merkmal der Erfindung, werden die Abgase, die in der Hauptsache aus CO, CO₂, O₂, sowie gasförmigen Kohlenwasserstoffen bestehen, aus dem Reaktionsraum abgezogen, und einer Rezyklierung unterworfen.

Nach einem weiteren Merkmal der Erfindung werden die Schlämme vor der thermischen Behandlung mechanisch vorentwässert und/oder vortrocknet. Durch die Vortrocknung bzw. Vor-
20 entwässerung wird bereits ein hoher Prozentsatz des Wassers aus den Walzzunderschlämmen entfernt, wodurch sich die Durchlauf- bzw. Behandlungszeiten im Trockner deutlich verringern.

Nach einem zusätzlichen erfindungsgemäßen Merkmal wird die Temperatur des Schlammes indirekt oder direkt, und/oder der Kohlenmonoxid- und/oder der Kohlendioxid- und/oder der Sauerstoff-Gehalt des Abgases der thermischen Behandlung des Schlammes gemessen, und aufgrund
25 der ermittelten Messgrößen eine Steuerung der Parameter des Prozesses durchgeführt.

Durch die Auswertung dieser unterschiedlichen Meßgrößen sind genaue Rückschlüsse auf den Reaktionsfortschritt, beispielsweise in einem Trockner möglich. Somit kann ein Produkt hergestellt werden, dass eine gleichbleibende Zusammensetzung aufweist, und den hohen Qualitätsnormen der Eisen- und Stahlindustrie entspricht. Insbesondere bei der Verwertung des Endproduktes des
30 erfindungsgemäßen Verfahrens in einer Sinteranlage und/oder einem Hochofen und/oder einer anderen Einrichtung eines Hüttenwerkes darf der behandelte Walzzunderschlamm einen maximalen Gehalt im Bereich von 0,1 bis 0,2 Masse% Kohlenwasserstoff nicht übertreffen.

Die Temperaturmessung erfolgt vorzugsweise mit Thermoelementen, die in einem Schutzmantelrohr in den Arbeitsbereich des Trockners geführt werden.

35 Nach einer bevorzugten Ausführungsform ist die Behandlung des Walzzunderschlammes in einem Trockner über mehrere aufgenommene Messgrößen, beispielsweise durch das, vorzugsweise indirekte, Beheizen des Trockners, sowie durch die Menge an zugeführtem Sauerstoff, steuerbar.

Die Berücksichtigung weiterer Regel- und Steuergrößen, wie beispielsweise die Einstellung der
40 Behandlungszeit des Materiales im Trockner, vorzugsweise in Abhängigkeit von der erreichten Produkttemperatur, insbesondere bei Ausgestaltung eines quasikontinuierlichen Verfahrens, sind Gegenstand weiterer bevorzugter Ausführungsformen der Erfindung.

Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden der erste und der erfindungsgemäße zweite Verfahrensschritt in einem einzigen Trockner durchgeführt, wobei auf
45 diese Weise die Einrichtung eines weiteren Trockners entfällt, und so erhebliche Investitions- und Betriebskosten gespart werden. Ein derartiger Trockner wird dabei diskontinuierlich, also chargenweise betrieben.

Nach einem weiteren Merkmal der Erfindung wird der erste Verfahrensschritt in einem ersten
50 Trockner und der zweite Verfahrensschritt in einem zweiten Trockner durchgeführt. Damit wird eine besonders zuverlässige und sichere Betriebsweise des erfinderischen Verfahrens ermöglicht.

Es ist in diesem Fall ein batch-Betrieb oder ein quasikontinuierlicher Betrieb, zumindest des zweiten Verfahrensschrittes, möglich. Auch an eine kontinuierliche Ausgestaltung des gesamten Verfahrens kann gedacht werden.

55 Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die, der thermischen und gegebenenfalls mechanischen Entwässerung und/oder Trocknung zu unterwerfenden,

Schlämme der letzten Stufe eines mehrstufigen Sedimentations- und Filtrationsprozesses entnommen.

Dieses Schlämme stellen nach dem Stand der Technik ein erhebliches Entsorgungsproblem dar, da sie einen besonders hohen Gehalt an Kohlenwasserstoffen aufweisen. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren gelingt auch eine Weiterverwertung dieser Schlämme.

Nach einem Merkmal der Erfindung wird das Abgas aus dem Trockner in eine Entstaubungsvorrichtung geleitet. Bevorzugt wird die Entstaubungsvorrichtung dabei bei einer Temperatur, die im wesentlichen der Temperatur des Trockners entspricht, betrieben. Die Entstaubungsvorrichtung ist nach weiteren Merkmalen der Erfindung wärmeisoliert und/oder zusätzlich, beispielsweise indirekt, beheizt, womit ein Niederschlag der Kohlenwasserstoffe, insbesondere von höhersiedenden Fraktionen, auf kalten Flächen verhindert wird. Die Temperatur der Entstaubungsvorrichtung ist dabei zumindest so hoch wie die Verfahrenstemperatur für den Austrieb der Kohlenwasserstoffe im Trockner eingestellt.

Nach einem weiteren Merkmal der Erfindung, wird das Abgas, gegebenenfalls aus der Entstaubungseinrichtung, in einen Kondensator eingeleitet, dort entspannt und/oder abgekühlt, sowie teilweise von Verunreinigungen befreit.

Nach einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird mindestens ein Rohr, welches zur Leitung des Abgases aus dem Trockner, insbesondere in die Entstaubungsvorrichtung und/oder aus der Entstaubungsvorrichtung in den Kondensator, dient, zusätzlich, vorzugsweise indirekt, beheizt. Damit wird ein Niederschlag von Kohlenwasserstoffen, insbesondere von höhersiedenden Fraktionen, im Rohr verhindert. Die eingestellte Temperatur ist dabei mindestens so hoch wie die Verfahrenstemperatur zum Abdampfen der Kohlenwasserstoffe aus dem Schlamm.

Nach einem zusätzlichen Merkmal der Erfindung, wird das, vorzugsweise vorentstaubte, Abgas in einem Aktivkohlefilter gefiltert, und von Rest-Kohlenwasserstoffen, wie sie beispielsweise in einem Kondensator nicht abgeschieden werden können, befreit.

Nach einem weiteren Merkmal wird das, vorzugsweise vorentstaubte, Abgas, besonders bevorzugt in Verbrennungseinrichtungen der Eisen- und Stahlindustrie, beispielsweise in einem Stoßofen, verbrannt. Damit kann eventuell auf das Anbringen eines Kondensators bzw. auf die Kondensation der Kohlenwasserstoffe verzichtet werden.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird bevorzugt ein Stoff erzeugt, wobei der metallurgische Stoff, insbesondere der Walzzunderschlamm oder der Schlamm aus der Wasseraufbereitung einer Stranggußanlage, der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelt wurde, und durch einen Kohlenwasserstoffgehalt von weniger als 0,2 Masse%, vorzugsweise weniger als 0,1 Masse%, sowie einen Eisenoxidanteil von zumindest 80 Masse%, vorzugsweise von zumindest 84 Masse%, gekennzeichnet ist.

Nach einem weiteren Merkmal weist der metallurgische Stoff einen Gehalt von im wesentlichen 60-80 Masse% Eisen, insbesondere 63-72 Masse% Eisen, und davon in etwa 50-60 Masse% FeO und in etwa 30-40 Masse% Fe₂O₃ auf.

Durch seine Zusammensetzung eignet sich das erfindungsgemäße Produkt besonders gut für einen Einsatz im EAF, im Hochofen, oder anderen, vorzugsweise metallurgischen, Aggregaten. Dabei entspricht die Zusammensetzung des nach dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelten Stahlwalzunders in seiner Qualität einem qualitativ gutem Feineisenerz.

Die Erfindung ist weiters durch eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens gekennzeichnet, die eine Anzahl von, vorzugsweise indirekt, beheizbaren Trocknern vorsieht, an denen jeweils eine oder mehrere Leitungen zur gezielten Zufuhr von Sauerstoff und gegebenenfalls Stickstoff vorgesehen sind.

Es hat sich gezeigt, dass die indirekte Erwärmung aufgrund umwelttechnischer Überlegungen gegenüber der direkten Erwärmung der Trockner verschiedene Vorzüge aufweist. So kann bei der indirekten Erwärmung beispielsweise die Abwärme aus anderen Bereichen eines Hüttenwerkes genutzt werden. Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird dabei die Wärme aus der Verbrennung des Abgases des Prozesses genutzt.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung ist nach dem Trockner mindestens eine wärmeisolierte und/oder, vorzugsweise indirekt, beheizbare Entstaubungsvorrichtung vorgesehen.

Die Entstaubungsvorrichtung befreit das heiße Abgas von groben Partikeln und Stäuben.

Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist nach dem Trockner, gegebenenfalls nach der Entstaubungsvorrichtung, eine Anzahl von Kondensatoren vorgesehen. Der Kondensator, wie aus dem Stand der Technik bekannt, entspannt das Abgas und kühlt es ab, wobei höhersiedende Bestandteile des Gases, insbesondere Kohlenwasserstoffe, abgeschieden werden.

Nach einem Merkmal der Erfindung sind eine Anzahl wärmeisolierter und/oder, insbesondere indirekt, beheizbarer Rohre, welche zur Leitung des Abgases aus dem Trockner, insbesondere in die Entstaubungsvorrichtung und/oder aus der Entstaubungsvorrichtung in den Kondensator dienen, vorgesehen.

Das Beheizen der Rohre erfolgt, um ein Verstopfen der Rohre durch Kohlenwasserstoffe, welche eine besonders hohe Verdampfungstemperatur aufweisen und sich deshalb bevorzugt an kalten Flächen abscheiden, zu verhindern.

Nach einem weiteren Merkmal der Erfindung ist nach dem Trockner, gegebenenfalls nach der Entstaubungseinrichtung, besonders bevorzugt nach dem Kondensator, ein Aktivkohlefilter angebracht. Durch den Aktivkohlefilter wird das Abgas weiter von Kohlenwasserstoff-Rückständen befreit.

Nach einem zusätzlichen Merkmal der Erfindung sind eine oder mehrere Leitungen zur zumindest teilweisen Rückführung des Gases aus dem Kondensator und/oder der Entstaubungseinrichtung und/oder dem Aktivkohlefilter in den Trockner vorgesehen.

Damit kann eine Wiederverwertung des Abgases im Trockner durchgeführt werden.

Nach einem weiteren Merkmal der Erfindung sind nach dem Trockner, gegebenenfalls nach der Entstaubungsvorrichtung, zwei Kondensatoren angebracht sind, wobei ein erster Kondensator zur Kondensation des Wasserdampfes und ein zweiter Kondensator zur Kondensation der Kohlenwasserstoffe vorgesehen ist. Über eine angebrachte Regelvorrichtung kann dabei beispielsweise bei Verwendung eines einzigen Trockners zur Durchführung beider Verfahrensschritte des erfindungsgemäßen Verfahrens, das Abgas während des ersten Verfahrensschrittes in einen ersten Kondensator zur Abscheidung des Wassers, und während des zweiten Verfahrensschrittes in einen zweiten Kondensator zur Abscheidung der Kohlenwasserstoffe eingeleitet werden. Solcherart kann über die Regelvorrichtung die Zufuhr des zu kondensierenden Gases in den jeweiligen Kondensator geregelt werden.

Nach einem weiteren Merkmal der erfindungsgemäßen Vorrichtung sind an der Leitung zur gezielten Zufuhr von Sauerstoff in den Trockner und/oder an zumindest einer Abgasleitung eine Anzahl von Sonden und/oder Sensoren angebracht ist, wobei der Gehalt des Gases an Sauerstoff und/oder Kohlenmonoxid und/oder Kohlendioxid, und/oder die Temperatur des Gases bestimmbar ist. Als Abgasleitungen werden definitionsgemäß alle Leitungen zum Ableiten der Abgase des Trockners bezeichnet.

Nachfolgend wird das erfindungsgemäße Verfahren, sowie die erfindungsgemäße Vorrichtung schematisch anhand von nicht einschränkenden Zeichnungen näher erläutert.

Fig. 1 zeigt eine Vorrichtung zur Durchführung des ersten Verfahrensschrittes des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Fig. 2 zeigt eine Vorrichtung zur Durchführung des zweiten Verfahrensschrittes des erfindungsgemäßen Verfahrens nach einer quasikontinuierlichen Betriebsweise.

Fig. 3 zeigt eine Vorrichtung zur Durchführung des ersten und zweiten Verfahrensschrittes des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Fig. 4 zeigt eine Vorrichtung zur Durchführung des zweiten Verfahrensschrittes des erfindungsgemäßen Verfahrens mit einer zumindest teilweisen Rückführung des Prozessabgases.

In Fig. 1 ist dabei ersichtlich: Rückspülwässer 1 aus einem Sandfilter werden einem Eindicker 2 zugeführt. Den Rückspülwässern 1 wird eventuell ein Flockungshilfsmittel 3 zugesetzt, um das Absetzen bzw. Abscheiden von in den Rückspülwässern 1 enthaltenen Feststoffen zu fördern. Der zeichnerisch nicht dargestellte Sandfilter stellt die letzte Stufe des mehrstufigen Abscheide- und/oder Filtrationsprozesses dar.

Im Eindicker 2 setzt sich Zunderschlamm mit einem hohen Kohlenwasserstoffgehalt ab, Überlaufwasser 4 aus dem Eindicker 2 kann im Kreislauf geführt werden und so beispielsweise wieder als Spülmedium für beladene Sandfilter verwendet werden.

Der Eindicker 2 ist über eine Schlammlleitung 5 mit einem Schlammzwischenbehälter 6

verbunden, wobei der Schlammzwischenbehälter 6 mit einer Rührvorrichtung 7 versehen ist, um ein weiteres Absetzen des Schlammes zu vermeiden und um den Schlamm pumpbar zu halten.

Der Schlammzwischenbehälter 6 ist über eine weitere Schlammlleitung 8 mit einem kombinierten Trockner/Mischer/Granulator 9 verbunden. Der Trockner/Mischer/Granulator 9 ist in einer einfachen Ausführungsform als drehzahlvariabler Pflugschar- oder Paddelmischer ausgeführt und arbeitet bei dem in Fig. 1 dargestellten Ausführungsbeispiel im batch-Betrieb.

Da dem Eindicker 2 Zunderschlamm kontinuierlich zugeführt wird, existieren für den Übergang von kontinuierlich betriebenen Eindicker 2 auf chargenweise betriebenen Trockner/Mischer/Granulator 9 mehrere Ausführungsformen. Es kann - wie in Fig. 1 dargestellt - ein Schlammzwischenbehälter 6 vorgesehen sein, es kann weiters - wie in Fig. 1 ebenfalls dargestellt - von der Schlammlleitung 5 eine Rückführleitung 10 abzweigen, durch welche Schlamm über den Eindicker 2 im Kreislauf geführt wird. Schließlich ist es auch möglich, den Eindicker 2 derart zu dimensionieren, dass dieser unter den gegebenen Betriebsbedingungen jederzeit imstande ist, den Trockner/Mischer/Granulator 9 mit einer Charge Zunderschlamm zu versorgen. Jede dieser drei Ausführungsformen kann für sich alleine oder in Kombination mit einer oder beiden anderen angewendet werden.

Der Trockner/Mischer/Granulator 9 ist mit einem Heizmantel 11 versehen, welcher von einem Heizmedium 12 durchströmt wird. Das Heizmedium 12 kann dabei flüssig oder gasförmig sein, wobei als flüssiges Heizmedium vorzugsweise Wärmeträgeröl zum Einsatz gelangt, aber auch überhitztes, unter Druck stehendes Wasser kann verwendet werden. Als gasförmiges Heizmedium kann beispielsweise eines der in einem Hüttenwerk anfallenden Prozess- bzw. Abgase verwendet werden, also z.B. Abgas aus einem Elektroofen, einem Konverter oder einem Hubbalkenofen oder Topgas aus dem Reduktionsschacht einer COREX-Anlage. Als gasförmiges Heizmedium ist auch Sattedampf, Heißdampf oder technischer Stickstoff verwendbar.

Der Trockner/Mischer/Granulator 9 kann direkt oder indirekt beheizt werden, wobei bei indirekter Beheizung ein Wärmeübertragungssystem vorgesehen ist, mittels welchem Wärme von einem der Prozess- bzw. Abgase auf das Heizmedium 12, welches bei indirekter Beheizung vorzugsweise Wärmeträgeröl, Heißdampf, Sattedampf oder Stickstoff ist, übertragen wird.

Der aus dem Trockner/Mischer/Granulator 9 austretende Wasserdampf 13 wird in einem Kondensator 14 (mit Kühlwasserleitungen 18 und 19) kondensiert und kann als Zusatzwasser 15 für die geschlossenen Kreisläufe einer Wasseraufbereitungsanlage verwendet werden.

Der Trockner/Mischer/Granulator 9 ist nach einer möglichen Ausführungsform mit einem Behälter 16 für Bindemittel 17 verbunden, wobei Bindemittel 17 dem Trockner/Mischer/Granulator 9 nach der erfolgten Trocknung einer Charge Zunderschlamm zugegeben wird. Dabei kann auch ein geringer Feuchtegehalt des Bindemittels toleriert werden, da diese Feuchte ebenfalls noch entfernt wird. Der Trockner/Mischer/Granulator 9 wird dann durch Erhöhen der Drehzahl in den Betriebsmodus „Granulieren“ geschaltet.

Wenn keine Bindemittelzugabe erfolgt, liegt das trockene Produkt 20 schließlich in Pulverform mit einer Korngröße von in etwa 1 bis 200 μm vor, mit Bindemittelzugabe und Granulierung als Granulat mit einer Korngröße von in etwa 1 bis 10 mm.

Die Anlage gemäß dem Ausführungsbeispiel aus Fig. 1 ist imstande, Zunderschlamm aus einem Warmwalzwerk - mit einer Kapazität von etwa 3 Mill. jato Breitband - zu verarbeiten.

In einem solchen Warmwalzwerk fallen beispielsweise etwa 420 kg/h Zunder und etwa 12 kg/h Kohlenwasserstoffe in den Sandfiltern - der letzten Stufe des mehrstufigen Sedimentations- und/oder Filtrationsprozesses - an. Die Sandfilter werden mit Wasser rückgespült und dieses mit Zunder und Kohlenwasserstoffen beladene Rückspülwasser einem Eindicker 2 zugeführt. In dem Eindicker 2 wird der kohlenwasserstoffhaltige Zunderschlamm soweit entwässert, dass er eine Trockensubstanz von etwa 35% aufweist. Dieser entwässerte Zunderschlamm wird chargenweise in den kombinierten Trockner/Mischer/Granulator 9 überführt, wo er bei etwa 110°C auf eine Restfeuchte < 3% getrocknet wird. Der Trockner/Mischer/Granulator 9 wird dabei mit Sattedampf (5 bar, 1000 kg/h) beheizt. Der aus dem Zunderschlamm abgedampfte Wasserdampf 13 wird in einem Kondensator 14 (Kühlwasserbedarf etwa 16 m³/h, 25°C) auskondensiert und das Kondensat (etwa 800 kg/h, 40°C) als Zusatzwasser 15 in einer Wasseraufbereitungsanlage verwendet.

Das fertige Granulat 20 kann danach in geeigneter Art und Weise (siehe Fig. 2) weiter aufbereitet werden.

Nach Fig. 2 ist eine Vorrichtung zur Durchführung des zweiten Verfahrensschrittes des erfin-

5 dungsgemäßen Verfahrens dargestellt, wobei ein Trockner 21 über eine Förderleitung 22 mit, vorzugsweise vorentwässertem und, vorgetrocknetem Walzzunderschlamm beschickt wird. Der Walzzunderschlamm ist dabei bereits durch thermische Behandlung entsprechend dem ersten Verfahrensschritt des erfindungsgemäßen Verfahrens (siehe Fig. 1) behandelt worden, und weist einen niedrigen Wasser-Gehalt, und einen hohen Gehalt an Kohlenwasserstoffen auf.

Dem Trockner 21 wird über eine Anzahl von Leitungen 23 Sauerstoff zugeführt. Neben Sauerstoff können weitere Gase, vorzugsweise Stickstoff, in den Trockner eingeleitet werden. In Fig. 2 ist ein quasikontinuierlicher Prozess dargestellt, wobei der Walzzunderschlamm durch einen Trockner gefördert, und schließlich durch eine Leitung 24 zur weiteren Verwendung abtransportiert wird. Die im Trockner entstehenden Abgase werden über eine beheizte Leitung 25 in eine wärmeisolierte und beheizte Gasentstaubungsvorrichtung 26 eingeleitet, wobei das Gas von Staub, der über eine Leitung 27 abgeleitet wird, getrennt wird. Das Gas wird weiter über eine beheizte Leitung 28 in einen Kondensator 29 befördert, in diesem Kondensator entspannt und abgekühlt, und die kondensierte Flüssigkeit über einen Abfluß 30 abgeleitet. Dabei sind eine Anzahl von Kühlleitungen 31, 32 zur Kühlung des Kondensators vorgesehen.

Schließlich gelangt das Gas beispielsweise in einen Aktivkohlefilter und wird von weiteren Verunreinigungen, beispielsweise Rest-Kohlenwasserstoffen, befreit. Nach einer anderen Ausführungsform der Erfindung wird das Abgas einer Nachverbrennung zugeführt.

Der Trockner in Fig. 2 wird bevorzugt indirekt beheizt, wobei ein Heizmedium 33 den Mantel des Trockners durchströmt. An den verschiedenen Leitungen zum Transport der, insbesondere gasförmigen, Medien sind eine Anzahl von Ventilen und Sensoren bzw. Sonden vorgesehen, durch die jeweils die Durchflußmenge, die Zusammensetzung oder andere Messgrößen aufgenommen bzw. gesteuert werden. Dabei sind an der Leitung 23 zur Zuführung des Reaktionsgases, insbesondere des Sauerstoffes, Sensoren zur Aufnahme des Sauerstoffgehaltes 34, sowie Durchflussmesser/Ventile 35 zur Steuerung der Durchflussmenge angebracht. An der Leitung zur Zuführung des Heizmediums 33 sowie an der Leitung 37 zur Ableitung des Heizmediums ist jeweils ein Sensor 36 zu Bestimmung der Temperatur des Heizmediums angebracht. An der Gasentstaubungsvorrichtung wird der Druckabfall des Abgases über einen Sensor 38 bestimmt. Schließlich ist nach dem Kondensator an einer Leitung 39 zum Ableiten des Restgases eine Sonde 40 zur Bestimmung des Kohlenmonoxid-, Kohlendioxid- und Sauerstoffgehaltes vorgesehen.

Die Prozesstemperatur wird über Temperaturmesssensoren 48 erfasst und stellt einen Leitwert für die Prozesssteuerung dar.

Fig. 3 stellt eine weitere bevorzugte, nicht einschränkende, Ausführungsform einer Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens dar, wobei der erste und der zweite Verfahrensschritt in einem einzigen Trockner durchgeführt werden.

Die Vorrichtung unterscheidet sich von der in Fig. 2 dargestellten Ausführungsform, dadurch, dass zwei Kondensatoren 41, 42 vorgesehen sind. Dabei dient ein Kondensator 41 entsprechend dem Kondensator 14 in Fig. 1 der Kondensation von Wasserdampf, und ein zweiter Kondensator 42 entsprechend dem Kondensator 29 in Fig. 2 der Kondensation der Kohlenwasserstoffe.

Die dargestellte Vorrichtung wird chargenweise (batch-Betrieb) betrieben, wobei nach Abdampfen des Wassers mittels eines Schiebers der Weg in den ersten Kondensator 41 geschlossen, und in den zweiten Kondensator 42 geöffnet wird.

Fig. 4 stellt eine Vorrichtung zur Durchführung des zweiten Verfahrensschrittes des erfindungsgemäßen Verfahrens mit einer zumindest teilweisen Rückführung des Prozessabgases dar.

Dabei wird ein Trockner 21' über eine Förderleitung 22' mit, vorzugsweise vorentwässertem und, vorgetrocknetem Walzzunderschlamm beschickt. Der Walzzunderschlamm ist dabei bereits durch thermische Behandlung entsprechend dem ersten Verfahrensschritt des erfindungsgemäßen Verfahrens (siehe Fig. 1) behandelt worden, und weist einen niedrigen Wasser-Gehalt und einen hohen Gehalt an Kohlenwasserstoffen auf.

Dem Trockner 21' wird über eine Anzahl von Leitungen 23' Sauerstoff zugeführt. Neben Sauerstoff können weitere Gase, vorzugsweise Stickstoff, in den Trockner eingeleitet werden. In Fig. 4 ist ein quasikontinuierlicher Prozess dargestellt, wobei der Walzzunderschlamm durch einen Durchlauf-Trockner gefördert, und schließlich durch eine Leitung 24' zur weiteren Verwendung abtransportiert wird. Die im Trockner entstehenden Abgase werden über eine beheizte Leitung 25' in eine wärmeisolierte und beheizte Gasentstaubungsvorrichtung 26' eingeleitet, wobei das Gas von

Staub, der über eine Leitung 27' abgeleitet wird, getrennt wird. Das Gas wird weiter über eine beheizte Leitung 28' in einen Kondensator 29' befördert, in diesem Kondensator entspannt und abgekühlt, und die kondensierte Flüssigkeit über einen Abfluß 30' abgeleitet. Dabei sind vorzugsweise eine Anzahl von Kühlleitungen zur Kühlung des Kondensators vorgesehen.

5 Schließlich gelangt das Gas in einen Aktivkohlefilter 43' und wird von weiteren Verunreinigungen, beispielsweise Rest-Kohlenwasserstoffen, befreit.

Das gereinigte Gas ist nun für eine Weiterverwendung als Prozessgas geeignet, und zumindest ein Teil des Gases wird über eine Leitung 44' in eine Gasmischeinrichtung 45' eingeleitet. Restgas, welches sich nicht zur Weiterverwendung als Prozessgas eignet wird über eine Restgasleitung 46' abgeführt.

10 In der Gasmischeinrichtung 45' wird das rückgeführte Gas gegebenenfalls mit Frischgas 47' aufbereitet, bevor es über die Leitung 23' in den Mischer eingeleitet wird.

15

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Entfernung von Kohlenwasserstoffen aus kohlenwasserstoff- und gegebenenfalls oxidhaltigen, insbesondere zunderhaltigen, Schlämmen, wobei die Schlämme in einem ersten Verfahrensschritt erwärmt und von leicht-flüchtigen Komponenten, insbesondere von Wasser, befreit werden, und in einem zweiten Verfahrensschritt durch indirekte Erwärmung erwärmt und von weiteren flüchtigen Komponenten, insbesondere von Kohlenwasserstoffen, befreit werden, wobei Abgas des ersten und/oder zweiten Verfahrensschrittes einer geeigneten Abgasbehandlung unterzogen wird, **dadurch gekennzeichnet, dass** der zweite Verfahrensschritt unter Zufuhr von Sauerstoff erfolgt, wobei, insbesondere durch Crackreaktionen, kurzkettige Kohlenwasserstoffe gebildet werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der zugeführte Sauerstoff durch eine teilweise Oxidation des Einsatzmaterials zumindest teilweise verbraucht wird und das Austreiben der weiteren flüchtigen Komponenten aus dem Einsatzmaterial beschleunigt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine Steuerung der Menge des, dem zweiten Verfahrensschritt zugeführten, Sauerstoffs erfolgt.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Schlämme in dem ersten Verfahrensschritt auf eine Temperatur von 100-120°C erwärmt werden, und in dem zweiten Verfahrensschritt eine Temperatur von 130-250°C erreichen.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Behandlung der Schlämme, insbesondere in dem zweiten Verfahrensschritt, im wesentlichen quasikontinuierlich erfolgt.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Schlämme vor der thermischen Behandlung mechanisch entwässert und/oder vorgetrocknet werden.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Temperatur des Schlammes indirekt oder direkt, und/oder der Kohlenmonoxid- und/oder der Kohlendioxid- und/oder der Sauerstoff-Gehalt des Abgases der thermischen Behandlung der Schlämme gemessen wird, und aufgrund der ermittelten Messgrößen eine Steuerung der Parameter des Prozesses durchgeführt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** diese Parameter zumindest das, vorzugsweise indirekte, Beheizen eines Trockners, und die Menge an zugeführtem Sauerstoff umfassen.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** der erste und der erfindungsgemäße zweite Verfahrensschritt in einem einzigen Trockner durchgeführt werden.
10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** der erste Verfahrensschritt in einem ersten Trockner und der zweite Verfahrensschritt in einem zweiten Trockner durchgeführt wird.
- 55 11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet,**

dass die, der thermischen und gegebenenfalls mechanischen Entwässerung und/oder Trocknung zu unterwerfenden, Schlämme der letzten Stufe eines Sedimentations- und/oder Filtrationsprozesses entnommen werden.

- 5 12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Abgas aus dem Trockner in eine, insbesondere wärmeisolierte und/oder, vorzugsweise indirekt, beheizte Entstaubungsvorrichtung eingeleitet wird.
13. Verfahren nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Abgas weiters, gegebenenfalls aus der Entstaubungsvorrichtung, in einen Kondensator geleitet, dort entspannt und/oder abgekühlt, sowie teilweise von Verunreinigungen befreit wird.
- 10 14. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** zumindest ein Rohr, welches zur Leitung des heißen Abgases aus dem Trockner, insbesondere in die Entstaubungsvorrichtung und/oder aus der Entstaubungsvorrichtung in den Kondensator, dient, zusätzlich beheizt wird.
- 15 15. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** das, vorzugsweise vorentstaubte, Abgas in einem Aktivkohlefilter gefiltert wird.
16. Verfahren nach Anspruch 1 oder 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** das, vorzugsweise vorentstaubte, Abgas, insbesondere in Verbrennungseinrichtungen der Eisen- und Stahlindustrie, beispielsweise in einem Stoßofen zur Erwärmung von Brammen, verbrannt wird.
- 20 17. Vorrichtung zur Durchführung eines Verfahrens nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16, mit einer Anzahl von, vorzugsweise indirekt, beheizbaren Trocknern (21), **dadurch gekennzeichnet, dass** an dem Trockner (21) eine oder mehrere Leitungen (23) zur gezielten Zufuhr von Sauerstoff vorgesehen sind.
- 25 18. Vorrichtung nach Anspruch 17, **dadurch gekennzeichnet, dass** nach dem Trockner (21) zumindest eine wärmeisolierte und/oder, vorzugsweise indirekt, beheizbare Entstaubungsvorrichtung (26) vorgesehen ist.
19. Vorrichtung nach Anspruch 17 oder 18, **dadurch gekennzeichnet, dass** nach dem Trockner (21), gegebenenfalls nach der Entstaubungsvorrichtung (26), eine Anzahl von Kondensatoren (29) vorgesehen ist.
- 30 20. Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 17 bis 19, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine Anzahl, wärmeisolierter und/oder zusätzlich beheizbarer, Rohre (25, 28), welche zur Leitung des Abgases aus dem Trockner (21), insbesondere in die Entstaubungsvorrichtung (26), und/oder aus der Entstaubungsvorrichtung (26) in den Kondensator (29), dienen, vorgesehen ist.
- 35 21. Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 17 bis 20, **dadurch gekennzeichnet, dass** nach dem Trockner (21), gegebenenfalls nach der Entstaubungsvorrichtung (26), besonders bevorzugt nach dem Kondensator (29), zumindest ein Aktivkohlefilter vorgesehen ist.
- 40 22. Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 18 bis 21, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine oder mehrere Leitungen zur Rückführung des Gases aus dem Kondensator und/oder aus der Entstaubungsvorrichtung und/oder aus dem Aktivkohlefilter in den Trockner vorgesehen sind.
- 45 23. Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 17 bis 22, **dadurch gekennzeichnet, dass** nach dem Trockner (21), gegebenenfalls nach der Entstaubungsvorrichtung (26), zwei Kondensatoren angebracht sind, wobei ein erster Kondensator zur Kondensation des Wasserdampfes und ein zweiter Kondensator zur Kondensation der Kohlenwasserstoffe vorgesehen ist.
24. Vorrichtung nach Anspruch 23, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine Regelvorrichtung vorgesehen ist, womit die Zufuhr des zu kondensierenden Gases in den jeweiligen Kondensator regelbar ist.
- 50 25. Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 17 bis 24, **dadurch gekennzeichnet, dass** an der Leitung zur gezielten Zufuhr von Sauerstoff in den Trockner und/oder an zumindest einer Abgasleitung eine Anzahl von Sonden und/oder Sensoren (34, 35, 40) angebracht ist, womit der Gehalt des Gases an Sauerstoff und/oder Kohlenmonoxid und/oder Kohlendioxid, und/oder die Temperatur des Gases bestimmbar ist.
- 55

AT 409 096 B

HIEZU 4 BLATT ZEICHNUNGEN

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Fig. 1

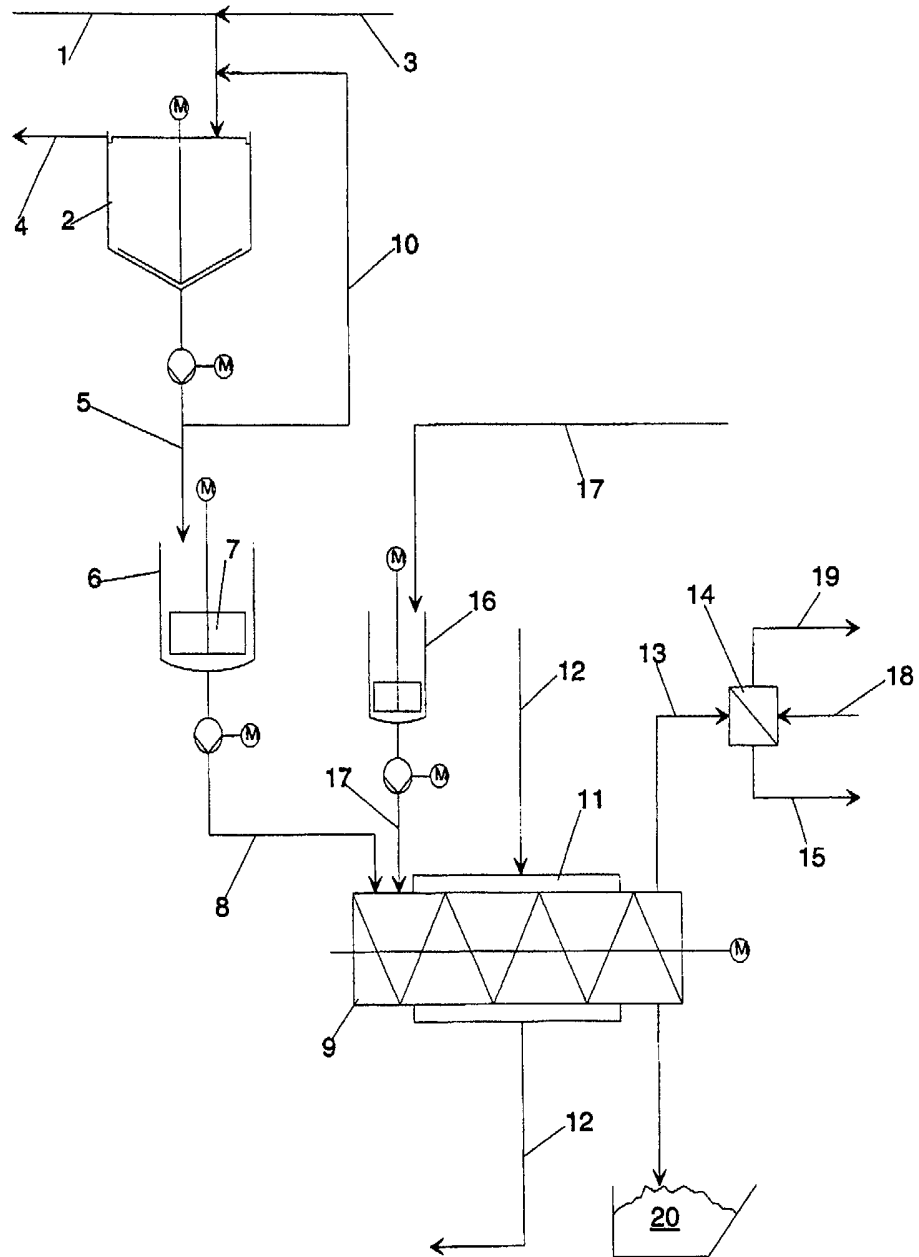


Fig. 2

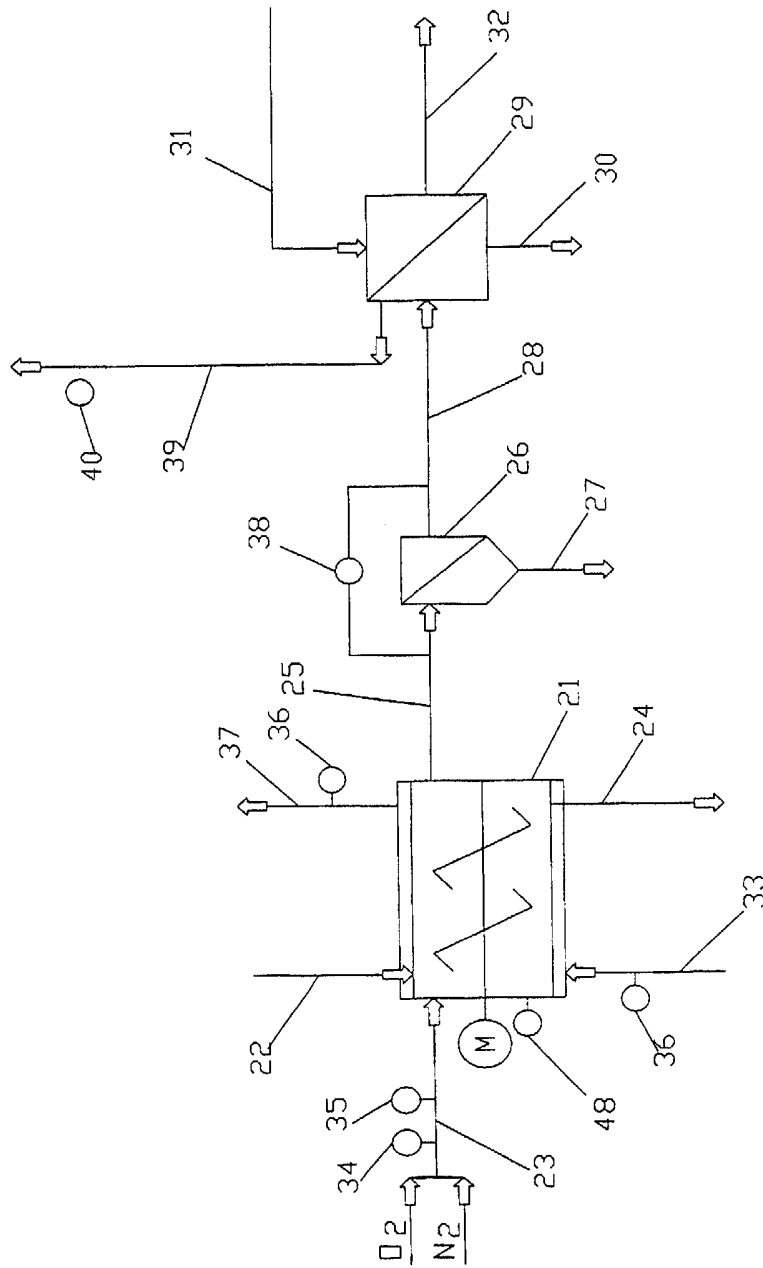


Fig. 3

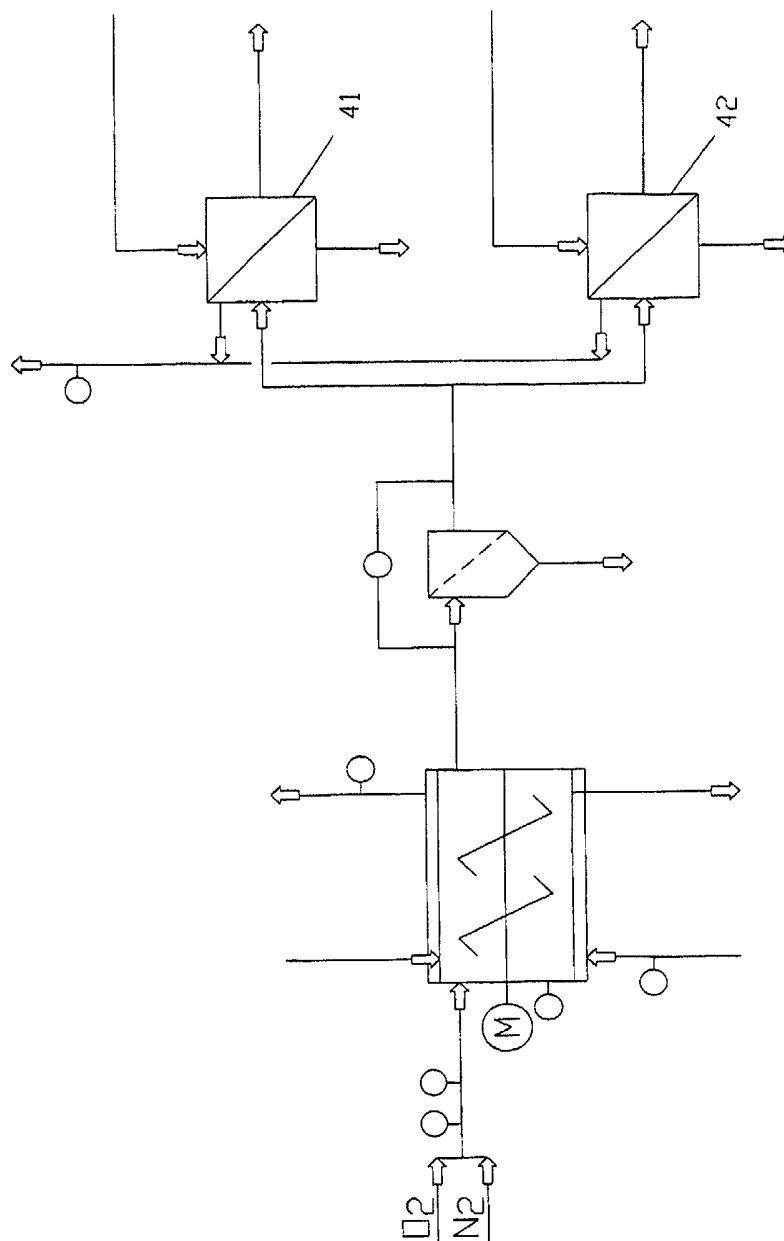


Fig. 4

