

31 AGO 1963



288434

Memoria Descriptiva

que se presenta para unir a la solicitud

de

P A T E N T E D E I N T R O D U C C I O N

formulada el 28 de mayo de 1963, con el número 288.434

en

E S P A Ñ A

por D I E Z años

a nombre de OLIN MATHIESON CHEMICAL CORPORATION, entidad norteamericana, establecida en 460 Park Avenue, Nueva York, N.Y., Estados Unidos de América, por:

"PROCEDIMIENTO CONTINUO PARA LA GENERACION DE DIOXIDO DE CLORO"

Esta invención se refiere a mejoras en la generación de dióxido de cloro de gran calidad, a partir de cloratos de metales alcalinos y de dióxido de azufre, en presencia de ácido sulfúrico. - Se refiere más particularmente, a un método mejorado para generar
5 continua o intermitentemente dióxido de cloro de gran calidad, en el cual se mantiene la concentración de clorato a un nivel muy bajo.

En la técnica de la generación de dióxido de cloro a partir de estas sustancias reaccionantes, se han utilizado invariablemente
10 concentraciones relativamente elevadas de clorato, y se ha señ



lado particularmente que a medida que disminuye la concentración -
 de clorato, aumenta la contaminación del dióxido de cloro por clo-
 ro. Por concentración elevada se entiende desde aproximadamente 25
 hasta 50% de clorato o desde aproximadamente 2½ hasta 5 molar. Se
 5 ha encontrado que la concentración de ácido sulfúrico es ventajosa-
 mente por lo menos 2 normal o 1 molar. Todo cuanto sea menos de -
 aproximadamente 5% de cloro en el dióxido de cloro, se ha conside-
 rado un gas de dióxido de cloro de buena calidad. Este porcentaje
 está basado en el cloro y dióxido de cloro presentes, ya que es -
 10 una práctica común el utilizar aire, nitrógeno u otro gas inerte -
 como diluyente para el dióxido de cloro.

De acuerdo con el presente procedimiento, es posible obtener
 un gas de buena calidad dentro de la definición anterior de este -
 término, en un procedimiento de funcionamiento continuo en el que -
 15 se mantiene en el generador una baja concentración de clorato. Se -
 introduce de manera continua o intermitentemente, clorato sólido o -
 una solución acuosa de un clorato. Se carga continuamente a la mez-
 ola de reacción dióxido de azufre y una proporción adecuada de la -
 mezcla de reacción se descarga continua o intermitentemente del ge-
 20 nerador. Del licor descargado se puede recuperar bisulfato sódico o
 sulfato sódico.

De acuerdo con la invención, se mantiene la concentración de
 clorato en el líquido del generador entre aproximadamente 0,1 y 0,5
 molar y, preferiblemente, en el margen de aproximadamente 0,12 a -
 25 0,25 molar. La concentración de ácido sulfúrico se mantiene entre
 aproximadamente 1 y 5,5 molar y, preferiblemente en el margen de 4
 a 4,8 molar. Utilizando por ejemplo un clorato sódico de buena ca-
 lidad, la concentración de cloruro en el líquido permanecerá nor-
 malmente por debajo de aproximadamente 0,3 molar, y en estas condi-
 30 ciones, el cloro estará por debajo de aproximadamente un 5% en el



dióxido de cloro.

Una ventaja importante es el poder mantener la concentración de clorato en un límite bajo, porque entonces se puede mantener el volumen del líquido a una nivel constante mediante un purgado continuo o intermitente, y la pérdida de clorato es despreciable. Sin embargo, los investigadores anteriores han encontrado y explicado que la proporción de cloro en el dióxido de cloro se acumula rápidamente al reducirse la concentración de clorato en la mezcla de reacción, y han indicado la necesidad de mantener una concentración de clorato sustancial. Es sorprendente, por lo tanto, pero se ha descubierto ahora, que cuando la concentración de clorato en la mezcla de reacción se mantiene aproximadamente 0,5 molar y más baja, se invierte la tendencia hacia el aumento de la concentración de cloro y se puede producir de nuevo un dióxido de cloro de buena calidad. Cuando la concentración de clorato en el líquido excede de aproximadamente 0,6 moles por litro, se ha encontrado sin embargo que el porcentaje de cloro en el dióxido de cloro tiende a aumentar aunque disminuya el ión cloruro en la solución. No se puede explicar esta anomalía aparente, pero es la base del límite superior crítico característico de este procedimiento mejorado. La concentración de clorato no debe ser inferior a 0,1 molar aproximadamente, a fin de evitar el paso de dióxido de azufre a través de la mezcla sin reaccionar.

La concentración de ácido sulfúrico en la mezcla de reacción debe ser mantenida en un valor no inferior a 1 molar o 2 normal, a fin de obtener una reacción completa a una velocidad razonable. Sin embargo, la concentración de ácido sulfúrico no debe exceder de aproximadamente 5,5 moles por litro, puesto que a concentraciones más elevadas tiene lugar formación de espuma. Esta es difícil de manipular en gran escala y también parece aumentar el cloro contenido en el di-



óxido de cloro. Se prefiere mantener la concentración de ácido sulfúrico en un valor de aproximadamente 4,0 a 4,8 molar. La reacción se sustenta por sí misma en lo que se refiere al ácido, debido a la reacción ácida del dióxido de azufre después de la absorción, pero si no se añade ácido sulfúrico de compensación, la molaridad decae por debajo de este margen, dando como resultado un aumento del contenido de cloro.

Dióxido de azufre diluido con aire o con otro gas diluyente inerte, se carga a la solución de clorato acidificada a una velocidad adecuada para producir dióxido de cloro a una velocidad correspondiente. Por ejemplo, se ha encontrado conveniente cargar de 5 a 10 litros por hora de dióxido de azufre y de 25 a 40 litros por hora de aire, a 2,5 litros aproximadamente de mezcla de reacción. Esto produjo dióxido de cloro con una presión parcial comprendida entre 125 y 180 mm. y que contenía menos de un 5% de cloro. Un quemador de azufre ordinario produce una concentración de un 18% de dióxido de azufre en aire, habiéndose encontrado que esta concentración produce una presión parcial de dióxido de cloro de aproximadamente 150 mm. La concentración de dióxido de azufre en aire no debe ser elevada por encima de la que produce una presión parcial de dióxido de cloro por encima del límite de explosión de aproximadamente 300 mm.

El líquido descargado del generador produce bisulfato sódico como producto secundario, por enfriamiento o por evaporación y enfriamiento. Si el sulfato sódico es un producto secundario deseado, se puede neutralizar el bisulfato sódico o el líquido mismo mediante la adición por ejemplo de sosa cáustica, cenizas de sosa o sosa calcinada, u otro material alcalino adecuado, en forma de sólido o en solución. Se obtiene sulfato sódico como producto secundario por enfriamiento o por evaporación y enfriamiento, y se elimina por filtración, centrifugación u otros métodos usuales.

288434



Para obtener el gas de la mejor calidad, se ha descubierto que es ventajoso el mantener la temperatura a unos 25-35°C, aunque bajo ciertas condiciones puede ser conveniente operar a temperaturas más bajas o más altas. En algunas circunstancias se pueden utilizar temperaturas de hasta 90°C aproximadamente, habiéndose encontrado que es completamente seguro. Sin embargo, cuando se dispone de un enfriamiento adecuado y suficientemente barato, resulta ventajoso el operar a temperaturas más bajas debido a que se mejora la eficacia de la utilización del clorato. Así, se requiere más clorato para la misma producción de dióxido de cloro, a medida que aumenta la temperatura. En general, la elevada eficacia de este procedimiento está asegurada por las pérdidas muy bajas en forma de clorato y cloruro en el líquido de desecho, y en forma de cloro en las cabezas. Aumentando la relación de dióxido de azufre a clorato, controlada convenientemente por la velocidad de introducción de dióxido de azufre, se reduce la pérdida de clorato hasta el punto en el cual sale dióxido de azufre sin reaccionar, o hasta el punto en el cual la concentración de clorato del efluente desciende a menos de 0,1 molar. El clorato de concentración baja del generador y la alta concentración de ácido reducen al mínimo la contaminación por cloro de la producción de dióxido de cloro. La formación de cloro se mantiene mediante una concentración de ácido por encima de aproximadamente 8,5 normal, lo que evita la formación de ácido in situ.

Se puede utilizar cualquier aparato adecuado, pero se ha encontrado conveniente utilizar una torre vertical en la cual se introducen gases a través de difusores por cerca del fondo. Los difusores pueden ser colocados ventajosamente, por debajo de un tubo vertical concéntrico más pequeño, que actúa como elevación de gas para hacer circular el líquido hacia arriba por el tubo más pequeño y hacia abajo por el espacio que rodea este tubo; Se dispone de una salida de rebosadero para mantener la mezcla de reacción a un volumen constante y, también, de

288434



orificios de carga y salidas de gas apropiados.

La circulación de materiales y la disposición de un tipo de -
generador, se ilustran convencionalmente y algo esquemáticamente en
el dibujo que se acompaña.

5 El generador de dióxido de cloro 10 se carga con agua y clora-
to sódico a través de la conducción 11 procedente del tanque de com-
pensación de clorato sódico 12, y con ácido sulfúrico acuoso a tra-
vés de la conducción 13 procedente del tanque de dilución de ácido
10 sulfúrico 14. El generador 10 puede estar revestido de una camisa -
como se indica, para el control de la temperatura, suministrándose
agua de enfriamiento por la conducción 15 procedente de la conduc-
ción de agua 16, o de una fuente de agua sin tratar 41, descargándo-
se a través de la conducción 42.

15 La solución de clorato sódico se prepara en el tanque 12 por
adición de clorato a través de 17 y adición de agua a través de la
conducción 18. La conducción 19 sirve como conducción de vaciado. -
La solución ácida se prepara en el tanque 14 por adición de ácido -
sulfúrico a través de la conducción 20, y de agua a través de la -
conducción 21. La conducción 22 sirve como conducción de vaciado. -
20 Ambos tanques están equipados apropiadamente con medios de agita-
ción. La solución ácida puede ser preparada en un sistema en dos -
etapas si se desea, para un control de la temperatura más fácil.

El dióxido de azufre se suministra desde el recipiente 23 -
que puede ser un recipiente ordinario comercial de 1 tonelada, y -
25 desde la conducción 24 al vaporizador provisto de camisa 25, al -
cual se suministra vapor de agua desde el colector de vapor de agua
27 mediante la conducción 26. Las conexiones 28 y 29 de la conduc-
ción de vapor de agua con el tanque 12 y con el generador 10 respec-
tivamente, están provistas también de medios de regulación de la -
30 temperatura y de medios para eliminar los cristales, si se forman,

288434



en la placa difusora. El dióxido de azufre vaporizado se mezcla en la conducción 30 con aire suministrado por el soplante de aire 31 a través de la conducción 32. La mezcla se introduce en el generador 10 por el fondo, ventajosamente a través del difusor 33. Un tubo o chimenea 34 vertical y concéntrico, está superpuesto ventajosamente por encima de la entrada del difusor en el generador, para obtener la circulación interna de la mezcla de reacción. El gas rico en dióxido de cloro producido, se recoge por la cabeza a través de la conducción 35 que está equipada con la tubería de ventilación 36 y la válvula de seguridad 37. En el funcionamiento, el líquido de reacción se purga continua o intermitentemente haciéndolo pasar a un evaporador y sistema de recuperación de sulfatos (no mostrado) a través de las conducciones 38 y 39. Si se desea, se puede efectuar el reciclo del líquido de reacción a través de la conducción 40.

La operación es continua o semicontinua según se desee, pudiendo ser interrumpida por discontinuidad de la circulación de dióxido de azufre. La preparación de las soluciones de ácido y de clorato puede ser continua o intermitente, según se desee. Para la manipulación del ácido, clorato y dióxido de cloro, se utilizan materiales apropiados resistentes a la corrosión. El dióxido de cloro se utiliza de ordinario directamente, o se carga directamente en un proceso para producir clorito sódico.

Los siguientes ejemplos representan ensayos de funcionamiento típicos, que emplean los principios de esta invención y que ilustran la producción de dióxido de cloro de gran calidad a lo largo de períodos de tiempo prolongados. Los ejemplos no tratan de limitar de ningún modo la invención.

Ejemplo I

Se cargó el generador con 2,5 litros aproximadamente de una so

288434



lución que contenía 0,2 moles por litro de clorato sódico y 3,5 moles por litro de ácido sulfúrico. Se hizo pasar una mezcla de aire y dióxido de azufre por el generador, a las velocidades relativas de 33,2 y 7,3 litros por hora, respectivamente. La temperatura de la mezcla de reacción se mantuvo a 30-32°C mediante enfriamiento. Durante la primera parte del ensayo (aproximadamente 35 horas) se añadieron cada 15 minutos, 12 ml de solución de clorato sódico saturada a 50°C, añadiéndose cada hora, 17,5 g de ácido sulfúrico del 50%. Durante la última parte del ensayo se añadieron cada 15 minutos, 15 ml de solución de clorato sódico saturada a 31°C, y 11,7 g de ácido sulfúrico del 80%, cada hora. La siguiente tabla indica la composición de las muestras recogidas de tiempo en tiempo, durante el curso de este ensayo, el cual transcurrió de manera continua durante 71 horas.

15

Tiempo, horas	Cl ₂ en ClO ₂ , %	Presión parcial de ClO ₂ , mm.	NaClO ₃ moles/litro	H ₂ SO ₄ Moles/litro
5,00	2,50	158	0,585	3,45
6,75	2,42	186	,474	3,48
10,10	1,87	174	.500	3,49
20,30	3,16	170	.200	3,66
24,80	2,22	162	.204	3,80
36,41	1,00	98	.425	3,66
46,91	2,56	140	.367	3,70
56,81	2,46	175	.440	3,65
61,14	2,90	171	.550	3,66

Los datos sobre el contenido de cloro del dióxido de cloro, demuestran que se produjo un gas de alta calidad, y las presiones parciales

30

288434



les demuestran que se produjo un gas concentrado. Durante la mayor parte del ensayo, la concentración de clorato no fue superior a los 0,5 moles por litro de clorato sódico, y el ácido sulfúrico fue de aproximadamente 3,5 a 4 molar. En este ensayo, el promedio total de cloro en el dióxido de cloro fue de 2,92%, el promedio de la concentración de ácido sulfúrico fue de aproximadamente 3,6 moles por litro, y el promedio de la concentración de clorato fue de 0,413 moles por litro. Durante este ensayo se retiró líquido de reacción y se descargó a través de una tubería de rebose que mantuvo el líquido de reacción a un volumen constante.

Ejemplo II

El líquido generador procedente del experimento del Ejemplo I, se utilizó para iniciar este ensayo. Tenía una concentración de clorato de 0,6 moles por litro de clorato sódico, y 3,59 moles por litro de H_2SO_4 . La solución de clorato sódico y el ácido sulfúrico, se añadieron como en el Ejemplo I, a excepción de que se utilizó como ácido de compensación, ácido sulfúrico del 62%. La temperatura fue de 30-32°C. El ensayo se continuó durante 37 horas, obteniéndose los datos mostrados en la siguiente table:

Tiempo, horas	Cl ₂ en ClO ₂ , %	Presión parcial de ClO ₂ , mm.	NaClO ₃ moles/litro	H ₂ SO ₄ , moles/litro
1,50	1,01	134	0,567	3,66
7,25	4,35	170	.533	3,62
14,50	3,96	147	.500	3,56
24,66	4,27	144	.221	4,00
33,82	4,65	154	.258	4,02

288434



Ejemplo III

El líquido generador procedente del Ejemplo anterior, se utilizó para iniciar este ensayo. La concentración de ácido sulfúrico se aumentó hasta un promedio de 4,30 moles por litro. Se introdujo aire a la velocidad de 30,4 litros por hora, y dióxido de azufre a la velocidad de 8,1 litros por hora. La temperatura se mantuvo a 30-32°C. La concentración de clorato en el generador dió un término medio de aproximadamente 0,13 moles por litro. Este experimento se continuó durante 83 horas, produciendo un gas que contenía aproximadamente 135-190 mm. de presión parcial de dióxido de cloro, y que dió un promedio de aproximadamente 2% de cloro basado en el cloro y en el dióxido de cloro. Los datos de este ensayo se muestran en la siguiente tabla:

	Tiempo, horas	Cl ₂ en ClO ₂ , %	Presión parcial de ClO ₂ , mm.	NaClO ₃ moles/litro	H ₂ SO ₄ moles/litro
15	1,5	2,62	85	0.20	4,03
	7,5	4,02	187	.18	4,22
20	12,0	1,15	159	.16	4,26
	21,5	3,18	174	.12	4,30
	38,2	1,93	-	.21	4,23
	48,8	4,02	145	.23	4,15
	65,7	2,78	138	.25	3,94
25	73,2	0,39	135	.11	4.17

Ejemplo IV

Se preparó una solución que contenía 0,2 moles por litro de clorato sódico y 3,5 moles por litro de ácido sulfúrico, para una carga de 3040 litros con destino a un generador, y se mantuvo la



temperatura a 30-32°C. A la solución generadora se cargaron 18,2 Kg de agua y 22,7 Kg de clorato sódico por hora, en forma de una solución acuosa de clorato, y 2,4 Kg por hora de ácido sulfúrico y 0,6 Kg por hora de agua, como ácido sulfúrico acuoso. A través de la solución reaccionante se hizo pasar dióxido de azufre a la velocidad de 10,9 Kg por hora mezclado con aproximadamente 22,3 Kg por hora de dióxido de cloro, 0,4 Kg por hora aproximadamente de cloro y 22,3 Kg por hora de aire. De la solución se retiraron continuamente, aproximadamente 17,7 Kg por hora de agua, 22,7 Kg de bisulfato sódico por hora, 0,45 Kg por hora de cloruro sódico y 1,23 Kg por hora de clorato sódico.

Ejemplo V

Se obtuvieron resultados sustancialmente similares, añadiendo continuamente el ácido sulfúrico y el clorato mezclados.

Se cargó un generador con 3040 litros de una solución que contenía 0,2 moles por litro de clorato sódico en 3,5 moles por litro de ácido sulfúrico. A esta solución se añadió continuamente una mezcla de aproximadamente 19,1 Kg por hora de agua, 9,5 Kg por hora de ácido sulfúrico, y 21,6 Kg por hora de clorato sódico. El gas que se hizo pasar a través de la solución generadora comprendía aproximadamente 7,9 Kg por hora de dióxido de azufre, y 22,4 Kg por hora de aire. La temperatura se mantuvo a 30-32°C. El gas de salida comprendía aproximadamente 12,3 Kg por hora de dióxido de cloro, 0,3 Kg por hora de cloro y 22,4 Kg por hora de aire. Del generador se descargó continuamente una solución que comprendía 18,6 Kg por hora de agua, aproximadamente 3,2 Kg por hora de ácido sulfúrico y aproximadamente 22,7 Kg por hora de bisulfato sódico, y aproximadamente 0,35 Kg por hora de clorato sódico y 0,32 Kg por hora de cloruro sódico.

288434



Ejemplo VI

En un ensayo de 10 días en el cual se obtuvieron datos cada -
hora, una serie de estos datos observados entre las horas 168 y 182
inclusive, sirvieron para demostrar que la operación continua produ-
cía un gas que era constantemente muy satisfactorio. Estos datos se
presentan en la siguiente tabla:

Tiempo, horas	Cl ₂ en ClO ₂ , %	Presión parcial de ClO ₂ , mm.	NaClO ₃ moles/litro	H ₂ SO ₄ moles/litro
10	1,2	120	0.241	4,60
	,8	122	.147	4,60
	1,1	129	.244	4,50
15	5,2	122	.240	4,60
	1,4	123	.154	4,60
	1,1	124	.269	4,55
	1,1	128	.262	4,55
	.4	124	.240	4,60
20	1,0	115	.208	4,55
	1,0	113	.198	4,55
	0,0	124	.175	4,6
	0,3	128	.192	4,55
	0,7	118	.234	4,6
25	1,0	124	.252	4,5

Para el ensayo total de diez días, el porcentaje de Cl₂ en el
ClO₂ dió un promedio de 1,97%, y la concentración de NaClO₃ dió un
promedio de 0,245 moles por litro.

Así, esta invención proporciona medios para generar dióxido -

288434



de cloro de gran calidad a partir de una baja concentración de cloratos de metales alcalinos, en presencia de un ácido fuerte, tal - como ácido sulfúrico, pero excluyendo el ácido clorhídrico. Es de funcionamiento sencillo, seguro y flexible, y la operación está -
5 sometida a un control riguroso. Posee la ventaja importante de ser adaptable especialmente a un funcionamiento continuo o semicontinuo, en el cual se puede retirar continuamente líquido de reacción para mantener un volumen constante de la mezcla de reacción y las concen-
10 traciones apropiadas de los reaccionantes en el generador. Se pueden retirar continua o intermitentemente pequeñas proporciones del líquido de reacción, desechándolas con una pérdida despreciable de materiales valiosos debido a la baja concentración de clorato de -
dicho líquido de reacción. El líquido de reacción retirado puede - ser sometido alternativamente a un procedimiento de recuperación -
15 de bisulfato sódico o sulfato sódico, relativamente simple.

N O T A

Los puntos de invención, propia, no nueva, pero no estableci-
20 da, practicada ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Introducción, por DIEZ años, son los siguientes:

1º. - Un procedimiento continuo para la generación de dióxido de cloro por la reacción de un clorato de un metal alcalino en un -
25 sistema de reacción acuoso con dióxido de azufre diluido con un gas diluyente inerte hasta una concentración de seguridad en presencia de ácido sulfúrico, que comprende el cargar continuamente el dióxido de azufre diluido a un cuerpo de solución diluida acuosa de clorato y ácido sulfúrico mantenido en una zona de reacción y en que -
30 la concentración de clorato es de 0,1 a 0,5 moles por litro y la -

288434



concentración de ácido sulfúrico está aproximadamente entre 1 y -
5,5 moles por litro, añadiendo continuamente clorato a dicho sis-
tema de reacción, añadiendo continuamente ácido sulfúrico a dicho
sistema de reacción, purgando continuamente la solución de reacción
5 del sistema de reacción, realizándose dichas adiciones de clorato
y ácido sulfúrico y dicha purga de solución de reacción a veloci-
dades tales que el sistema de reacción acuoso se mantiene continua-
mente durante un periodo de tratamiento prolongado bajo dichas con-
diciones de concentración de clorato y ácido, y descargando conti-
10 nuamente el dióxido de cloro, que contiene menos del 5% aproxima-
mente de cloro, del sistema de reacción.

2º.- El procedimiento del punto 1, en que la temperatura se
mantiene a 25º a 35º C aproximadamente.

3º.- Un procedimiento continuo para la generación de dióxido
15 de cloro por la reacción de clorato de un metal alcalino en un sis-
tema de reacción acuoso con dióxido de azufre diluido con un gas di-
luyente inerte hasta una concentración de seguridad en presencia de
ácido sulfúrico, que comprende el cargar continuamente el dióxido
de azufre diluido a un cuerpo de solución diluida acuosa de clorato
20 y ácido sulfúrico mantenido en una zona de reacción y en que la con-
centración de clorato está en la zona de aproximadamente 0,12 a 0,25
moles por litro y la concentración de ácido sulfúrico está en la zo-
na de aproximadamente 4 a 4,8 moles por litro añadiendo continuan-
te clorato a dicho sistema de reacción, añadiendo continuamente áci-
25 do sulfúrico a dicho sistema de reacción, purgando continuamente la
solución de reacción del sistema de reacción, realizándose dichas adi-
ciones de clorato y ácido sulfúrico y dicha purga de solución de reac-
ción a velocidades tales que el sistema de reacción acuoso se mantie-
ne continuamente durante un periodo de tratamiento prolongado bajo di-
30 chas condiciones de concentración de clorato y ácido, y descargando

288434



continuamente el dióxido de cloro, que contiene menos del 5% aproximadamente de cloro, del sistema de reacción.

4º. - El procedimiento del punto 3 en que la temperatura se mantiene a 25º a 35º C aproximadamente.

5º. - Procedimiento continuo para la generación de dióxido de cloro.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de quince hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

31 AGO 1963

P.A.
Alberto de Ezabura
Par. Popul

288434

288434



Fig. 1.

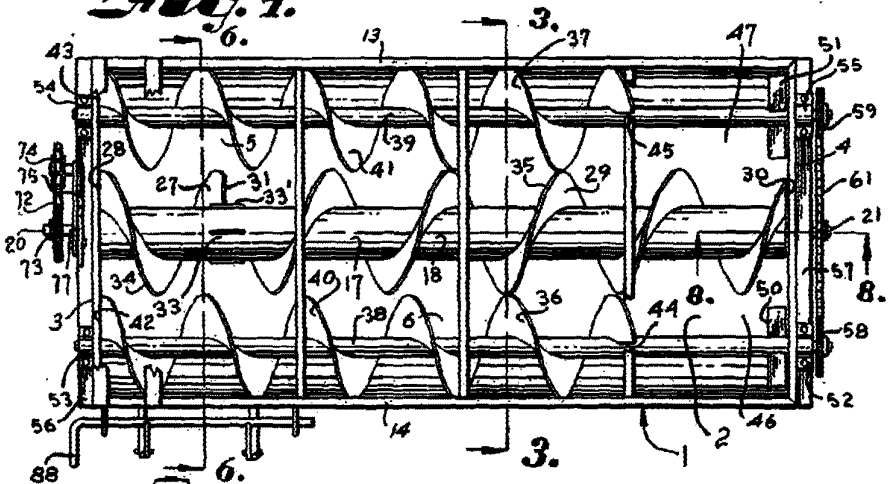


Fig. 2.

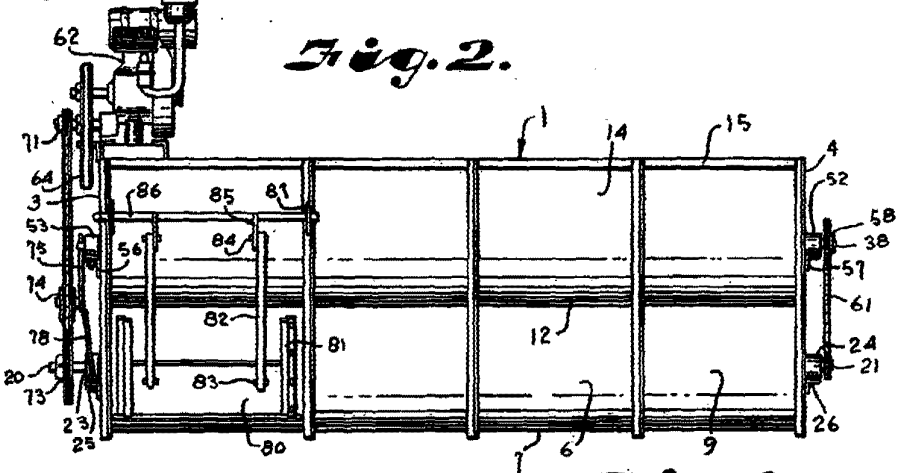


Fig. 3.

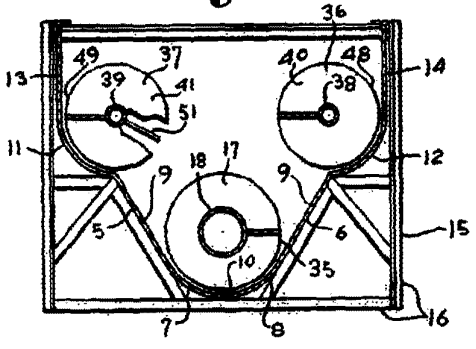
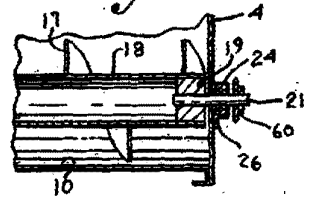


Fig. 8.



Alberto de Eizendone
Per Eitor

288434



Fig. 4.

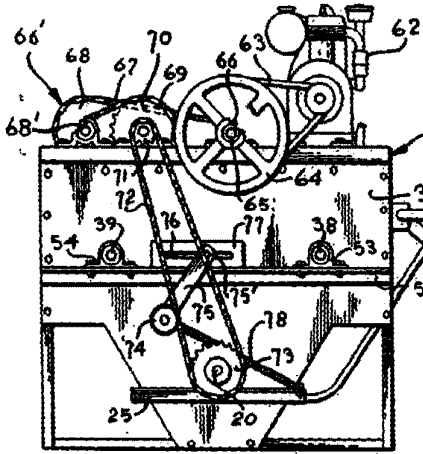


Fig. 5.

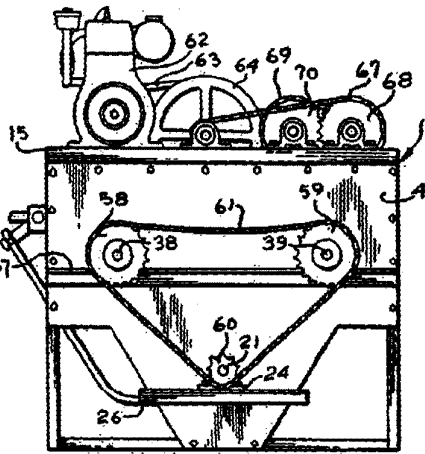


Fig. 6.

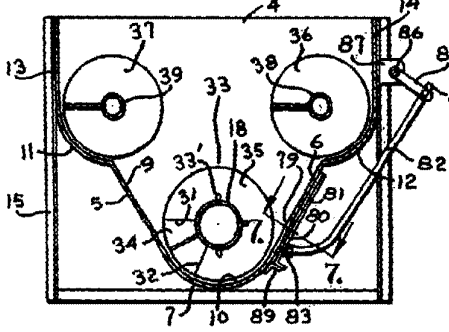


Fig. 9.

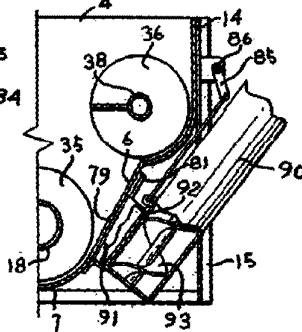
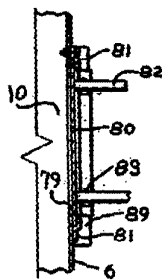


Fig. 7.



Arthur W. Elzner
for Elzner