



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 982 407 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
01.03.2000 Patentblatt 2000/09

(51) Int. Cl.⁷: C21C 5/42, F27B 7/20

(21) Anmeldenummer: 98810835.3

(22) Anmeldetag: 24.08.1998

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

- Steiner, Christian, Dr.
8003 Zürich (CH)
- Stoffel, Beat, Dr.
8126 Zumikon (CH)
- Wieckert, Christian, Dr.
5703 Seon (CH)

(71) Anmelder: Asea Brown Boveri AG
5401 Baden (CH)

(74) Vertreter:
Pöpper, Evamaria, Dr. et al
Asea Brown Boveri AG
Immaterialgüterrecht(TEI)
Haselstrasse 16/699 I
5401 Baden (CH)

(72) Erfinder:
• Rüegg, Hans
5610 Wohlen (CH)

(54) Verfahren zum Schmelzen von anorganischen Stoffen

(57) Bei einem Verfahren zum Schmelzen von anorganischen Stoffen (7) in einem drehenden liegenden Konverter oder einem Drehrohr (1) mittels Zugabe von Brennstoff (8), Sauerstoff oder sauerstoffangereicherten Gasen (10) und der anorganischen Stoffe (7) in ein flüssiges Bad (5) wird fester Brennstoff (8) in stückiger Form zugegeben. Der Sauerstoff oder das sauerstoffangereicherte Gas (10) wird mit hoher Geschwindigkeit (v) auf die Oberfläche des Bades (5) aufgedüst, reagiert mit dem festen Brennstoff (8) und dabei wird Wärme freigesetzt. Mit dem erfindungsgemässen Verfahren können bei Einsatz kostengünstiger Brennstoffe hohe Temperaturen erreicht werden.

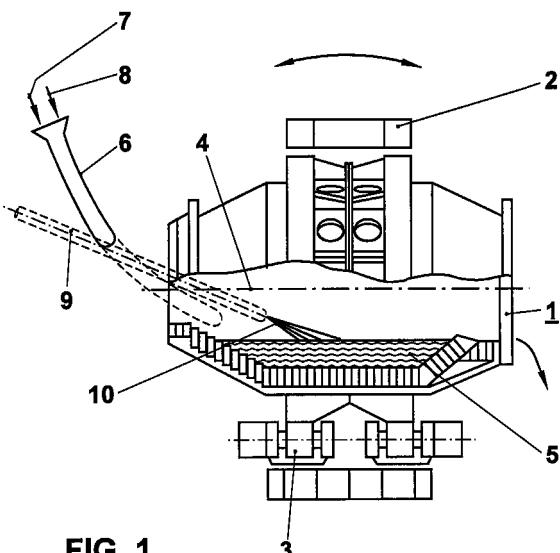


FIG. 1

Beschreibung

Technisches Gebiet

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Schmelzen von anorganischen Stoffen, insbesondere Aschen, Schlacken, Glas und Metallen in einem drehenden liegenden Konverter oder einem Drehrohr.

Stand der Technik

[0002] In der Metallurgie sind verschiedenen Verfahren zum Schmelzen fester Stoffe bekannt. Die Energie, welche zum Schmelzen der Feststoffe benötigt wird, wird dabei entweder über eine fossile oder eine elektrische Beheizung bereitgestellt.

[0003] Fossile Beheizungen benutzen im allgemeinen Brenner, die mit flüssigen, gasförmigen oder staubförmigen Brennstoffen beschickt werden. Zur Oxidation des Brennstoffes werden neben Luft auch Sauerstoff und sauerstoffangereicherte Luft verwendet. Letzteres ist vorteilhaft, wenn Stoffe mit hoher Schmelztemperatur, beispielsweise metallurgische Schlacken, geschmolzen werden sollen. Die erreichbare Flammentemperatur liegt dabei wesentlich höher als beim Einsatz von Luft. Außerdem ist die Abgasmenge kleiner, was zu niedrigeren Abgasverlusten und zu Brennstoffeinsparungen führt.

[0004] Der Nachteil der fossilen Brennerbeheizungen besteht darin, dass die erzeugte Wärme nur über die Oberfläche des Schmelzgutes übertragen werden kann. Die Wärmeübertragungsfläche ist dadurch limitiert. Wird das Schmelzverfahren in unbewegten Konvertern durchgeführt, sind zudem die Wärmeleitung im Bad sowie die interne Badkonvektion klein.

[0005] Diese Erkenntnisse haben zur Entwicklung von sogenannten Unterbadbrennern geführt. Bei diesen wird eine gekühlte Brennerlanze direkt in das Bad eingetaucht, und die Brennstoffe werden zusammen mit einem Oxidationsmittel in das Bad eingedüst. Nachteilig ist hierbei die aufwendige und nicht ungefährliche Kühlung dieser Brenner sowie die begrenzte erreichbare Eindringtiefe. Es kommen nur gasförmige und flüssige Brennstoffe in Frage.

[0006] Bei den elektrischen Schmelzverfahren (Widerstands-, Induktions-, Lichtbogen- und Plasmaheizungen) sind dagegen vorteilhaft hohe Temperaturen erreichbar, und die Abgasverluste fallen weg. Nachteilig sind jedoch die hohen Energie- und Anlagekosten.

Darstellung der Erfindung

[0007] Die Erfindung versucht, diese Nachteile zu vermeiden. Ihr liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zum Schmelzen von anorganischen Stoffen vorzuschlagen, das den Einsatz von kostengünstigen Brennstoffen erlaubt und mit dem trotzdem die erforderlichen hohen Temperaturen erreicht werden.

[0008] Erfindungsgemäß wird dies bei einem Verfahren gemäß Oberbegriff des Patentanspruches 1 dadurch erreicht, dass fester Brennstoff in stückiger Form zugegeben wird, und dass der Sauerstoff oder das sauerstoffangereicherte Gas mit hoher Geschwindigkeit auf die Badoberfläche aufgedüst wird, mit dem festen Brennstoff reagiert und dabei Wärme freigesetzt wird.

[0009] Die Vorteile der Erfindung bestehen darin, dass zum Aufschmelzen der anorganischen Stoffe kostengünstige Brennstoffe eingesetzt werden können. Außerdem wird durch die Sauerstoffbeaufschlagung des Bades mit hoher Geschwindigkeit eine intensive Rührwirkung an der Badoberfläche erzeugt. Durch den Einsatz eines sich drehenden Konverters oder eines Drehrohrofens wird sichergestellt, dass sich das aufzuheizende Gut stets bewegt und vermischt. Ungeschmolzenes Material schwimmt dabei infolge kleinerer Dichte vorzugsweise an der Oberfläche und kommt dort intensiv mit den heißen oxidierenden Brennstoffen und Verbrennungsgasen in Kontakt.

[0010] Es ist besonders zweckmäßig, wenn die Geschwindigkeit, mit der der Sauerstoff oder das sauerstoffangereicherte Gas auf die Badoberfläche aufgedüst wird, mindestens so gross ist wie die Schallgeschwindigkeit. Dann ist eine intensive Rührwirkung und daraus resultierende gute Vermischung der reagierenden Stoffe sichergestellt.

[0011] Es ist von Vorteil, wenn als Brennstoff Kohle oder kohlenstoffhaltiger Brennstoff eingesetzt und die Kohle bzw. der kohlenstoffhaltige Brennstoff und der Sauerstoff kontinuierlich zugeführt werden, da damit der Redoxzustand in der Gasphase und auch der Redoxzustand im Bad über das Verhältnis von Kohle zu Sauerstoff beliebig eingestellt werden kann. Insbesondere können mit Stöchiometrie-Verhältnissen von Kohlenstoff zu Sauerstoff von grösser 1 reduzierende Bedingungen eingestellt werden, um Schwermetalle im Bad in ihre metallische Form zu reduzieren und abzudampfen.

[0012] Weiterhin ist es zweckmäßig, wenn als Brennstoff trockene oder vorgetrocknete Abfälle eingesetzt werden. Dies ist eine besonders preiswerte Variante.

[0013] Es ist von Vorteil, wenn der Ofen so betrieben wird, dass beim Anfahren ein Bad aus geschmolzenem Material vorgelegt wird, welches entweder durch den Einsatz üblicher Brenner, die mit flüssigen, gasförmigen oder staubförmigen Brennstoffen betrieben werden, erzeugt wird oder durch Beschickung aus einem weiteren Schmelzofen eingebracht wird. Erst danach werden stückiger Brennstoff und das zu schmelzende Material dem Konverter zugeführt und mit Sauerstoff beaufschlagt, wobei der Sauerstoff mit dem festen Brennstoff reagiert und Wärme freisetzt, die zum Schmelzen des eingesetzten Materials führt. Dadurch, dass bereits beim Anfahren des Ofens ein flüssiges Bad aus geschmolzenem Material vorliegt wird erreicht, dass sich erstens der stückige Brennstoff von Beginn weg an

der Oberfläche der Schmelze befindet und zweitens keine weiteren Vorkehrungen bezüglich dem Zünden des anschliessend eingesetzten stückigen Brennstoffes getroffen werden müssen.

[0014] Sollen Metalle nach dem erfindungsgemässen Verfahren aufgeschmolzen werden, dann ist es vorteilhaft, wenn der Konverter mit zwei Phasen, einer Metallphase und einer sich darauf befindenden Schlackenphase beschickt wird, wobei der eingedüste Sauerstoff mit dem Brennstoff auf oder in der Schlackenphase zur Reaktion gebracht wird. Dadurch wird verhindert, dass der eingedüste Sauerstoff mit dem geschmolzenen bzw. noch ungeschmolzenen Metall direkt in Kontakt kommt. Der Sauerstoff reagiert nur mit dem Brennstoff auf der Schlackenphase. Dabei wird die Wärme freigesetzt, welche zum Aufschmelzen des noch festen Metalles notwendig ist.

[0015] Weiterhin ist es von Vorteil, wenn Rostasche aus der Müllverbrennung durch direkte Verbrennung von trockenen, vorgetrockneten, pyrolysierten oder vergasten Abfällen oder Reststoffen eingeschmolzen wird, wobei gemeinsam mit der Rostasche auch Kessel- und/oder Filterasche aus der Müllverbrennung eingeschmolzen werden kann.

Kurze Beschreibung der Zeichnung

[0016] In der Zeichnung sind zwei Ausführungsbeispiele der Erfindung dargestellt.

Es zeigen:

Fig. 1 eine schematische Darstellung eines drehenden liegenden Konverters zum Aufschmelzen von Rostasche aus der Müllverbrennung;

Fig. 2 eine schematische Darstellung eines drehenden liegenden Konverters zum Aufschmelzen von Metall.

[0017] Es sind nur die für das Verständnis der Erfindung wesentlichen Elemente gezeigt.

Weg zur Ausführung der Erfindung

[0018] Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen und der Fig. 1 und 2 näher erläutert.

[0019] Fig. 1 zeigt in vereinfachter Darstellung einen Konverter 1, der in einem Tragrahmen 2 auf motorgetriebenen Tragrollen 3 angeordnet ist. Der Konverter 1 hat die Form einer liegenden zylindrischen Trommel und ist auf seinen beiden Stirnseiten offen, wobei sich der Innendurchmesser auf den beiden Stirnseiten so verengt, dass der Füllungsgrad ca. 20 % des Innenvolumens beträgt. Mittels der Tragrollen 3 kann der Konverter 1 um seine Achse 4 gedreht werden. Wie durch die Pfeile im oberen Teil der Fig. 1 angedeutet, ist der Konverter 1 zum Zwecke der Entleerung schwenkbar. Im

Inneren des Konverters befindet sich das geschmolzene Bad 5 der anorganischen Substanzen. Der Konverter 1 wird über eine Chargier-Rutsche 6 mit den zu schmelzenden vorwiegend anorganischen Substanzen 7, im vorliegenden Ausführungsbeispiel Rostasche aus der Müllverbrennung, und dem Brennstoff 8 beschickt. Über eine wassergekühlte Sauerstoffflanze 9 wird Sauerstoff bzw. sauerstoffangereichertes Gas 10 unter einem bestimmten Winkel auf die Oberfläche des Bades 5 eingedüst. Die Beschickung erfolgt von der einen Ofenseite her, die Entleerung erfolgt über die Öffnung auf der entgegengesetzten Konverterseite.

[0020] Der Konverter 1 wird vorteilhaft so betrieben, dass beim Anfahren erstmals ein Bad 5 aus geschmolzenem Material erzeugt wird. Dies geschieht zunächst nach dem bekannten Stand der Technik, indem übliche Brenner eingesetzt werden, welche beispielsweise mit gasförmigem, z. B. Erdgas, oder mit flüssigem Brennstoff, z.B. Öl, betrieben werden. Eine andere Möglichkeit ist die direkte Beschickung des Konverters 1 mit geschmolzenem Material aus einem anderen Schmelzofen. Danach werden über die Chargier-Rutsche 6 stückiger Brennstoff, vorzugsweise Kohle, kohlenstoffhaltiger Brennstoff oder trockene bzw. vorgetrocknete Abfälle, sowie das zu schmelzende Material aus anorganischen Stoffen 7 zugegeben. Über die Sauerstoffflanze 9 wird Sauerstoff bzw. sauerstoffangereichertes Gas 10 mit einer so hohen Geschwindigkeit eingedüst, dass der Sauerstoff 10 teilweise in das Bad 5 eindringt, mit dem festen Brennstoff 8 reagiert und Wärme freisetzt, die zum Schmelzen des eingesetzten Material 7 führt. Das stöchiometrische Verhältnis von Kohlenstoff C zu Sauerstoff O₂ kann nach Belieben eingestellt werden. Mit Verhältnissen grösser 1 werden reduzierende Bedingungen eingestellt, so dass die Schwermetalle im Bad in ihre metallische Form reduziert und abgedampft werden.

[0021] Um eine intensive Rührwirkung und Durchmischung an der Badoberfläche zu erzielen, muss die Geschwindigkeit v, mit welcher die Sauerstoffbeaufschlagung des Bades 5 erfolgt, mindestens so gross sein wie die Schallgeschwindigkeit v_s. Durch den Einsatz eines drehenden Konverters wird sichergestellt, dass sich das aufzuheizende Gut stets bewegt und vermischt. Ungeschmolzenes Material schwimmt dabei infolge kleinerer Dichte an der Oberfläche und kommt dort intensiv mit der heissen oxidierenden Kohle bzw. dem kohlenstoffhaltigen Brennstoff und den Verbrennungsgasen in Kontakt.

[0022] Die Beschickung des Konverters 1 kann sowohl kontinuierlich, als auch chargenweise erfolgen. Vorzugsweise werden die zu schmelzenden anorganischen Stoffe 7, der Brennstoff 8 und der Sauerstoff 10 dem Konverter 1 kontinuierlich zugeführt, so dass der Redoxzustand in der Gasphase durch die Wahl der Brennstoff und Sauerstoffmenge beliebig eingestellt werden kann, und auch der Redoxzustand im Bad beeinflusst werden kann. So kann z. B. mit einer unter-

stöchiometrischen Sauerstoff-Dosierung eine reduktive Atmosphäre im Gasraum oberhalb des Bades 5 und auch im Bad 5 eingestellt werden und damit bewirkt werden, dass Schwermetalle in ihre metallische Form oder von Oxiden zu Chloriden reduziert werden und abdampfen.

[0023] Die Verweilzeiten der einzuschmelzenden Stoffe auf dem Bad 5 sind von der Badtemperatur und der Korngrösse des Aufgabegutes abhängig. Für MVA-Schlacke beträgt die Verweilzeit bei einer Badtemperatur von ca. 1500 °C und kontinuierlicher Beschickung etwa 15 Sekunden. Die Verweilzeit der flüssigen Phase ist von der Ofengeometrie und der für das Aufschmelzen notwendigen Badoberfläche abhängig und liegt etwa im Stundenbereich. Die Badtemperatur, die zur Erzeugung einer dünnflüssigen Schmelze notwendig ist, ist beispielsweise bei Rostasche aus der Müllverbrennung (Schmelztemperatur ca. 1250 °C) grösser als 1400 °C.

[0024] Fig. 2 zeigt ein weiteres Ausführungsbeispiel der Erfindung. Die dargestellte Anlage unterscheidet sich von der in Fig. 1 gezeigten dadurch, dass eine andere wassergekühlte Sauerstoffflanze 10 verwendet wird und dass sich im Ofen neben der Schlacken- noch eine Metallphase befindet.

[0025] Die Sauerstoffflanze 10 ist parallel zur Achse 4 des Konverters 1 ausgerichtet. Sie weist in ihrer Längsausdehnung mehrere auf das Bad 5 ausgerichtete Düsen auf, durch die der Sauerstoff bzw. das sauerstoffangereicherte Gas 10 mit einer Geschwindigkeit v , welche gleich oder grösser als die Schallgeschwindigkeit v_s ist, eingedüst wird.

[0026] In diesem zweiten Ausführungsbeispiel soll keine Schlacke aufgeschmolzen werden, sondern die zu schmelzenden anorganischen Stoffe 7 sind in diesem Falle Metalle. Sollen Metalle aufgeschmolzen werden, muss neben der Metallphase 5 eine zweite Phase 11 aus Schlacke im Konverter 1 vorhanden sein. Die leichtere Schlackenphase 11 schwimmt auf der schwereren Metallphase 5. Die Verbrennungsreaktion läuft auf der Schlackenphase 11 ab. Dadurch wird verhindert, dass das geschmolzene bzw. ungeschmolzene Metall direkt mit dem eingedüstten Sauerstoff 10 in Kontakt kommt. Die Entleerung des Metalls erfolgt durch Kippen des Konverters bei gleichzeitigem Zurückhalten der flüssigen Schlackenphase 11. Dies wird z. B. ermöglicht, wenn die Konverterentleerungsseite mit einer nur kleinen Öffnung versehen ist, so dass durch schnelles Kippen des Konverters 1 nur die schwere Metallphase 5 durch die Öffnung ausläuft und die leichtere Schlackenphase 11 im Konverter 1 verbleibt. Die Beschickung erfolgt dann kontinuierlich, die Entleerung diskontinuierlich.

[0027] Selbstverständlich ist die Erfindung nicht auf die gezeigten Ausführungsbeispiele beschränkt. So kann anstelle des drehenden liegenden Konverters ein Drehrohrofen benutzt werden oder beispielsweise die Sauerstoffzufuhr oder die Feststoffzufuhr konstruktiv

anders gestaltet werden. Das Verfahren ist z. B. auch anwendbar zum Einschmelzen von Rostasche aus der Müllverbrennung durch direkte Verbrennung von trockenen, vorgetrockneten, pyrolysierten oder vergasten Abfällen oder Reststoffen, wobei gemeinsam mit der Rostasche auch Kessel- und/oder Filterasche aus der Müllverbrennung eingeschmolzen werden können.

Bezugszeichenliste

10	[0028]
1	Konverter, Drehrohr
2	Tragrahmen für Pos. 1
15	3 Tragrollen
4	Achse
5	Bad
6	Chargier-Rutsche
7	anorganische Substanzen
20	8 stückiger Brennstoff
9	Sauerstoffflanze
10	10 Sauerstoff, sauerstoffangereichertes Gas
11	11 zweite flüssige Phase, z. B. Schlacke
v	v Geschwindigkeit von Pos. 10
25	v_s Schallgeschwindigkeit

Patentansprüche

1. Verfahren zum Schmelzen von anorganischen Stoffen (7) in einem drehenden liegenden Konverter oder einem Drehrohr (1) mittels Zugabe von Brennstoff (8), Sauerstoff oder sauerstoffangereicherten Gasen (10) und der anorganischen Stoffe (7) in ein flüssiges Bad (5), dadurch gekennzeichnet, dass fester Brennstoff (8) in stückiger Form zugegeben wird, und dass der Sauerstoff oder das sauerstoffangereicherte Gas (10) mit hoher Geschwindigkeit (v) auf die Oberfläche des Bades (5) aufgedüst wird, mit dem festen Brennstoff (8) reagiert und dabei Wärme freigesetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Geschwindigkeit (v), mit der der Sauerstoff oder das sauerstoffangereicherte Gas (10) auf die Oberfläche des Bades (5) aufgedüst wird, mindestens so gross ist wie die Schallgeschwindigkeit (v_s).
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Brennstoff (8) Kohle oder kohlenstoffhaltiger Brennstoff eingesetzt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Brennstoff (8) trockene oder vorgetrocknete Abfälle eingesetzt werden.
5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass das stöchiometrische Ver-

hältnis von Kohlenstoff (C) zu Sauerstoff (O₂) grös-
ser 1 ist.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekenn-
zeichnet, dass Rostasche aus der Müllverbrennung 5
durch direkte Verbrennung von trockenen, vorge-
trockneten, pyrolysierten oder vergasten Abfällen
oder Reststoffen eingeschmolzen wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekenn- 10
zeichnet, dass gemeinsam mit der Rostasche auch
Kessel- und/oder Filterasche aus der Müllverbren-
nung eingeschmolzen wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, 15
dadurch gekennzeichnet, dass zum Anfahren ein
Bad (5) aus geschmolzenem Material benutzt wird,
welches entweder durch den Einsatz üblicher Bren-
ner oder durch Beschickung aus einem weiteren
Schmelzofen erzeugt wird. 20
9. Verfahren nach Anspruch 1 zum Aufschmelzen von
Metallen, dadurch gekennzeichnet, dass der Kon-
verter (1) mit zwei Phasen, einer Metallphase (5)
und einer sich darauf befindenden Schlackenphase 25
(11) beschickt wird, wobei der eingedüste Sauer-
stoff (10) mit dem Brennstoff (8) auf oder in der
Schlackenphase (11) zur Reaktion gebracht wird.

30

35

40

45

50

55

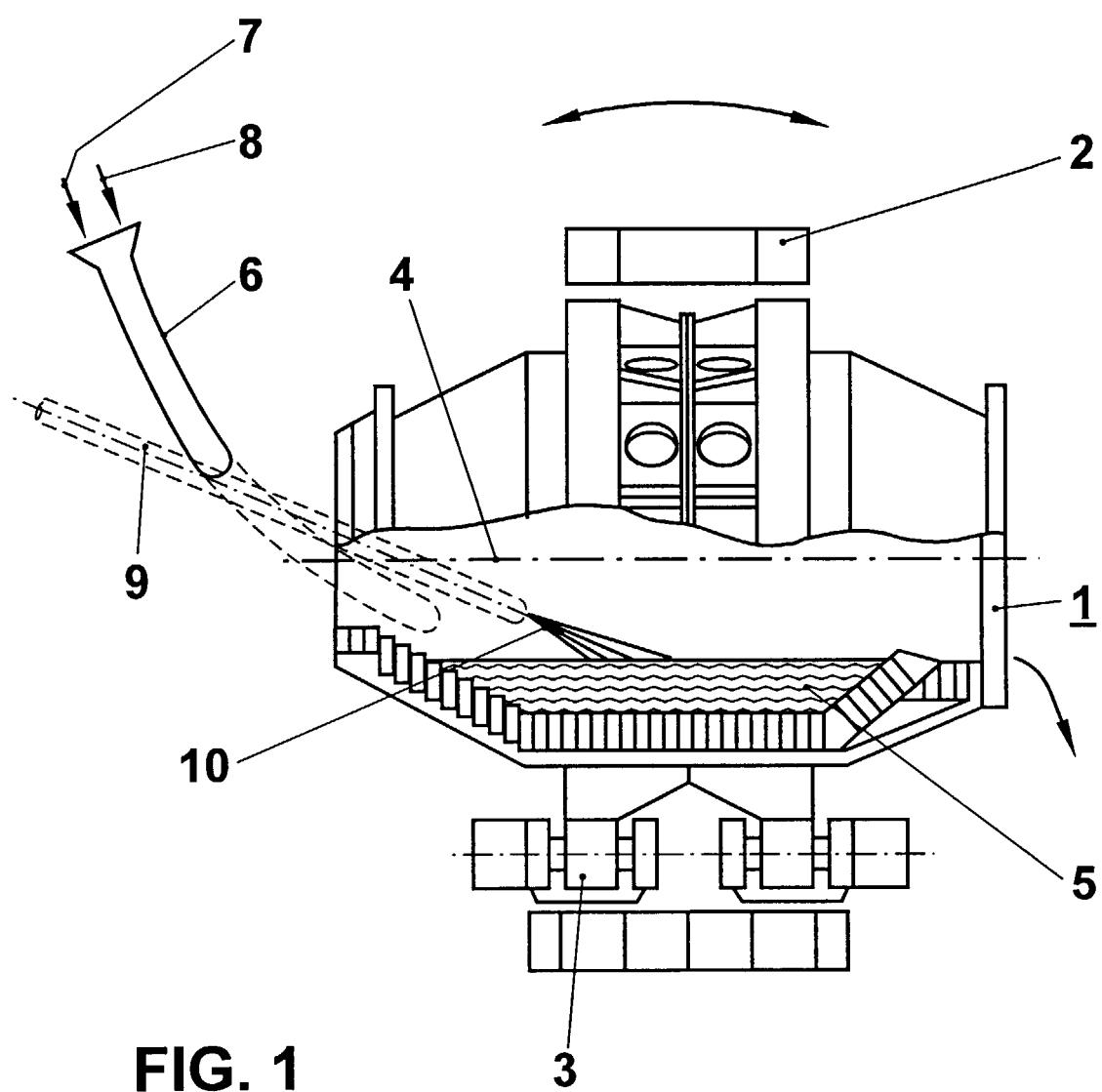
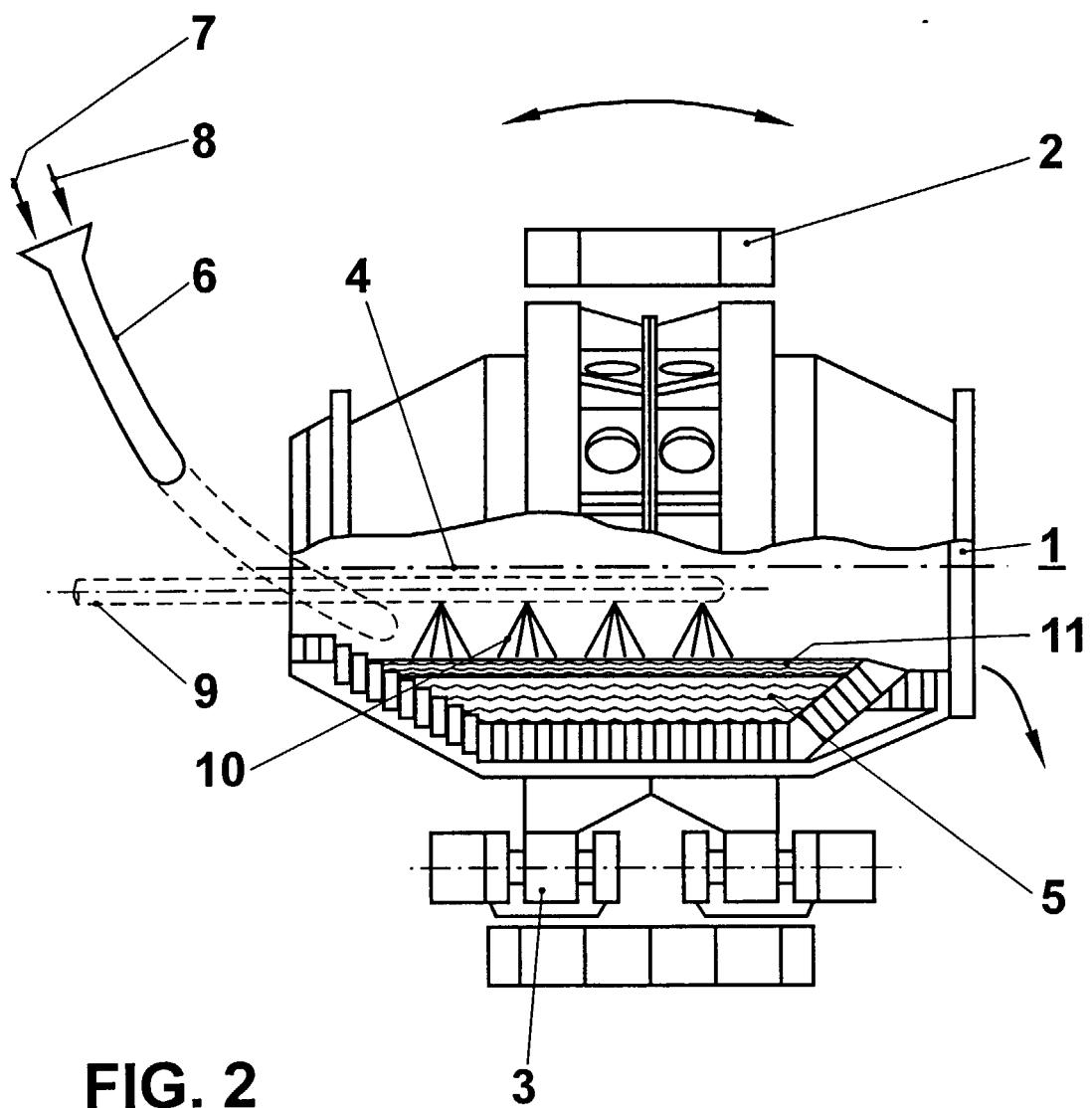


FIG. 1





EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betritt Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 8747 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class M24, AN 87-192458 XP002091699 & WO 87 03913 A (DNEPR METAL INST) , 27. Februar 1987 * Zusammenfassung * ---	1-9	C21C5/42 F27B7/20
Y	US 4 272 286 A (SCHEMPP EBERHARD G) 9. Juni 1981 * Zusammenfassung; Abbildungen; Spalte 1, Zeilen 36-46* ---	1-9	
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 8742 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class M24, AN 87-297427 XP002091700 & SU 1 298 256 A (SIBE METAL INST) , 23. März 1987 * Zusammenfassung * ---	1-9	
Y	US 3 934 864 A (MORLET JEAN GEORGES MARIE) 27. Januar 1976 * Zusammenfassung; Ansprüche; Abbildungen * ---	1-9	C21C F27B
A	AU 543 552 B (SUMITOMO METAL IND) 26. April 1985 -----		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenart	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	29. Januar 1999	Oberwalleney, R	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldeatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 98 81 0835

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

29-01-1999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 4272286	A	09-06-1981		US 4218049 A BR 7904574 A CA 1128306 A		19-08-1980 25-03-1980 27-07-1982
US 3934864	A	27-01-1976		DE 1583288 A GB 1211775 A		13-01-1972 11-11-1970
AU 543552	B	26-04-1985		AU 9135082 A		10-03-1983