(19) **RU** (11) **2 155 709** (13) **C2**

(51) МПК[7] **C 01 D 3/02, C 01 B 33/10**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 98110760/12, 01.06.1998

(24) Дата начала действия патента: 01.06.1998

(46) Дата публикации: 10.09.2000

(56) Ссылки: SU 472900 A, 05.06.1975. SU 899465 A, 23.01.1982. RU 2024429 C1, 15.12.1994. RU 2042626 C1, 27.08.1995. FR 2303762 A, 12.11.1976. DE 1667748 B2, 22.09.1977. GB 1288023 A, 06.09.1972. US 4057614 A, 08.11.1977. DE 2443954 B2, 15.09.1977. ПОЗИН М.Е. Технология минеральных солей. - М: Госхимиздат, 1961, с. 731-734.ЗАЙЦЕВ В.А. и др. Производство фтористых соединений при переработке фосфатного сырья. - М.: Химия, 1982, с.179-181.

(98) Адрес для переписки:
636070, Томская обл., г. Северск, Сибирский химический комбинат, НИКИ

(71) Заявитель:
Сибирский химический комбинат

(72) Изобретатель: **Ольшанский В.А.**

(73) Патентообладатель:
Сибирский химический комбинат

(54) СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ФТОРА ИЗ ФТОРИДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

(57)

Изобретение предназначено для получения неорганических фторидов. Способ заключается в том, что раствор фтористоводородной кислоты обрабатывают метасиликатом в мольном отношении метасиликата натрия к фтористоводородной кислоте, равном (1-1,2):6. При использовании смеси раствора фтористоводородной кислоты с кремнефтористоводородной кислотой в раствор вводят фторид натрия в мольном отношении к кремнефтористоводородной кислоте, равном 2:1, а затем метасиликат натрия и перемешивают в течение 2-6 ч при температуре 25-60°С. Изобретение позволяет извлечь фтор из фторидсодержащих соединений в виде высококачественной легкофильтрующей соли Na_2SiF_6. 1 з.п.ф-лы, 4 табл.

RU 2155709 C2

RU 2155709 C2

(19) **RU** (11) **2 155 709** (13) **C2**

(51) Int. Cl.[7] **C 01 D 3/02, C 01 B 33/10**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: 98110760/12, 01.06.1998

(24) Effective date for property rights: 01.06.1998

(46) Date of publication: 10.09.2000

(98) Mail address:
636070, Tomskaja obl., g. Seversk, Sibirskij khimicheskij kombinat, NIKI

(71) Applicant:
Sibirskij khimicheskij kombinat

(72) Inventor: Ol'shanskij V.A.

(73) Proprietor:
Sibirskij khimicheskij kombinat

(54) METHOD OF RECOVERING FLUORINE FROM FLUORINE-CONTAINING COMPOUNDS

(57) Abstract:

FIELD: industrial inorganic synthesis. SUBSTANCE: hydrofluoric acid solution is treated with metasilicate at molar ratio to hydrofluoric acid (1- 1.2): 6. When mixture of hydrofluoric acid with fluorosilicic acid is used, sodium fluoride is first added to solution at molar ratio to fluorosilicic acid 2: 1 and then sodium metasilicate is added, after which solution is stirred for 2 to 6 h at 25 to 60 C. EFFECT: increased recovery of fluorine in the form of high-quality easy-to-filtrate salt Na_2SiF_6. 2 cl, 4 tbl

RU 2155709 C2

RU 2155709 C2

Изобретение относится к технологии получения неорганических фторидов из кремнийфторидсодержащих газов и может найти применение в производстве фтористоводородной кислоты, фосфорных удобрений или в алюминиевой промышленности на стадии утилизации отходящих газов, имеющих в своем составе HF, SiF_4 либо их смесь, при водной абсорбции которых образуется раствор HF, H_2SiF_6 либо их смесь.

Для решения проблемы извлечения фтора из фторидсодержащих и кремнийфторидсодержащих кислых растворов наиболее универсальным, материалоемким продуктом является Na_2SiF_6, у которого растворимость по F^- в 4 раза ниже, чем у NaF при мольном соотношении Na:F = 1:3 в отличие от NaF, у которого мольное соотношение 1:1.

Однако при наличии смеси достаточно концентрированных кислот H_2SiF_6 и HF традиционным способом нейтрализации гидроокисью натрия либо содой нельзя выделить из раствора фтор и получить высококачественный продукт Na_2SiF_6 в одну стадию из-за образования смеси солей Na_2SiF_6 и NaF [1, с. 731-732] по реакциям

$$H_2SiF_6+2NaOH \rightarrow \downarrow Na_2SiF_6+H_2O \quad (1)$$

$$HF+NaOH \rightarrow NaF+H_2O \quad (2)$$

и остаточного содержания NaF в маточном растворе до 48 г/л ввиду высокой его растворимости.

Избежать получения смеси солей можно либо при строгом выдерживании реагентов по реакции (1), в результате чего HF останется в маточном растворе, либо при содержании HF в смеси кислот HF и H_2SiF_6 не выше 1 М, в результате чего NaF в пределах его растворимости также останется в маточном растворе, либо при проведении реакции, известной из источников [1, с. 732]; [2, с. 179]:

$$\text{смесь } (HF+H_2SiF_6)+2NaF \rightarrow \downarrow Na_2SiF_6+(2HF+HF) \quad (3),$$

но в этом случае возникает сложная технологическая проблема фильтрации соли Na_2SiF_6 из маточного раствора плавиковой кислоты, а также проблема дальнейшей переработки маточных растворов низкоконцентрированной плавиковой кислоты.

Известен способ извлечения фтора из растворов [3, прототип] взаимодействием фтористого водорода с раствором метасиликата натрия по реакции

$$Na_2SiO_3+2HF = 2NaF+\downarrow SiO_2 \cdot H_2O \quad (4)$$

Недостатком данного способа является возможность выделения фтора только из разбавленных фторидных растворов, т.к. при достижении концентрации NaF в растворе более 48 г/л последний соосаждается совместно с выделяющейся в осадок двуокисью кремния.

Для извлечения соли NaF из полученного разбавленного раствора NaF на второй стадии процесса требуется значительный избыток Na_2SiO_3 в качестве высаливателя NaF. Степень извлечения NaF из растворов не превышает 66,6%.

Кроме того, этот способ неприемлем для использования его при переработке HF, содержащего примесь H_2SiF_6, т.к. при взаимодействии H_2SiF_6 и Na_2SiO_3 выпадает низкокачественная смесь:

$$H_2SiF_6+Na_2SiO_3 \rightarrow \downarrow Na_2SiF_6+\downarrow SiO_2 \cdot H_2O \quad (5)$$

$$H_2SiF_6+3Na_2SiO_3 \rightarrow \downarrow 6NaF+\downarrow 4SiO_2+H_2O \quad (6)$$

Задачей, решаемой изобретением, является извлечение в одну стадию фтора из фторидсодержащих растворов в виде высококачественной легкофильтрующейся соли Na_2SiF_6.

Решение поставленной задачи достигается тем, что в способе извлечения фтора из фторидсодержащих соединений путем обработки их метасиликатом натрия в качестве фторидсодержащих соединений используют раствор фтористоводородной кислоты и обработку ведут при мольном отношении метасиликата натрия к фтористоводородной кислоте, равном (1-1,2):6.

Пример 1.

При использовании в качестве фторидсодержащих соединений смеси раствора фтористоводородной кислоты с кремнефтористоводородной кислотой в раствор вводят фторид натрия в мольном отношении к кремнефтористоводородной кислоте, равном 2: 1, а затем метасиликат натрия и перемешивают в течение 2-6 часов при температуре 25-60°С.

Приливание метасиликата натрия к раствору фтористоводородной кислоты в количестве от стехиометрически необходимого до 20% избытка от мольного соотношения, соответствующего стехиометрическим коэффициентам 1:6 этих соединений в уравнении реакции, описывающей данный процесс:

$$6HF+Na_2SiO_3 \rightarrow \downarrow Na_2SiF_6+3H_2O \quad (7)$$

т. е. в мольном отношении Na_2SiO_3:HF = (1-1,2):6, обеспечивает нейтрализацию кислотного раствора до 4,5-6,9 pH, при котором в одну стадию достигается наиболее полное выделение фтора из раствора в виде соли Na_2SiF_6 практически при нейтральной среде маточного раствора, что значительно упрощает стадию фильтрации осадка Na_2SiF_6.

В то же время при обратной последовательности обработки одного реагента другим (как в прототипе) процесс взаимодействия метасиликата натрия с фтористоводородной кислотой при таком же мольном соотношении Na_2SiO_3:HF сопровождается сначала разложением Na_2SiO_3 на NaF и SiO_2 по реакции (4), а затем, при достижении соотношения 1:6, получением смеси осадков SiO_2 и Na_2SiF_6.

При наличии фтористоводородной кислоты в смеси с кремнефтористоводородной кислотой кремнефторид натрия и фтористоводородную кислоту получают добавлением фторида натрия к кремнефтористоводородной кислоте в мольном отношении 2:1 в соответствии с

RU 2155709 C2

RU 2155709 C2

реакцией (3):

$$H_2SiF_6 + 2NaF \longrightarrow \downarrow Na_2SiF_6 + 2HF$$

При этом фтористоводородная кислота, имеющаяся в смеси кислот, и фтористоводородная кислота, образовавшаяся в результате протекания реакции (3), остаются в маточном растворе. К полученной по реакции (3) пульпе добавляют, исходя из суммарного количества HF, раствор метасиликата натрия в количестве от стехиометрически необходимого при их мольном соотношении 1:6, соответствующем стехиометрическим коэффициентам этих соединений в уравнении реакции (7) до 20% избытка, т.е. в мольном отношении Na_2SiO_3:HF = (1-1,2):6.

В случае практически одновременного введения в раствор смеси кислот H_2SiF_6 и HF расчетного количества реагентов NaF и Na_2SiO_3 протекает в одну стадию суммарная реакция, включающая в себя одновременное протекание реакций (3) и (7):

$$H_2SiF_6 + 4HF + 2NaF + Na_2SiO_3 \longrightarrow \downarrow 2Na_2SiF_6 + 3H_2O \quad (8),$$

или в общем виде для всех возможных соотношений участвующих в реакции реагентов

$$H_2SiF_6 + 2\cdot(3n-1)\cdot HF + 2NaF + nNa_2SiO_3 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow \downarrow (n+1)\cdot Na_2SiF_6 + 3n\cdot H_2O$$

К заданному объему HF добавили при непрерывном перемешивании расчетный объем раствора Na_2SiO_3, избыток которого варьировали до 25% по отношению к стехиометрически необходимому по реакции (7).

Результаты опытов приведены в табл. 1.

Из результатов табл. 1 видно, что при расходе Na_2SiO_3 от стехиометрического до 20% избытка по отношению к мольному соотношению Na_2SiO_3:HF = 1:6 образуется высококачественный, с низким содержанием влаги, очень хорошо фильтрующийся Na_2SiF_6, тогда как при 25% избытке Na_2SiO_3 все свойства осадка резко ухудшаются, в том числе и фильтруемость, которая ухудшилась в 923 раза.

Анализ маточных растворов показывает, что наиболее эффективное извлечение F-иона из раствора HF достигается при введении 10-20% избытка Na_2SiO_3.

Пример 2.

Пример 2 приведен с целью оптимизации времени перемешивания при протекании только реакции (3) без нагрева.

К раствору смеси кислот HF и H_2SiF_6 с содержанием фтора 128,25 г/л, Si 40,5 г/л добавляли стехиометрическое количество NaF в соответствии с реакцией (3). В каждом очередном опыте время перемешивания увеличивали. Результаты опытов приведены в табл. 2.

Из результатов в табл. 2 видно, что достаточно хороший результат по содержанию Na_2SiF_6 в полученном осадке и по остаточному содержанию кремния в маточном растворе фтористого водорода достигнут после 6 часов перемешивания пульпы без нагревания.

Пример 3.

Пример 3 приведен с целью оптимизации времени перемешивания раствора при протекании только реакции (3) с нагревом.

В данной серии опытов условия примера 2 сохранены, за исключением нагрева раствора до 60°С. Результаты приведены в табл. 3.

Из результатов табл. 3 видно, что благодаря повышению температуры смеси кислот до 60°С в течение 2 часов перемешивания достигнуты высокая степень образования Na_2SiF_6 и минимальное количество Si в маточном растворе фтористоводородной кислоты.

Пример 4 приведен с целью оптимизации процесса получения Na_2SiF_6 из смеси кислот HF и H_2SiF_6 при двустадийном и одностадийном проведении реакций (3) и (7). Извлечение фтора из раствора в первых пяти опытах, приведенных в табл. 4, осуществляли в две стадии, для чего в нагретую до 60 °С смесь кислот добавляли стехиометрическое количество NaF по отношению к имеющейся в растворе H_2SiF_6 в соответствии с реакцией (3):

$H_2SiF_6 + 2NaF = Na_2SiO_3 + 2HF$

и перемешивали при данной температуре в течение 2 часов (оптимальная температура и время перемешивания определены опытами примеров 2, 3). Через 2 часа нагрев прекращали, анализировали маточный раствор на содержание F-иона и добавляли в пульпу при перемешивании, но без нагрева, расчетное количество Na_2SiO_3 с соответствующим избытком по отношению к стехиометрии по реакции (7)

$6HF + Na_2SiO_3 \rightarrow Na_2SiF_6 + 3H_2O$

После 30 минут перемешивания процесс прекращали, замеряли величину pH при 30 °С, осадок отфильтровали и анализировали состав маточного раствора и осадка.

Для проверки возможности проведения процесса извлечения F-иона из смеси кислот HF и H_2SiF_6 не в две, а в одну стадию, объединяющую протекание реакций (3) и (7) и описываемую суммарным уравнением реакции

$$H_2SiF_6 + 2\cdot(3n-1)\cdot HF + 2NaF + nNa_2SiO_3 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow (n+1)\cdot Na_2SiF_6 + 3n\cdot H_2O$$

в опытах 6 - 8 в нагретую до 60°С смесь кислот добавляли стехиометрическое количество NaF по отношению к имеющейся H_2SiF_6 в растворе и сразу же приливали расчетное количество Na_2SiO_3 по отношению к HF, которая должна образоваться в результате реакции (3), после чего пульпу перемешивали при 60°С 2 часа, затем фильтровали и анализировали состав маточного раствора и полученной соли Na_2SiF_6, а в опытах 9-11 условия проведения были те же, что и в опытах 6-8, за исключением того, что на протяжении всего опыта нагрев не проводился.

Результаты опытов 1-11 из примера 4 приведены в таблице 4.

Из результатов опытов 1-4 табл. 4 видно, что при проведении двустадийного процесса и введении избытка Na_2SiO_3 до 20% получена высококачественная, с низким содержанием влаги, очень хорошо фильтруемая соль

RU 2155709 C2

RU 2155709 C2

Na_2SiF_6, а уже в опыте 5 при введении 25% избытка Na_2SiO_3 от стехиометрии по реакции (7) получена недостаточного качества, с высоким содержанием влаги, очень плохо фильтруемая соль Na_2SiF_6 (в 60 раз хуже, чем в опытах 1-4).

Из результатов опытов 6-7, проведенных в одну стадию по реакции

$$H_2SiF_6+2\cdot(3n-1)\cdot HF+2NaF+nNa_2SiO_3 \rightarrow$$
$$\rightarrow (n+1)\cdot Na_2SiF_6+3n\cdot H_2O$$

при одновременном введении NaF и Na_2SiO_3 в нагретую до 60°С смесь кислот HF и H_2SiF_6, видно, что в опыте 6 при введении 10% избытка Na_2SiO_3 получена самая высококачественная, легкофильтруемая, с низким содержанием влаги, соль Na_2SiF_6 при самом низком остаточном содержании Si в маточном растворе, тогда как в опыте 8 при 25% избытка Na_2SiO_3 получена очень плохо фильтруемая (в 76 раз худе предыдущего опыта), с высоким содержанием влаги, недостаточно качественная соль Na_2SiF_6.

Из результатов опытов 9-11 видно, что при проведении одностадийного процесса при 25 °С (без нагрева раствора) и перемешивании в течение 6 часов получена хорошо фильтруемая, но с повышенным содержанием влаги и менее качественная соль Na_2SiF_6, хотя и соответствующая 1 сорту по ГОСТ 87-77 на натрий кремнефтористый технический.

Приведенные примеры подтверждают достижение поставленной цели - получения в одну стадию высококачественной легкофильтруемой соли Na_2SiF_6 как при обработке HF раствором Na_2SiO_3, так и при обработке смеси кислот HF и H_2SiF_6 стехиометрическим количеством фторида натрия в мольном соотношении H_2SiF_6 : NaF = 1:2 и раствором метасиликата натрия при расходе от стехиометрического до 20% избытка от мольного соотношения Na_2SiO_3 : HF = 1:6 при непрерывном перемешивании пульпы в течение 2-6 часов в зависимости от температуры в пределах 25-60°С. Более высокая температура нецелесообразна из-за повышенного испарения HF. Перемешивание менее двух часов не обеспечивает в полной мере достижения поставленной цели.

Количество добавляемого метасиликата натрия при проведении процесса получения Na_2SiF_6 как из HF (пример 1), так и из смеси HF и H_2SiF_6 (пример 4) может контролироваться не только исходя из расчетных данных по результатам анализа компонентов в растворе, но и по конечной величине pH пульпы, которая изменяется в пределах 4,5-6,90 pH в зависимости от конкретных условий проведения опыта, в том числе от температуры раствора, избытка Na_2SiO_6 и является строго определенной величиной для конкретного опыта.

Получаемая высококачественная соль Na_2SiF_6 может быть использована в качестве исходного продукта для получения Na_3AlF_6, NaF и белой сажи (SiO_2), синтетического флюорита, а также в качестве инсектицида, антисептика древесины и т.п.

Литература

1. М.Е. Позин. Технология минеральных солей, М., Госхимиздат, 1961.

2. В. А. Зайцев и др. Производство фтористых соединений при переработке фосфатного сырья, М., Химия, 1982.

3. АС СССР 472900, кл. С 01 D 3/02, 1975 (прототип).

Формула изобретения:

1. Способ извлечения фтора из фторидсодержащих соединений путем обработки их метасиликатом натрия, отличающийся тем, что в качестве фторидсодержащих соединений используют раствор фтористоводородной кислоты и обработку ведут при мольном отношении метасиликата натрия к фтористоводородной кислоте, равном (1 - 1,2) : 6.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что при использовании смеси раствора фтористоводородной кислоты с кремнефтористоводородной кислотой в раствор вводят фторид натрия в мольном отношении к кремнефтористоводородной кислоте, равном 2 : 1, а затем - метасиликат натрия и перемешивают в течение 2 - 6 ч при температуре 25 - 60°С.

RU 2155709 C2

RU 2155709 C2

Таблица I. Получение Na_2SiF_6 при взаимодействии растворов 4 М HF и Na_2SiO_3 с содержанием Si 20,45 г/л при 25°С при перемешивании 30 мин. без нагрева. Объем исходного раствора HF I00 мл. Время приливания раствора Na_2SiO_3 2 минуты.

Избыток добавленного Na_2SiO_3 в % от стехиометрии	pH пульпы при 25°С через 30 мин.	Состав маточного раствора, г/л		Коэффициент фильтрации осадка кФ /см · сек$^{-1}$/	Влажность полученного Na_2SiF_6, %	Степень образования Na_2SiF_6, %
		F^-	Si			
0	4,5	II,4	0,3I5	$5,3 \cdot I0^{-4}$	8,76	99,80
I0	5,4	6,5	0,253	$5,8 \cdot I0^{-4}$	I0,I7	99,72
20	6,9	6,65	0,34	$I,2 \cdot I0^{-3}$	I4,30	99,78
25	6,97	II,4	0,32	Плохо фильтруемый $I,3 \cdot I0^{-6}$	60,2	94,57

RU 2155709 C2

RU 2155709 C2

Таблица 2. Влияние времени перемешивания на степень образования Na_2SiF_6 в смеси кислот HF и H_2SiF_6 при разовом добавлении стехиометрического количества NaF без нагревания раствора при 25°С. Объем исходного раствора 200 мл, масса добавляемого NaF 24.32 г.

Время перемешивания пульпы, час	Состав маточного раствора после опыта, г/л		Коэффициент фильтрации осадка Na_2SiF_6 Кф/см·сек$^{-1}$/	Влажность осадка, %	Содержание Na_2SiF_6 в осадке после сушки при 100°С,%
	F^-	Si			
I	2	3	4	5	6
0,5	II4,0	26,3	-	2,32	64,73
I,0	I09,3	22,0	-	2I,4I	80,60
I,5	99,8	I9,3	-	I8,43	84,00

RU 2155709 C2

RU 2155709 C2

Продолжение табл.2

I	2	3	4	5	6
2,0	90,3	I5,0	-	I3,62	87,4I
3,0	76,0	I4,5	-	II,I4	89,72
4,0	66,5	9,5	-	I2,24	9I,43
5,0	95,0	4,3	-	I5,66	97,20
6,0	98,4	3,6	$3,73 \cdot I0^{-4}$	I7,49	98,80

Таблица 3. Влияние времени перемешивания на степень образования Na_2SiF_6 при температуре смеси кислот HF и H_2SiF_6 60°С.

Время перемешивания пульпы, час	Состав маточного раствора после опыта, г/л		Коэффициент фильтрации осадка Na_2SiF_6 Кф/см·сек$^{-I}$/	Влажность осадка, %	Состав осадка после сушки при I00°С до постоянной массы, Na_2SiF_6, %
	F^-	Si			
I	2	3	4	5	6
0,5	59,38	I6,0	-	22,29	86,47

Продолжение табл.3

I	2	3	4	5	6
I,0	59,38	7,75	$9,I \cdot I0^{-4}$	26,98	95,50
I,5	59,38	4,06	$9,3 \cdot I0^{-4}$	20,9I	96,35
2,0	74,I	0,64	$5,6 \cdot I0^{-4}$	I2,38	I00,0

RU 2155709 C2

RU 2155709 C2

Таблица 4

Получение Na_2SiF_6 из смеси кислот HF и H_2SiF_6 добавлением стехиометрического количества NaF и расчетного количества Na_2SiO_3.

№ опыта	Объем смеси кислот на опыт, мл	Масса добавленного в течение 30 сек NaF, г	Температура пульпы, °С	Время перемешивания пульпы, мин	Содержание F^--иона в пульпе после двух часов перемешивания при 60°С, г/л	Объем добавленного Na_2SiO_3 в течение 2 минут, мл	Избыток добавленного Na_2SiO_3, %от стехиометрии	Время перемешивания пульпы без нагрева на второй стадии, мин	pH пульпы в конце опыта при 30°С	Состав маточного раствора после опыта и отфильтровывания осадка, г/л		Коэффициент фильтрации осадка, $K_ф$ / см·сек$^{-1}$/·10^{-3}	Влажность осадка, %	Степень образования Na_2SiF_6 (содержания), %
										F^-	Si			
I	200	24,3	60	I20	53,68	I29.0	0	30	4,53	7,6	0,46	I.25	I0,I	99,7
2	200	24,3	60	I20	60.33	I59,0	I0	30	6,58	6,3	0,44	0,95	I2,8	99,7
3	200	24,3	60	I20	53,68	I48.3	I5	30	6,64	6,3	0.46	I,04	II.9	99,7
4	200	24,3	60	I20	52.25	I50.8	20	30	6,68	6.5	0,5I	I.09	I3,8	99,4
5	200	24,3	60	I20	53,68	I6I,2	25	30	6,8	6,5	0,49	0,02	34,7	98,9
6	200	24.3	60	I20	53.7	I4I.9	I0	-	5,I	6,3	0,29	I,08	II.3	99,96
7	200	24,3	60	I20	53.7	I54,8	20	-	5,8	6,6	0,42	0,53	I3,2	99,87
8	200	24.3	60	I20	53,7	I6I.2	25	-	6,75	7,4	0,35	0,007	39,4	97,60
9	200	24.3	30	I20	53,7	I4I,9	I0	-	4,5	6,7	0,62	2,06	2I.6	97,92
I0	200	24,3	30	I20	53,7	I54,8	20	-	6,43	4,9	0,39	2,24	25,I	96,I2
II	200	24.3	30	360	53,7	I54,8	20	-	6,32	5,I	0,25	2,28	22,6	98,84