

Trocknung und Kristallisation

technisch-physikalische Grundlagen

Bei der Trocknung von Kunststoffgranulaten ist auch heute noch die so genannte Warmlufttrocknung das am häufigsten angewendete Verfahren. Dabei wird primär Umgebungsluft erwärmt und somit deren Wasseraufnahmekapazität erhöht. Anschließend durchströmt die warme Luft das in einem Trocknungsbehälter befindliche Kunststoffgranulat. Der dabei eingesetzte Luftstrom wird in doppelter Hinsicht benötigt, zum einen als Wärmetransportmedium, d. h. für das Aufheizen des Kunststoffgranulates und zum anderen als Trägergas für Wasserdampf, als zum Abführen der aus dem Kunststoffgranulat ausgedampften Wassermenge. Für beide Prozesse sind sowohl die Wärme- als auch die Stoffbilanz die ausschlaggebenden Kriterien.

Die Wassermoleküle sind an der Granulatoberfläche als auch - bei hygrokopischen Kunststoffen - zwischen den Polymermolekülen angelagert. Die Kräfte zwischen den Wasser- und Kunststoffmolekülen werden mit steigender Temperatur geringer. Durch diesen Effekt lassen sich Granulate mit höheren Temperaturen schneller und „besser“ trocknen.

Bekanntlich ist eine Entfeuchtung eines Stoffes nur dann möglich, wenn zwischen dem Wasserdampfdruck z. B. im Granulat und der umgebenden Trocknungsluft ein ausreichend großes Gefälle besteht. Um den Trocknungsprozess zu beschleunigen, wird das Trocknungsgut erwärmt.

Im Gegensatz zur Luft fällt im Granulat Korn der Wassersättigungspunkt mit zunehmender Temperatur und das eingeschlossene Wasser diffundiert an die Oberfläche des Granulat Kornes. In der Luft steigt der Sättigungspunkt mit zunehmender Temperatur. Je nach prozentualem Sättigungsverhältnis besteht eine mehr oder weniger hohe Wasserdampfdruckdifferenz. Diese Differenz bzw. dieses Druckgefälle ermöglicht und beschleunigt bei Zunahme die Geschwindigkeit des Wasserüberganges vom Granulat in die Trocknungsluft.

Nun sind den Möglichkeiten der Steigerung des Dampfdruckgefälles durch Erhöhung der Temperatur Grenzen gesetzt. Entweder durch den Schmelz- bzw. Erweichungspunkt des Kunststoffes (Glasübergänge) oder durch eine bestimmte Reaktionstemperatur, die nicht überschritten werden darf, da ansonsten auch Hilfsstoffe wie Entformungshilfen, Flammhemmer, Treibmittel etc. ausgetrieben würden. Des weiteren neigen einige Kunststoffgranulate bei höheren Temperaturen zur Oxidation und verbunden damit zu Veränderungen der mechanischen und optischen Eigenschaften.

Um dennoch eine hohe Wasserdampfdruckdifferenz herbeizuführen, verbleibt nur den Wassergehalt der Trockenluft zu reduzieren - Lufttrocknung. In Abhängigkeit der Entfeuchtungsart können extrem niedrige Restwassermengen in der Luft erreicht werden. Verbunden damit ist auch eine Erhöhung der Wasseraufnahmefähigkeit bis zur Sättigung.

Das gebräuchlichste Maß für den Feuchtigkeitsgehalt von Luft ist die Angabe der „relativen Feuchte“.

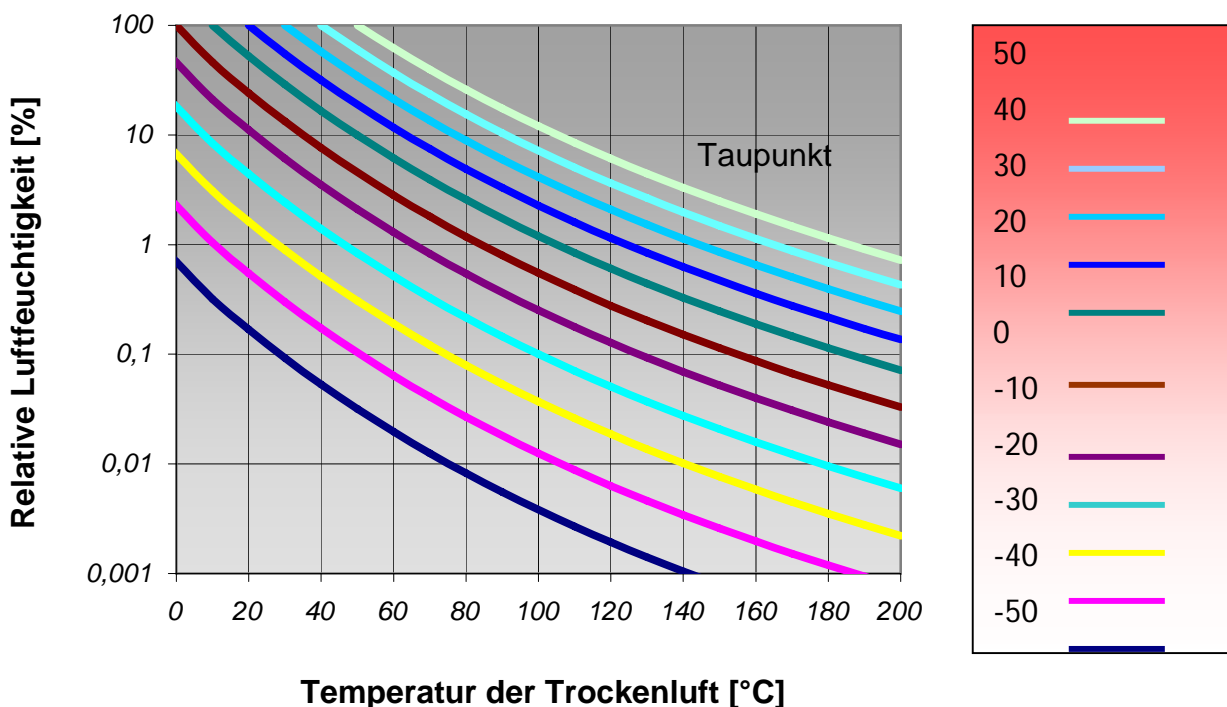
Definition:

Die relative Luftfeuchte ist das Verhältnis von dem momentanen Feuchtigkeitsgehalt der Luft zum maximal Möglichen.

Da die maximal mögliche Wasseraufnahmefähigkeit von Gasen, also auch Luft, besonders von Temperatur und Druck abhängig ist, eignet sich dieses Maß für Trocknungsprozesse auf Grund der unterschiedlichen Temperaturen nicht. Beispiel: Erwärmt man Luft mit einer Temperatur von 20 °C und einer relativen Feuchte von 80 % auf 60 °C, so bleibt die absolute Feuchtigkeit konstant, jedoch die relative Feuchtigkeit reduziert sich auf ca. 10 %.

Abbildung 1

Relative Feuchte in Abhängigkeit von Taupunkt und Temperatur



Als Maß für die absolute Feuchtigkeit von Gasen hat sich der sogenannte **Taupunkt** – richtig **Taupunkttemperatur** – etabliert.

Definition:

Der Taupunkt ist die Temperatur, bei der die relative Feuchte 100 % beträgt und somit Sättigung vorliegt.

Kühlt man die feuchte Luft ab, so wird je nach Feuchteinhalt bei einer bestimmten Temperatur die Luft nicht mehr in der Lage sein alle Feuchtigkeit aufzunehmen, so dass die überschüssige Wassermenge (in Form von Nebel oder Reif) ausfällt. Daher wird im Englischen der Taupunkt auch *Dew-* oder *Frostpoint* genannt.



Die Sättigung bzw. die Wassermenge bei Sättigungstemperatur ist bekannt und kann somit als absolutes Feuchtemaß verwendet werden.

In nachfolgender Tabelle sind einige Beispiele aus unterschiedlichen Witterungsverhältnissen aufgeführt.

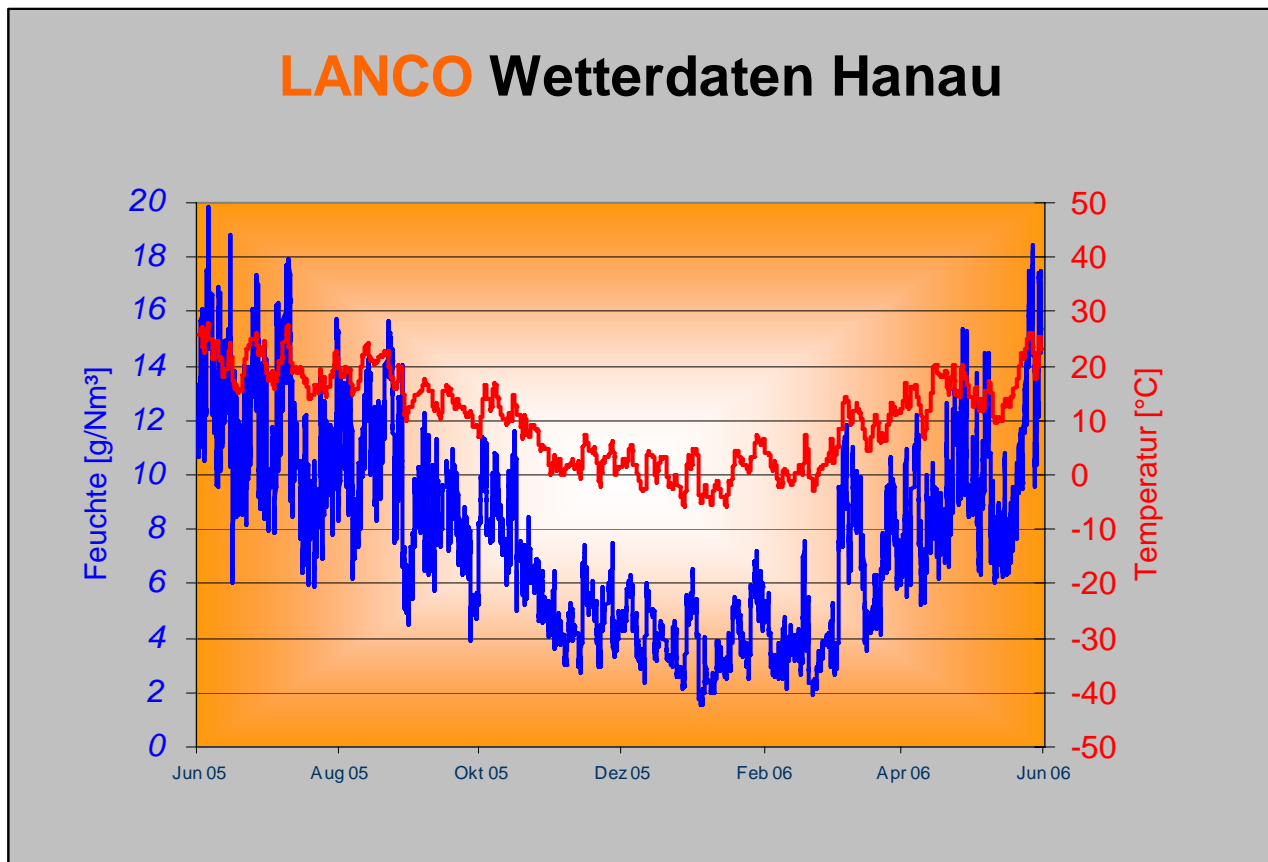
Taupunkt und die entsprechende Angabe von g Wasser pro Nm³ veranschaulichen gut, wie groß der Unterschied zwischen getrockneter und ungetrockneter Luft ist. Während bei einem in Mitteleuropa fast nie erreichbaren natürlichen Taupunkt von –17 °C noch 1,03 g Wasser pro Nm³ Luft enthalten sind, enthält 1 Nm³ Luft bei einem Taupunkt von –40 °C nur noch 0,102 g Wasser, also ein zehntel.

Wetter - Tabelle - Daten

Wetter		relative Feuchte	Taupunkt	Gramm Wasser pro Kubikmeter *	
Sommer	30 °C	schwül/warm	90%	28 [°C]	30,3 [g/m ³]
		normal	50%	18 [°C]	16,9 [g/m ³]
		trocken	30%	11 [°C]	10,1 [g/m ³]
Frühling/Herbst	15 °C	feucht	90%	14 [°C]	12,2 [g/m ³]
		normal	50%	5 [°C]	6,8 [g/m ³]
		trocken	30%	-2 [°C]	4,0 [g/m ³]
Winter	0 °C	feucht	90%	-2 [°C]	4,0 [g/m ³]
		normal	50%	-9 [°C]	2,2 [g/m ³]
		trocken/kalt	30%	-15 [°C]	1,3 [g/m ³]

*Normkubikmeter – physikalisch bei 0°C und 1.013 mbar (Meereshöhe)

Abbildung 2



In der vorstehenden Grafik (**Abbildung 2**) sind die Wetterdaten für ein Jahr am Beispiel der Stadt Hanau dargestellt, Bewusst haben wir die Luftfeuchtigkeit nicht wie gewohnt als relativen Wert aufgetragen, sondern diese in absolute Wasserdampfmengen pro m³ Luft aufgezeigt. Alle Werte die über 10 g/m³ liegen zeigen sich bei der Verarbeitung von hygroskopischen Kunststoffen wie z.B. ABS als kritisch und bei Polyamiden oder Polycarbonat sind Werte oberhalb von ca. 2-4 g/m³ ohne eine ordentliche Trockenlufttrocknung nur mit hohen Ausschussraten verbunden.

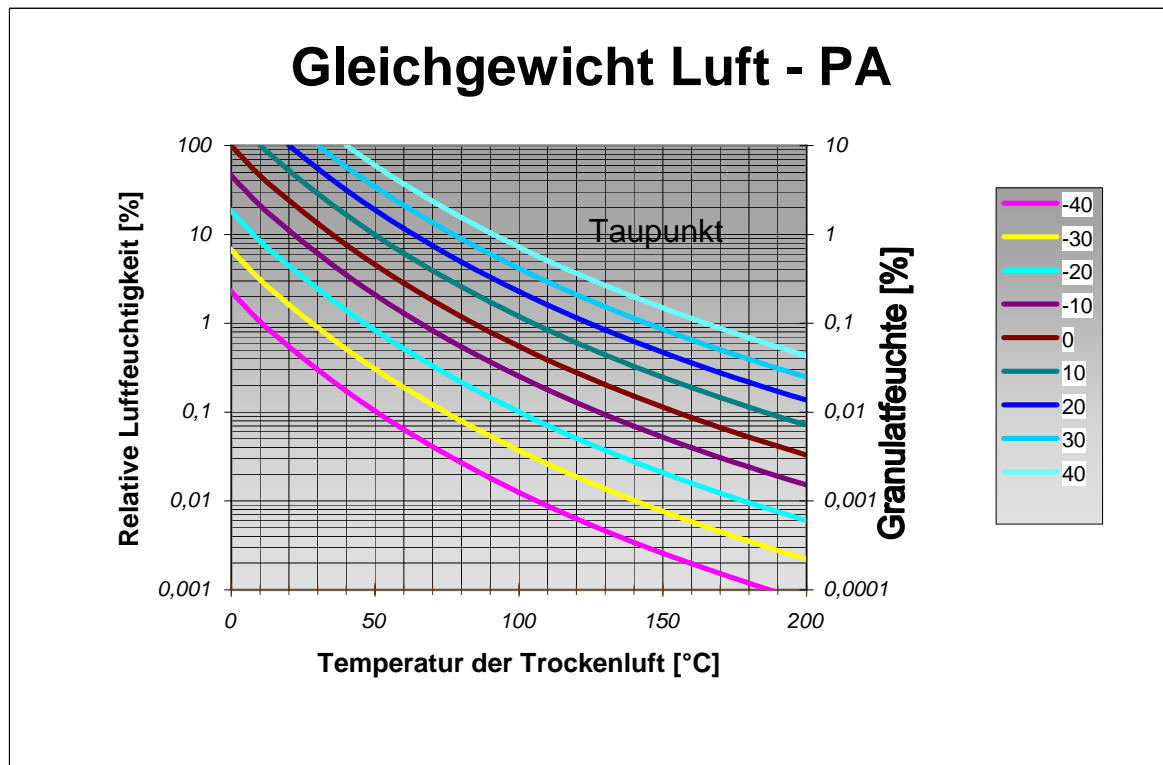
Der Zusammenhang zwischen Umgebungsfeuchtigkeit und Granulatfeuchte ist für die unterschiedlichsten Kunststoffe nicht einfach darstellbar. Als Gedankenmodell kann man sich die Granulatfeuchte als Hohlräume im Produkt vorstellen, in denen die Feuchtigkeit gleichmäßig verteilt ist. In der BASF wurde dieses Modell Anfang 1980 entwickelt und veröffentlicht, es beschreibt einen gedachten Zusammenhang zwischen Sättigungsfeuchtigkeit der Luft und Sättigungsfeuchtigkeit des Granulats. Aus dieser stark vereinfachten Darstellung kann man jedoch sehr schön die physikalischen Zusammenhänge bei der Trocknung mit Luft von Temperatur und Feuchte erkennen.

Wenn man nun vom Schnittpunkt der Trocknungstemperaturen und den Taupunkt-Kurven nach rechts verfolgend die Feuchte im Granulat in Prozent abliest, kann man leicht sehr unterschiedliche Werte feststellen, die sich bei gleicher Trocknungstemperatur, aber unterschiedlichen Taupunkten ergeben.

Beispiel:

Bei der Trocknung von Polyamid, Trocknungstemperatur von 80 °C und einem Taupunkt von +10 °C ergibt sich ein Gleichgewichtszustand von etwa 0,25 %. Bei einem Taupunkt von -30 °C dagegen ergäbe sich ein Gleichgewichtszustand von 0,008 %. Obwohl die Abbildung keine Schlüsse auf die Trocknungsgeschwindigkeit zulässt – die gedachten Sättigungswerte ergäben sich bei unendlich langer Lagerung zu den jeweiligen Bedingungen -, wird durch diese große Differenz sichtbar, dass bei einer Trocknung mit getrockneter Luft von -30 °C Taupunkt erheblich schneller und niedriger getrocknet werden kann als mit ungetrockneter Luft; bzw. lassen sich mit ungetrockneter Luft Restfeuchtigkeiten unterhalb von 0,1 % nach diesem Material- und Denkmodell nicht erreichen.

Abbildung 3

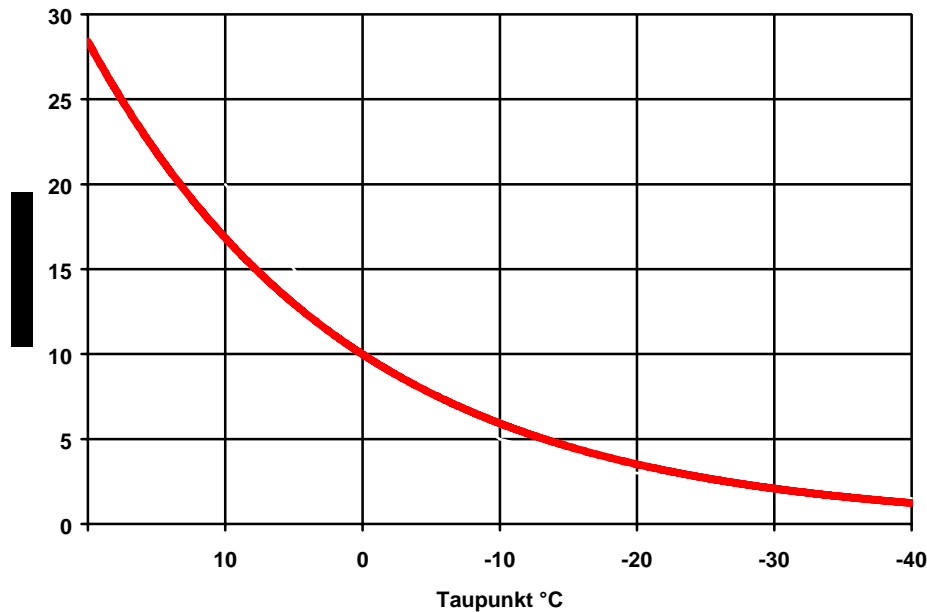


Bei Trocknungstemperaturen von 120 °C vermindert sich die Restfeuchte im Granulat jedoch etwas nach unten. Es besteht auch hier ein großer Abstand zwischen den erreichbaren Werten bei verschiedenen Taupunkten. Für die Trocknung bei 120 °C ergibt sich dennoch eine Geschwindigkeitserhöhung bei Verwendung von getrockneter Luft. Die praktischen Erfahrungen haben gezeigt, dass man mit ungetrockneter Luft bei 120 °C das Polycarbonat-Granulat in 4 Stunden auf 0,015 % trocknen kann, während man mit getrockneter Luft (Taupunkt von -30 °C) dieselbe Leistung in 1 ½ Stunden schafft.

Die **Abbildung 4** veranschaulicht, wie die Trocknungszeit für z.B. PMMA von 0,3 auf 0,1 % H₂O bei einer Lufttemperatur von 80°C durch einen besseren Taupunkt vermindert wird. Während mit Frischluft 10 bis 20 Stunden benötigt werden, erreicht man dasselbe Ergebnis mit trockener Luft von -30°C Taupunkt bereits in zwei Stunden.

Abbildung 4

Trocknung von Plexiglas®



LANCO-Trockner entziehen der Trocknungsluft so viel Wasser, dass sie normalerweise einen Taupunkt von mindestens -30 °C besitzt.

Wichtig ist, dass die Trocknungsluft nicht durch hinzukommende Frischluft befeuchtet wird, sondern beim Durchströmen des Granulatbehälters und des Trocknungsgerätes in einem geschlossenen System, d.h. in einem geschlossenen Kreislauf geführt wird.

LANCO-Trockner enthalten mehrere Kammern, die mit einem Trockenmittel (auf Zeolithbasis) gefüllt sind, das selektiv Wassermoleküle aus dem Luftstrom entfernt. Die Trocknungsluft durchströmt diese Kammern und gibt dort den größten Teil des mitgeführten Wassers an das Trockenmittel ab. In einem zeitlich festgelegten Turnus oder nach Wasseraufkommen geregelt, verlässt jede Trockenmittelkammer automatisch den Trocknerkreislauf und gelangt in einen Regenerationsluftstrom. Dieser ca. 220 °C heiße Luftstrom erhitzt das Trockenmittel, das bei erhöhter Temperatur nicht mehr in der Lage ist, das Wasser festzuhalten. Der heiße Luftstrom transportiert das Wasser nach außen.

Die Trockenmittelkammern sind im **LANCO**-Trockner zu einer Dreier-Batterie zusammengefasst, in der jede Kammer separat und zeitlich unabhängig von den anderen regeneriert werden kann. Die Regenerationsfrequenz ist in der Regel direkt abhängig von der zu trocknenden Granulatmenge und der jeweiligen Granulatfeuchte.

Eine frisch regenerierte Trockenmittelkammer wird durch diese Anordnung immer zu einer oder zwei im Trocknungsprozess befindlichen Kammer(n) dazugeschaltet. Hierdurch müssen diese Einheiten nicht so stark abgekühlt werden wie es bei Zwei-Kammer-Trocknern unumgänglich ist. Verfahrenstechnisch führt diese Betriebsweise zu konstanten Taupunkten.

Gleichzeitig führt dies zu einem günstigen Energieverbrauch, weil z.B. die zur Regeneration in die Trockenkammer geführte Wärme anschließend mit zur Erwärmung nutzbar gemacht wird.

Die Konstruktion der **LANCO**-Trockner in unterschiedlich großen Modellen hängt von der zu trocknenden stündlichen Luftmenge ab. Aus der maximalen Luftmenge kann man einen maximalen Wassertransport errechnen. Nach diesen Wassermengen ist wiederum die Menge des Trockenmittels, das in den Trockenkammern enthalten sein muss, bestimmt worden.

Bis zum heutigen Zeitpunkt werden als Trockenmittel Molekularsiebe verwendet. Es handelt sich um kleine Kügelchen von 2 bis 3 mm Durchmesser aus einer Siliziumverbindung, die porös sind und dadurch eine sehr große Oberfläche zur Wasseraufnahme bilden. Diese Molekularsiebe bleiben im Gegensatz zu Silikagel jahrelang erhalten. Die Trockenmittelkammern brauchen also nicht nachgefüllt zu werden. Damit sie nicht verunreinigt werden, befinden sich Reinigungsfilter im Luftstrom.

Die Wasseraufnahmefähigkeit der Molekularsiebe ist abhängig von ihrer Temperatur und von der Feuchte der zu trocknenden Luft. Je niedriger die Rücklufttemperatur und die Temperatur der Molekularsiebe ist, um so höher ist die Wasseradsorption der Molekularsiebe. Je größer die Wasseradsorption ist, um so besser wird der Taupunkt der Trocknungsluft.

Weiter oben wurde ausgeführt, dass der Trocknungsvorgang um so schneller abläuft, je niedriger der Taupunkt ist. Nach der Trocknungsgeschwindigkeit richtet sich die Verweilzeit des Materials im Trockenluftstrom bzw. wird hiernach die Größe der Trocknungsbehälter ausgelegt.

LANCO-Trocknungsanlagen bestehen immer aus dem eigentlichen Trockner und einem oder mehreren Trocknungstrichtern. Das zu trocknende Granulat durchläuft den Trocknungstrichter kontinuierlich, indem die unten von der Verarbeitungsmaschine abgenommene Granulatmenge ständig von oben durch ein automatisches Fördergerät ersetzt wird. Dadurch besitzt die oberste Granulatschicht im Trocknungstrichter die normale Lagertemperatur, wodurch auch die Trocknungsluft, die oben am Trocknungstrichter abgesaugt wird und das gesamte Granulat durchströmt hat, die Temperatur der obersten Schicht annimmt. Die oberste Granulatschicht sorgt also für eine Kühlung der Trocknungsluft. Je kühler diese Rückluft wieder in den Trockner eintritt, umso stärker kühlt sie das Trockenmittel, das wiederum mehr Wasser aufnehmen kann, je kühler es ist.

Normalerweise ist im Kunststoffgranulat wesentlich weniger Wasser enthalten als in der umgebenden Atmosphäre. Deshalb wird nie Außenluft zum Trocknen herangezogen, weil dadurch die Wasserkapazität des Trockenmittels überschritten werden könnte. Während der maximale Wassergehalt im Granulat bekannt ist, schwankt der Wassergehalt der Atmosphäre bekanntlich gemäß den Witterungsbedingungen.

Die Trockenmittelmenge in den **LANCO**-Trocknern ist nach der höchst möglichen Wassermenge, die aus dem Granulat austreten kann, so bestimmt worden, dass bei der größten Wasserbelastung stets ein Taupunkt von -30 °C gewahrt bleibt.

Zusammenfassend sei gesagt, dass eine Trocknung bei einer bestimmten Temperatur erst bei einem verhältnismäßig niedrigen Taupunkt beginnen kann. Je niedriger der Taupunkt ist, um so schneller läuft der Trocknungsvorgang ab. Nach der Trocknungsgeschwindigkeit richtet sich die Verweilzeit des Materials im Trockenluftstrom bzw. wird hiernach die Größe der Trocknungsbehälter ausgelegt. Zur Trocknung mancher Materialien wird ein besonders hohes Wasserdampfdruckgefälle benötigt. Wenn man bei der Trocknung dieser Materialien nur verhältnismäßig niedrige Temperaturen verwenden darf, muss der Taupunkt außerordentlich niedrig sein und die Verweilzeit verlängert werden. Die Kombinationsmöglichkeiten von **LANCO**-Trocknern und Trocknungstrichtern beschreiben nahezu alle in der Kunststoffverarbeitung bekannten Aufgabenstellungen.

***Wer in der Kunststoffindustrie
aufhört zu trocknen,
um Geld zu sparen,
kann ebenso seine Uhr anhalten,
um Zeit zu sparen.***

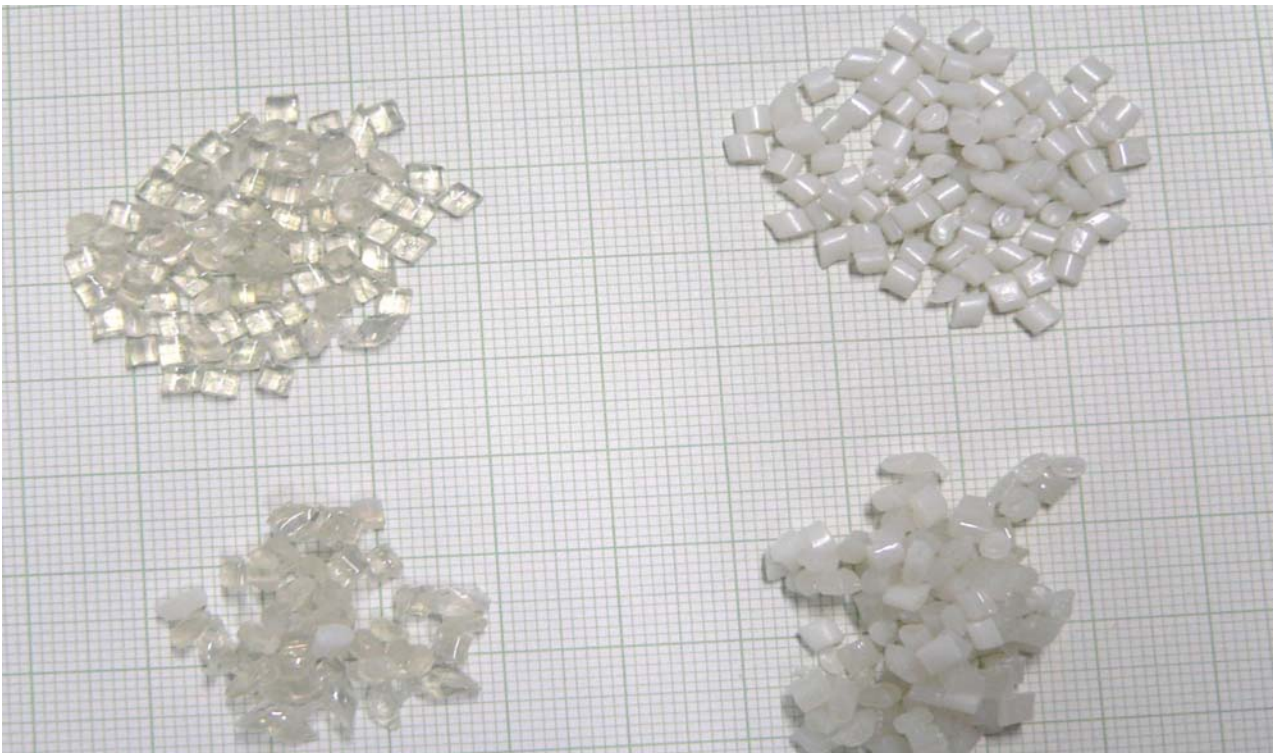
Frei nach Henry Ford

LANCO-Kristallisation

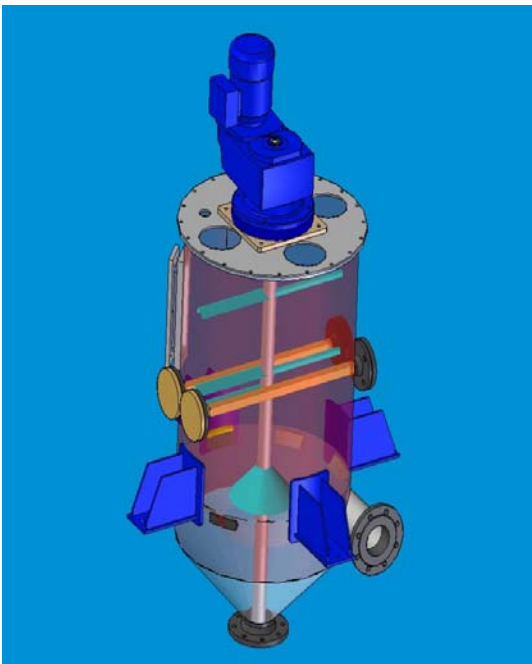
Prinzipielle Prozessbeschreibung

Kristallisatoren werden in der kunststoffverarbeitenden Industrie in der Regel dort eingesetzt, wo Kunststoff-Schüttgüter (Granulate oder Mahlgut) nach einer Plastifizierung - bevorzugt durch eine schnelle Abkühlung - in einem amorphen Zustand vorliegen und der Übergang in eine teilkristalline Struktur in der Feststoffphase erfolgt. Dieser wiederum ist mit einem Glasübergang, das heißt einem temporären Erweichen verbunden. Die häufigsten Anwendungen für eine solche Kristallisation findet man bei Polyethylenterephthalat und bei Polylactid - biologisch abbaubaren Kunststoffen auf der Basis von Milchsäure.

Bei dem Kristallisationsprozess handelt es sich um einen exothermen Vorgang, wobei die entstehende Wärme nicht ausreicht, um eine prozessrelevante Größe darzustellen. Diese latente Wärme kann jedoch die Klebphase deutlich beeinflussen. Die Kristallisationsübergänge beim PET liegen in der Regel zwischen 72 und 110 °C, womit im eigentlichen Sinne der Glasübergang gemeint ist.



Höhere Kristallisationsgrade werden in der Regel bei Trocknungstemperaturen von 160 bis 180 °C erreicht, hierbei findet jedoch keine erkennbare Veränderung der Materialeigenschaften statt.



Der Kristallisationsprozess ist zeitlich kurz anzusehen und in wenigen Minuten abgeschlossen. Durch die jeweilige Rezeptur der Kunststoffe sind unterschiedlich stark ausgeprägte Klebphasen erkennbar, z. B. werden Faserrezepturen bedingt durch ihren Titandioxidgehalt nicht so stark verkleben wie Folienqualitäten. Durch eine mechanische Orientierung, axiales beziehungsweise bi-axiales Strecken, können in der amorphen Phase mechanische Orientierungen erfolgen, welche bewirken, dass beim Erwärmen kein ausgeprägter Kristallisationsvorgang mehr erkennbar ist.

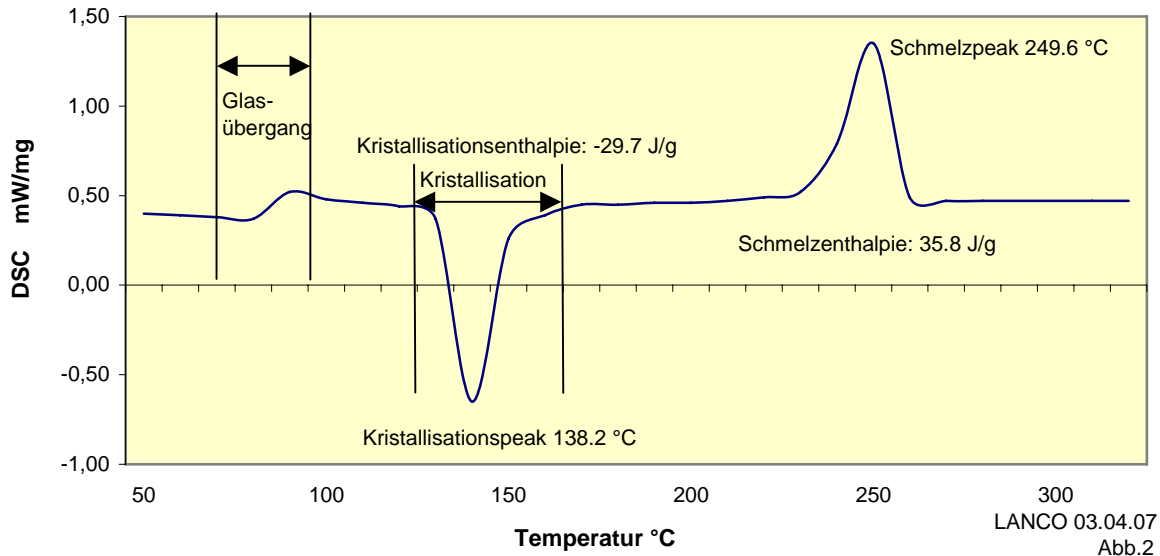
LANCO – Kristallisator

Verfahrensbeschreibung

Kontinuierliche Kristallisation in Schüttgutbehälter mittels Rührwerk und konvektivem Wärmeübergang

In diesem Prozess wird die Energie zum Aufheizen auf Kristallisationstemperatur durch einen Gasstrom in die Kunststoffschüttung gebracht. Bevorzugt wird Luft als Trägergas eingesetzt, doch werden auch Anlagen mit „Inerter-Atmosphäre“ - meist unter Stickstoff – bei der Herstellung von hochmolekularen Flaschenqualitäten betrieben. Diese Anlagen werden zumeist im thermischen Gleichgewicht gefahren, das heißt das Wärmeträgergas (die Luft) strömt mit der Temperatur in den Kristallisator ein, auf die das Granulat aufgeheizt werden soll.

Polyethylenterphthalat PET
erste Aufheizung unter Stickstoff



Ziel ist es, eine Kunststoffmasse möglichst schnell auf die Glasübergangstemperatur aufzuheizen und während der Erweichungsphase durch Bewegung (Rühren, Fluidisieren) die Masse am Aklomieren zu hindern. Physikalische Auslegungsgrundlage ist eine Energiebilanz der Granulat- und Gasströme unter Berücksichtigung der Verdampfungsenthalpie und der Prozessverluste. Um energetisch und verfahrenstechnisch optimierte Prozesse zu definieren ist man in der Regel bestrebt mit möglichst niedriger Abgabtemperatur zu arbeiten, um den spezifischen Wärmeeintrag möglichst groß zu halten. Des weiteren werden dadurch auch die Verluste deutlich reduziert. Verfahrenstechnisch kritische Situationen ergeben sich häufig während dem Anfahren von Systemen mit ausschließlich amorphem Anteil. Hierbei muss versucht werden, dauerhafte Verklebungen weitgehend zu vermeiden.

Dadurch ergeben sich für den Betrieb einer klassischen Kristallisationsanlage mit ausschließlich konvektiven Wärmeübergängen folgende zu definierende Betriebs-situationen:

- Anfahren einer leeren Kristallisationsanlage
- Kontinuierlicher Betrieb
- Batch- bzw. quasikontinuierlicher Betrieb
- Abfahr- bzw. Stopp-Betrieb
- Entleeren eines Kristallisators

Diese Verfahrensschritte müssen vom Bediener entweder manuell eingegeben und überwacht werden, oder in einer Mikro-Prozessorsteuerung softwaretechnisch abgebildet sein.



... sicher, schonend, energie- und prozessoptimiert kristallisieren mit LANCO[®]

Taupunkte von Luft

Luft Temp.	Wassergehalt der Luft		Luft Temp.	Wassergehalt der Luft		Gas Temp.	Wassergehalt der Luft	
	[g/Nm ³]	[g/m ³]		[g/Nm ³]	[g/m ³]		[g/Nm ³]	[g/m ³]
-60	8,568E-03	1,098E-02	-20	8,188E-01	8,835E-01	20	1,858E+01	1,731E+01
-59	9,808E-03	1,251E-02	-19	9,005E-01	9,678E-01	21	1,976E+01	1,835E+01
-58	1,121E-02	1,423E-02	-18	9,901E-01	1,060E+00	22	2,101E+01	1,944E+01
-57	1,279E-02	1,616E-02	-17	1,088E+00	1,160E+00	23	2,232E+01	2,059E+01
-56	1,458E-02	1,834E-02	-16	1,195E+00	1,269E+00	24	2,372E+01	2,180E+01
-55	1,660E-02	2,078E-02	-15	1,292E+00	1,367E+00	25	2,518E+01	2,307E+01
-54	1,888E-02	2,353E-02	-14	1,437E+00	1,515E+00	26	2,672E+01	2,440E+01
-53	2,144E-02	2,660E-02	-13	1,574E+00	1,653E+00	27	2,834E+01	2,579E+01
-52	2,433E-02	3,005E-02	-12	1,724E+00	1,803E+00	28	3,005E+01	2,726E+01
-51	2,757E-02	3,390E-02	-11	1,885E+00	1,964E+00	29	3,185E+01	2,879E+01
-50	3,122E-02	3,821E-02	-10	2,061E+00	2,139E+00	30	3,374E+01	3,040E+01
-49	3,529E-02	4,301E-02	-9	2,251E+00	2,328E+00	31	3,572E+01	3,208E+01
-48	3,987E-02	4,837E-02	-8	2,458E+00	2,532E+00	32	3,782E+01	3,385E+01
-47	4,498E-02	5,433E-02	-7	2,681E+00	2,752E+00	33	4,001E+01	3,570E+01
-46	5,071E-02	6,098E-02	-6	2,924E+00	2,990E+00	34	4,231E+01	3,763E+01
-45	5,710E-02	6,836E-02	-5	3,187E+00	3,246E+00	35	4,473E+01	3,965E+01
-44	6,423E-02	7,656E-02	-4	3,469E+00	3,521E+00	36	4,726E+01	4,176E+01
-43	7,217E-02	8,565E-02	-3	3,775E+00	3,817E+00	37	4,993E+01	4,397E+01
-42	8,099E-02	9,570E-02	-2	4,106E+00	4,136E+00	38	5,272E+01	4,628E+01
-41	9,085E-02	1,069E-01	-1	4,463E+00	4,479E+00	39	5,558E+01	4,864E+01
-40	1,017E-01	1,192E-01	0	4,87E+00	4,487E+00	40	5,871E+01	5,121E+01
-39	1,192E-01	1,390E-01	1	5,215E+00	5,196E+00	41	6,191E+01	5,383E+01
-38	1,274E-01	1,480E-01	2	5,604E+00	5,563E+00	42	6,527E+01	5,657E+01
-37	1,423E-01	1,646E-01	3	6,017E+00	5,952E+00	43	6,879E+01	5,943E+01
-36	1,580E-01	1,820E-01	4	6,457E+00	6,364E+00	44	7,246E+01	6,241E+01
-35	1,772E-01	2,032E-01	5	6,927E+00	6,802E+00	45	7,631E+01	6,552E+01
-34	1,973E-01	2,254E-01	6	7,425E+00	7,265E+00	46	8,033E+01	6,875E+01
-33	2,193E-01	2,494E-01	7	7,955E+00	7,756E+00	47	8,453E+01	7,212E+01
-32	2,443E-01	2,767E-01	8	8,517E+00	8,275E+00	48	8,892E+01	7,563E+01
-31	2,714E-01	3,061E-01	9	9,115E+00	8,824E+00	49	9,350E+01	7,928E+01
-30	3,013E-01	3,385E-01	10	9,749E+00	9,405E+00	50	9,829E+01	8,308E+01
-29	3,342E-01	3,739E-01	11	1,042E+01	1,002E+01	51	1,033E+02	8,703E+01
-28	3,704E-01	4,127E-01	12	1,114E+01	1,067E+01	52	1,085E+02	9,114E+01
-27	4,101E-01	4,551E-01	13	1,189E+01	1,135E+01	53	1,139E+02	9,541E+01
-26	4,538E-01	5,015E-01	14	1,270E+01	1,208E+01	54	1,196E+02	9,985E+01
-25	5,016E-01	5,521E-01	15	1,355E+01	1,284E+01	55	1,255E+02	1,045E+02
-24	5,541E-01	6,075E-01	16	1,444E+01	1,364E+01	56	1,317E+02	1,093E+02
-23	6,116E-01	6,678E-01	17	1,539E+01	1,449E+01	57	1,380E+02	1,142E+02
-22	6,745E-01	7,336E-01	18	1,639E+01	1,538E+01	58	1,448E+02	1,194E+02