



(19) RU (11) 2 207 392 (13) C1

(51) МПК⁷ C 22 B 34/22, 3/12, 3/44, C 01
G 31/02

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

- (21), (22) Заявка: 2001127026/02, 04.10.2001
(24) Дата начала действия патента: 04.10.2001
(46) Дата публикации: 27.06.2003
(56) Ссылки: Цветная металлургия. - 1995, № 7-8, с.33-37. SU 1678073 A1, 27.08.1996. SU 1071654 A, 07.02.1984. US 3712942, 23.01.1973. JP 57-1489 B2, 11.11.1982. US 3472612, 14.01.1969.
(98) Адрес для переписки:
618400, Пермская обл., г. Березники, ул.
Деменева, 7, кв.3, Ю.П. Кудрявскому

- (71) Заявитель:
ООО Научно-производственная экологическая
фирма "ЭКО-технология"
(72) Изобретатель: Кудрявский Ю.П.,
Казанцев В.П., Трапезников Ю.Ф., Стрелков
В.В., Глухих С.М., Бездоля И.Н.
(73) Патентообладатель:
ООО Научно-производственная экологическая
фирма "ЭКО-технология"

(54) СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ ТЕХНИЧЕСКОГО ПЕНТАОКСИДА ВАНАДИЯ

(57) Реферат:
Изобретение относится к области металлургии и может быть использовано, в частности, на предприятиях черной и цветной металлургии для получения пентаоксида ванадия из технического пентаоксида ванадия, содержащего 50-95% V₂O₅ и примеси оксидов Fe, Cr, Mn, Al, Si, Mg, Cu и др. Способ переработки технического пентаоксида ванадия включает его обработку раствором гидроксида натрия, отделение нерастворимого остатка оксигидратов металлов-примесей от раствора метаванадата натрия (NaVO₃), введение в раствор аммонийсодержащих неорганических соединений, осаждение и кристаллизацию NH₄VO₃, фильтрование суспензии, отделение маточного раствора от осадка NH₄VO₃, промывку осадка, его сушку и прокалку с получением товарного пентаоксида ванадия. Новым в способе является то, что обработку раствором гидроксида натрия ведут с концентрацией 40-120 г/дм³ NaOH,

нерастворимый остаток после отделения от раствора метаванадата натрия обрабатывают при 90-100°C раствором гипохлорита натрия с концентрацией 30-90 г/дм³, взятым в количестве 2-4 дм³ на 1 кг нерастворимого остатка, в течение 3-4 ч при перемешивании, после чего в пульпу вводят натриевую серусодержащую соль, выбранную из ряда Na₂S, NaHS, Na₂SO₃, Na₂S₂O₃, остаток отделяют от раствора, который объединяют с раствором NaVO₃, образующимся на стадии обработки технического пентаоксида ванадия раствором гидроксида натрия. Кроме того, обработку технического пентаоксида ванадия раствором гидроксида натрия ведут при Ж:T=4:8 в течение 0,5-2 ч при 60-90°C. При этом целесообразно натриевую серусодержащую соль вводить в количестве 5-20 г/дм³ в виде раствора с концентрацией 50-150 г/дм³. Способ позволяет повысить степень извлечения ванадия в продукт. 2 з.п.ф-лы.

R
U
2
2
0
7
3
9
2

C
1

? 2 0 7 3 9 2 C 1



(19) RU (11) 2 207 392 (13) C1
(51) Int. Cl. 7 C 22 B 34/22, 3/12, 3/44, C
01 G 31/02

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: 2001127026/02, 04.10.2001

(24) Effective date for property rights: 04.10.2001

(46) Date of publication: 27.06.2003

(98) Mail address:
618400, Permskaja obl., g. Berezniki, ul.
Demeneva, 7, kv.3, Ju.P. Kudrjavskomu

(71) Applicant:
ООО Научно-производственная
экологическая фирма "ЕхКО-технология"

(72) Inventor: Kudrjavskij Ju.P.,
Kazantsev V.P., Trapeznikov Ju.F., Strelkov
V.V., Glukhikh S.M., Bezadolja I.N.

(73) Proprietor:
ООО Научно-производственная
экологическая фирма "ЕхКО-технология"

(54) METHOD OF PROCESSING OF TECHNICAL-GRADE VANADIUM PENTOXIDE

(57) Abstract:

FIELD: metallurgy; applicable, particularly, at works of ferrous and nonferrous metallurgy for production of vanadium pentoxide from technical-grade pentoxide containing 50- 95% of V₂O₅ and impurities in form of oxides of Fe, Cr, Mn, Al, Si, Mg, Cu and others. SUBSTANCE: method includes treatment of technical-grade vanadium pentoxide with solution of sodium hydroxide, separation of insoluble residue of metal-impurities hydroxides from solution of sodium metavanadate NaVO₃, introduction into solution of ammonium-containing inorganic compounds, precipitation and crystallization of NH₄VO₃, filtration of suspension, separation of mother liquor from sediment NH₄VO₃, sediment washing, its drying and calcination to produce commercial vanadium pentoxide. Novelty in offered method is the fact that treatment with solution of sodium hydroxide is carried out

with NaOH concentration of 40-120 g/cu. dm. insoluble residue after separation from solution of sodium metavanadate is treated at 90-100C with solution of sodium hypochlorite with concentration of 30-90 g/cu. dm taken in amount of 2-4 cu. dm per Kg of insoluble residue for 3-4 h with mixing. Then, introduced into pulp is sodium sulfur-containing salt selected from series including: Na₂S, NaHS, Na₂SO₃, Na₂S₂O₃. Residue is separated from solution which is combined with solution of NaVO₃ formed at stage of treatment of technical-grade vanadium pentoxide with solution of sodium hydroxide. Said treatment of technical-grade vanadium pentoxide is carried out at Liquid:solid=4-8 for 0.5-2 h at 60-90C. It is sound practice, to introduce sodium sulfur-containing salt in amount of 5-20 g/cu. dm in form of solution with concentration of 50-150 g/cu. dm. EFFECT: higher degree of vanadium recovery into product. 3 cl, 3 ex

R
U
2
2
0
7
3
9
2
C
1

C
1

R
U

?
2
0
7
3
9
2

Предлагаемое изобретение относится к области металлургии и может быть использовано, в частности, на предприятиях черной и цветной металлургии для получения пентаоксида ванадия из технического пентаоксида ванадия, содержащего 50-95% V_2O_5 и примеси оксидов Fe, Cr, Mn, Al, Si, Mg, Cu и др.

Известен (см. Цветная металлургия, 1976, 11, с.29-30) способ переработки ванадийсодержащих технических промпродуктов. Согласно данному способу технический окситрихлорид вливают в 10%-ный раствор амиака или гидроксида натрия, пульпу фильтруют, титановый кек отделяют от раствора, из которого выделяют метаванадат аммония, последний промывают, сушат и прокаливают при 550°C с получением пятиоксида ванадия.

К причинам, препятствующим достижению указанного ниже технического результата при использовании известного способа, относится образование больших количеств ванадийсодержащих отходов производства: титановый кек; сточные воды - маточные растворы и промводы метаванадата аммония; неудовлетворительная степень извлечения ванадия из исходных технических промпродуктов в товарный пентаоксид ванадия, что связано с безвозвратными потерями ванадия с отходами производства.

Из известных аналогов наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату к предлагаемому способу является известный способ переработки технического пентаоксида ванадия (см. Цветная металлургия, 1995, 7-8, с. 33-37), заключающийся в следующем.

Технический V_2O_5 , содержащий примеси оксидов Fe, Mn, Cr, Si, Mg, Ca и др., обрабатывают щелочным реагентом - раствором гидроксида натрия, нерастворимый остаток (оксигидраты металлов-примесей) отделяют от раствора метаванадата натрия - $NaVO_3$, который обрабатывают аммонийсодержащим неорганическим соединением (NH_4Cl , NH_4NO_3 и др.), выделяющуюся из раствора твердую фазу - осадок метаванадата аммония (NH_4VO_3) отделяют (фильтрованием) от раствора, промывают, сушат и прокаливают с получением товарного пентаоксида ванадия V_2O_5 , соответствующего по качеству требованиям ТУ - выбран в качестве прототипа.

К причинам, препятствующим достижению указанного ниже результата, относятся неудовлетворительная степень извлечения ванадия из исходных ванадийсодержащих промпродуктов - технического пентаоксида ванадия - в раствор $NaVO_3$ и связанные с этим потери ванадия со вторичными отходами - нерастворимым остатком, относительно высокое содержание ванадия в этих вторичных отходах, что требует принятия специальных мер либо по дополнительному доизвлечению ванадия, либо по его переработке и извлечении с целью предохранения загрязнения окружающей среды.

Заявленное техническое решение направлено на решение задачи, заключающейся в повышении рентабельности технологии переработки технического

пентаоксида ванадия и в снижении вредного воздействия отходов производства.

Технический результат, который может быть получен при осуществлении заявленного изобретения, заключается в повышении степени извлечения ванадия из технического пентаоксида ванадия в раствор $NaVO_3$ и затем - в товарный пентаоксид ванадия, уменьшение потерь ванадия за счет снижения содержания ванадия во вторичных отходах производства - нерастворимом остатке после отделения раствора $NaVO_3$.

Указанный технический результат при осуществлении изобретения достигается тем, что в известном способе переработки технического пентаоксида ванадия, включающем его обработку раствором гидроксида натрия, отделение нерастворимого остатка оксигидратов металлов-примесей от раствора метаванадата натрия ($NaVO_3$), введение в раствор аммонийсодержащих неорганических соединений, осаждение и кристаллизацию метаванадата аммония (NH_4VO_3), фильтрование суспензии, отделение маточного раствора от осадка NH_4VO_3 , промывку осадка, его сушку и прокалку с получением товарного пентаоксида ванадия, особенность заключается в том, что обработку раствором гидроксида натрия ведут с концентрацией 40-120 г/дм³ $NaOH$, нерастворимый остаток после отделения раствора метаванадата натрия обрабатывают при 90-100°C раствором гипохлорита натрия с концентрацией 30-90 г/дм³, взятым в количестве 2-4 дм³ на 1 кг нерастворимого остатка в течение 3-4 ч при перемешивании, после чего в пульпу вводят натриевую серусодержащую соль, выбранную из ряда Na_2S , $NaHS$, Na_2SO_3 , $Na_2S_2O_3$, осадок отделяют от раствора, который объединяют с раствором $NaVO_3$, образующимся на стадии обработки технического пентаоксида ванадия раствором гидроксида натрия.

Кроме того, обработку технического пентаоксида ванадия раствором $NaOH$ ведут при $\text{Ж:Т}=(8\div 12):1$ в течение 0,5-2 ч при 60-90 °C.

При этом следует отметить, что натриевую серусодержащую соль вводят в количестве 5-20 г/дм³ в виде раствора с концентрацией 50-150 г/дм³.

При прочих равных условиях предлагаемый способ, характеризующийся новыми приемами выполнения действий и новым порядком выполнения действий, использованием определенных веществ, без которых невозможно осуществление самого способа, новыми режимами и параметрами осуществления процесса, обеспечивает достижение технического результата при осуществлении заявляемого изобретения.

Проверка патентоспособности заявляемого изобретения показывает, что оно соответствует изобретательскому уровню, так как не следует для специалистов явным образом.

Анализ уровня техники свидетельствует о том, что в книжной, журнальной и патентной литературе отсутствуют сведения о повышении степени извлечения ванадия из технического пентаоксида ванадия в раствор $NaVO_3$, а затем в товарный V_2O_5 , уменьшение

потерь ванадия за счет снижения содержания ванадия во вторичных отходах производства - после отделения раствора метаванадата натрия.

Анализ совокупности признаков заявленного изобретения и достигаемого при этом результата показывает, что между ними существует вполне определенная причинно-следственная связь, выражаяющаяся в том, что обработка исходного технического пентаоксида ванадия раствором гидроксида натрия с концентрацией 40-120 г/дм³, с последующим фильтрованием суспензии, отделением нерастворимого остатка оксигидратов металлов-примесей от раствора метаванадата натрия (NaVO₃), обработки нерастворимого остатка при 50-90°C раствором гипохлорита натрия с концентрацией 30-90 г/дм³, взятым в количестве 2-4 дм³ на 1 кг нерастворимого остатка, в течение 3-4 ч при перемешивании, введение в пульпу натриевой серусодержащей соли, выбранной из ряда Na₂S, NaHS, Na₂SO₃, Na₂S₂O₃, отделение остатка от раствора, объединенного с маточным раствором NaVO₃, образующимся на стадии обработки технического пентаоксида ванадия гидроксидом натрия, обеспечивает повышение степени извлечения V₂O₅ из технического пентаоксида ванадия в товарную продукцию и сокращение потерь V₂O₅ со вторичными отходами производства (нерастворимым остатком). При нарушении вышеуказанных режимов и параметров процесса, последовательности осуществления действий и операций вышеуказанный технический результат не достигается.

Следует при этом отметить, что установленная причинно-следственная связь явным образом не следует для специалистов и никак не вытекает из литературных данных по химии и технологии ванадия и его соединений.

Сведения, подтверждающие осуществление предлагаемого изобретения с получением вышеуказанного технического результата, а также сопоставление эффективности известных (по аналогу и прототипу) и предлагаемого технических решений приведены в примерах.

Пример 1 (по известному способу-прототипу).

1 кг Ванадийсодержащего полупродукта - технического V₂O₅ производства ОАО "Чусовской металлургический завод", содержащего % (по массе): 50,2 V(IV и V); 1,4 Fe₂O₃; 2,4 MnO₂; 0,26 SiO₂ и примеси TiO₂; Cr₂O₃; Al₂O₃; MgO; CuO и др., - обрабатывали при (80±5)°C раствором гидроксида натрия (100 г/дм³) при Ж: Т= 10:1 в течение 1 ч. Нерастворимый остаток (оксиды Fe, Ti, Si, Cr, Mn, Ca, Mg и др.) отделяли от раствора, промывали, высушивали и прокаливали.

В полученный после отделения нерастворимого остатка раствор метаванадата натрия (NaVO₃) вводили 2,2 кг NH₄Cl, выдерживали 3 ч и фильтровали. Выделяющуюся при этом твердую фазу - осадок метаванадата аммония (NH₄VO₃) промывали на фильтре сначала раствором (10 г/дм³) NH₄Cl, затем водой. Промытый

осадок высушивали при 100(±5)°C и прокаливали при (550±10)° до постоянной массы (5±1 ч).

В указанных условиях получены следующие результаты:

- извлечение ванадия из исходного технического V₂O₅ в раствор-фильтрат после отделения нерастворимого остатка и его промывки - 74%;

- сквозное извлечение ванадия в товарную продукцию - 72,0%;

- содержание V₂O₅ в товарной продукции - 97,0-98,8%, что соответствует требованиям ТУ на V₂O₅ квалификации ВНО-1 и ВНО-2;

- потери ванадия со вторичными отходами производства - нерастворимым остатком - 26%;

- "выход" влажного (60%) нерастворимого остатка, подлежащего захоронению в шламохранилище, - 600 г/кг (кг/т) исходных ванадийсодержащих промпродуктов - технического V₂O₅:

- содержание ванадия в нерастворимом остатке - 34,4% (61,2%V₂O₅) - в пересчете на сухой прокаленный продукт.

Таким образом, известный способ-прототип позволяет получать - при сравнительно высоких технологических показателях - из ванадиевых полупродуктов (технического пентаоксида ванадия) товарный V₂O₅, по всем нормируемым примесям соответствующую требованиям действующих ТУ.

Вместе с тем, при переработке исходного технического V₂O₅ по известному способу-прототипу образуется значительное количество вторичных отходов производства - неутилизируемого ванадийсодержащего

нерастворимого остатка. В частности, на 1 т исходного технического V₂O₅ (~90% V₂O₅) образуется до 500 кг таких отходов. Извлечение ванадия из этих отходов известными, описанными в литературе способами и методами представляется весьма проблематичным, в связи с чем эти отходы подлежат захоронению на шламовых полях, что неизбежно влечет за собой вторичное загрязнение окружающей среды - в связи с пылеусосом, частичным размывом дождевыми и грунтовыми водами и т.п.

Пример 2 (по предлагаемому способу).

Для проведения опытов использовали технический V₂O₅, состав которого приведен в примере 1 (по известному способу-прототипу).

1 кг Технического V₂O₅ обрабатывали при 80°C в течение 1 ч (Ж:Т=10) щелочным раствором (100 г/дм³ NaOH), полученный при этом раствор NaVO₃ отделяли от нерастворимого остатка, который

дополнительно обрабатывали при (95±5)°C раствором NaClO (50±5) г/дм³ при Ж:Т=3:1, то есть из расчета 3 дм³ на 1 кг нерастворимого остатка. Обработку вели в течение 3 ч, в образующуюся пульпу вводили NaHS (в виде раствора с концентрацией 100 г/дм³) в количестве - из расчета 10 г NaHS

на 1 дм³ раствора NaVO₃, остаток на фильтре промывали водой; этот промытый нерастворимый остаток (отходы производства) взвешивали, высушивали (100 °C±5°C) и прокаливали при (550±1)°C

(до постоянного веса), взвешивали и анализировали на ванадий и металлы-примеси. Фильтраты - растворы метаванадата натрия (NaVO_3) объединяли, затем вводили NH_4Cl , выдерживали 3 ч, выделяющуюся при этом твердую фазу - осадок NH_4VO_3 отделяли от маточного раствора фильтрованием на лабораторном нутч-фильтре и промывали сначала разбавленным раствором NH_4Cl (10 г/дм³), затем водой, промытый осадок NH_4VO_3 высушивали ($\approx 100^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$), прокаливали при (550 ± 10)°C в течение 5 ч (до постоянного веса), взвешивали и анализировали на ванадий и все регламентируемые (по ТУ) примеси.

В указанных условиях были получены следующие результаты - при осуществлении указанного способа в оптимальных условиях:

- степень извлечения ванадия из исходного технического V_2O_5 в раствор после отделения и промывки нерастворимого остатка - 95% (в известном способе-прототипе - 74% - пример 1);
- потери ванадия с вторичными отходами производства - нерастворимым остатком - 5% (в известном способе-прототипе - 26% - пример 1);
- сквозная степень извлечения ванадия из технического V_2O_5 в товарную продукцию - 95% (по известному способу-прототипу - 72% - пример 1);
- содержание V_2O_5 в товарной продукции составляло (для различных опытов) 98,0-99,0%, что соответствует требованиям ТУ на V_2O_5 квалификации ВНО-1 и ВНО-2; содержание регламентируемых примесей (Fe, Si, Mn, Cr, S, P, As, ΣNa , K), ППП и НКО также соответствует требованиям ТУ.

Таким образом, предложенный способ по сравнению с известным - прототипом позволяет повысить степень извлечения ванадия из исходного технического V_2O_5 в товарный V_2O_5 ; соответственно уменьшить безвозвратные потери ванадия, сократить количество вторичных ванадийсодержащих отходов производства и за счет этого существенно улучшить экологическую обстановку.

Пример 3 (по предлагаемому способу).

Для поиска и обоснования оптимальных режимов и параметров процесса проведено несколько серий опытов, в которых изменили условия выщелачивания ванадия из нерастворимого осадка. Изменили, в частности, соотношение Ж:Т, температуру и время выщелачивания, концентрацию растворов NaOH и NaClO , количество NaOH , гипохлорита натрия и их исходное соотношение.

Для опытов был использован образец технического V_2O_5 , состав которого приведен в примере 1 и использован в опыте, описанном в примере 2.

Операции по обработке полученных растворов метаванадата натрия аммонийсодержащим неорганическим соединением - NH_4Cl и NH_4CO_3 , кристаллизации NH_4VO_3 , его промывку, сушку и прокалку вели аналогично тому, как это было описано в примере 2.

Результаты опытов показали, что в оптимальных условиях обработки

нерастворимого остатка (н.о.): температура 90-100°C и концентрация NaClO 30-90 г/дм³, объем раствора NaClO 2-4 дм³ на 1 кг н.о. обеспечивается, при прочих равных условиях повышение степени извлечения ванадия из технического V_2O_5 в раствор NaVO_3 и затем в товарный V_2O_5 ; соответственно уменьшаются количество отходов производства - нерастворимого остатка, сократить потери ванадия при одновременном увеличении единичной производительности оборудования в технологическом цикле.

Оптимальными условиями выщелачивания - обработка нерастворимого остатка при $\text{Ж:Т}=(2-4):1$, температуре 90-100 °C и концентрации NaClO .

При других условиях - температуре менее 90-100 °C и более низкой концентрации NaClO уменьшение количества нерастворимого остатка и соответственно увеличение в растворе NaVO_3 не происходит.

С другой стороны, повышение концентрации гипохлорита натрия в системе и увеличение его количества технологически неоправданно, т.к. это не повышает степень извлечения ванадия, но приводит к ряду негативных последствий на последующих стадиях переработки растворов NaVO_3 , в частности при введении в раствор NaVO_3 , содержащий избыток - непрореагированная часть NaClO - гипохлорита натрия, взаимодействует с аммонийсодержащим неорганическим соединением - $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{NH}_4\text{NO}_3)$ с выделением в газовую фазу Cl_2 и ClO_2 и образованием взрывоопасных смесей.

При меньшей (чем оптимальная) концентрации и количестве NaClO эффект степени извлечения ванадия из твердой фазы в раствор, как уже указывалось, резко падает.

Следует отметить также, что использование вместо гипохлорита натрия гипохлоритов других металлов, например гипохлорита кальция (т.е. гипохлоритной пульпы, образующейся при очистке отходящих газов от хлора известковым молоком), приводит к уменьшению по сравнению с известными способами степени извлечения ванадия, увеличению его потерь и повышению количества высокотоксичных ванадийсодержащих вторичных отходов производства.

Дополнительная обработка растворов натриевой серусодержащей солью, выбранной из ряда Na_2S , NaHS , Na_2SO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, позволяет обезвредить непрореагированную часть гипохлорита натрия в стоках производства пентаоксида ванадия. При ее введении в количестве 5-20 г на 1 дм³ раствора.

Таким образом, разработанный способ обеспечивает повышение степени извлечения ванадия в товарную продукцию - в товарный V_2O_5 , уменьшение количества вторичных отходов производства и сокращение потерь ванадия при избирательном извлечении ванадия из технического V_2O_5 , содержащих помимо ванадия примеси оксидов других элементов. При этом целевой продукт - пентаоксид ванадия - по своему качеству удовлетворяет

всем существующим требованиям технических условий, а степень извлечения ванадия из исходного сырья в товарную продукцию существенно выше, чем в ранее известных способах.

Формула изобретения:

1. Способ переработки технического пентаоксида ванадия, включающий его обработку раствором гидроксида натрия, отделение нерастворимого остатка оксигидратов металлов-примесей от раствора метаванадата натрия (NaVO_3), введение в раствор аммонийсодержащих неорганических соединений, осаждение и кристаллизацию NH_4VO_3 , фильтрование суспензии, отделение маточного раствора от осадка NH_4VO_3 , промывку осадка, его сушку и прокалку с получением товарного пентаоксида ванадия, отличающийся тем, что обработку раствором гидроксида натрия ведут с концентрацией 40-120 г/дм³ NaOH , нерастворимый остаток

после отделения от раствора метаванадата натрия обрабатывают при 90-100 °C раствором гипохлорита натрия с концентрацией 30-90 г/дм³, взятым в количестве 2-4 дм³ на 1 кг нерастворимого остатка, в течение 3-4 ч при перемешивании, после чего в пульпу вводят натриевую серусодержащую соль, выбранную из ряда: Na_2S , NaHS , Na_2SO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, остаток отделяют от раствора, который объединяют с раствором NaVO_3 , образующимся на стадии обработки технического пентаоксида ванадия раствором гидроксида натрия.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что обработку технического пентаоксида ванадия раствором гидроксида натрия ведут при $\text{Ж:T}=4:8$ в течение 0,5-2 ч при 60-90°C.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что натриевую серусодержащую соль вводят в количестве 5-20 г/дм³ в виде раствора с концентрацией 50-150 г/дм³.

20

25

30

35

40

45

50

55

60