

Spoiwa mineralne przeznaczone do immobilizacji metali ciężkich w popiołach ze spalania odpadów medycznych

Mineral binders for immobilization of heavy metals of medical waste burning ash

1. Wprowadzenie

Rozwój wielu technologii uzależniony jest od możliwości zagospodarowania powstających w ich wyniku odpadów. Szczególnie wiele trudności sprawia gospodarka odpadami niebezpiecznymi zawierającymi metale ciężkie. Zagospodarowanie tych odpadów stało się głównym zadaniem wielu gałęzi przemysłu.

Spośród licznych metod unieszkodliwiania odpadów zawierających metale ciężkie na szczególną uwagę zasługuje ich immobilizacja w kompozytach opartych na spoiwach mineralnych. Metoda ta umożliwia zmianę właściwości odpadów, zmniejszenie wymywalności zawartych w nich metali ciężkich oraz zmniejszenie migracji jonów metali ciężkich do środowiska naturalnego (gruntu, wód powierzchniowych i podziemnych). Odpady mogą być dodawane do spoiw w postaci szlamu, roztworu lub pyłu, co dodatkowo zwiększa uniwersalność metody.

W procesie immobilizacji odpadów stosowane są zarówno typowe cementy (cementy CEM I – CEM V), jak i spoiwa o ograniczonej zawartości tego materiału wiążącego. Coraz częściej do wytwarzania zaczynów stosuje się dodatki mineralne (granulowany żużel wielkopiecowy, popiół lotny krzemionkowy lub wapienny, popiół z palenisk fluidalnych) (1-4). Dodatki te, o właściwościach pucolanowych bądź pucolanowo-hydraulicznych, uczestniczą w procesie hydratacji oraz sprzyjają ukształtowaniu mikrostruktury korzystnej dla immobilizacji metali ciężkich z odpadów. Wymienione dodatki mineralne niejednokrotnie są odpadami, co dodatkowo zwiększa ekologiczne znaczenie i poprawia ekonomię omawianej metody unieszkodliwiania odpadów niebezpiecznych.

W ostatnich latach opublikowano wyniki szeregu prac badawczych wskazujących na możliwość bezpiecznego unieszkodliwiania odpadów zawierających metale ciężkie w technologii produkcji betonu lub innych kompozytów cementowych (1-14). Poza samym związaniem odpadów w spoiwach mineralnych zachodzi tu także proces immobilizacji metali ciężkich. Duże znaczenie w tym procesie przypisuje się zwłaszcza fazie C-S-H, podstawowemu składnikowi stwardniałego zaczynu cementowego (2-10). Czynniki decydującymi o dużym potencjale immobilizacyjnym tej fazy są:

- duża zdolność adsorpcji jonów,
- mała przepuszczalność fazy C-S-H, utrudniająca migrację zasorbowanych substancji,
- obecność porów żelowych.

Struktura porowatości uwodnionych krzemianów wapniowych jest jedną z najistotniejszych właściwości decydujących o migracji roz-

1. Introduction

Development of many technologies is mainly determined by the possibilities of waste utilisation. Particularly many difficulties are linked with hazardous waste management containing heavy metals. Disposal of such wastes has become a real challenge for many industries.

Among numerous methods of waste containing heavy metals treating, special attention was put on solidification in matrixes based on mineral binders. This method gives the physical change of waste properties, among others limitation of heavy metals solubility and the reduction of their migration in natural environment (soil, surface and underground waters). Waste can be added to solidification matrixes as sludge or powders, which additionally increases the importance of the method. During the process of waste solidification, typical cement binders (common cements: CEM I to CEM V) are used as well as binders with limited content of this binding materials. Mineral additions (granulated blast furnace slag, siliceous or calcium fly ash, ash of fluidized bed furnace) are nowadays used much more often for the production of pastes (1-4). These additions having pozzolanic or pozzolanic-hydraulic properties participate actively in hydration process and support the formation of proper microstructure favourable for the procedure of heavy metals wastes solidification. These mineral additions are very often waste materials. It increases ecological and economical importance of presented method of hazardous waste solidification.

In recent years, a wide range of researches have been carried out showing the possibility of safe solidification of wastes containing heavy metals in technology of concrete and other cement composites. (1-14) Apart from the solidification of waste in mineral binders even more important is the process of heavy metals immobilization. To basic component of hardened cement paste, namely C-S-H phase, is given grate significance (2-10). Important factors ensuring grate immobilisation potential are the following:

- high ability of ions adsorption,
- low permeability of the paste, ensuring slow migration of heavy metals ions.

Porosity structure of hydrated calcium silicate is one of the most important properties hampering the migration of heavy metal solution and consequently the permeability and immobilizing ability of the paste. Porosity of pastes is also influenced by heavy metals. For example: the presence of chromium decreases total porosity and content of macropores, whereas the content of capillary pores remains practically the same. Similar influence was also

tworu zawierającego metale ciężkie, a w konsekwencji o przepuszczalności i zdolności immobilizacyjnej zaczynu. Na porowatość zaczynów mają również wpływ same metale ciężkie. I tak, na przykład obecność chromu zmniejsza porowatość całkowitą i objętość makroporów, natomiast nie zmieniona pozostaje objętość porów kapilarnych. Podobny wpływ ma także ołów (15).

Duża powierzchnia właściwa nadaje fazie C-S-H duży potencjał sorpcyjny. Metale ciężkie ulegają adsorpcji na tej powierzchni. Niektóre metale ciężkie mogą także tworzyć roztwory stałe w fazie C-S-H. Przykładem może być nikiel (15). Faza C-S-H zapewnia ponadto wysoką wartość pH fazy ciekłej, co pozwala na utworzenie słabo rozpuszczalnych w wodzie związków metali ciężkich (14, 15).

W procesie immobilizacji metali ciężkich w matrycach spoiwowych nie można także pominąć roli uwodnionych glinianów i siarczanoglinianów wapniowych. Budowa chemiczna siarczanoglinianów wapniowych umożliwia przyłączanie jonów jedno- i dwuwartościowych. Glasser (14) twierdzi, iż mogą to być zarówno aniony, jak i kationy. Szczególną rolę siarczanogliniany wapniowe spełniają jednak w procesie wiązania chromu oraz molibdenu, które tworzą roztwory stałe z tymi fazami (6).

W prezentowanej pracy przedstawiono wyniki badań unieszkodliwiania odpadu niebezpiecznego jakim są popioły ze spalania odpadów medycznych. w matrycach opartych na spoiwach mineralnych wieloskładnikowych Określono wpływ dodatku tego popiołu na podstawowe właściwości badanych spoiw oraz oceniono stopień immobilizacji metali ciężkich zawartych w tych popiołach w badanych matrycach spoiwowych.

2. Charakterystyka materiałów stosowanych w badaniach

2.1. Popiół ze spalania odpadów medycznych

Popiół ze spalania odpadów medycznych powstaje w procesie pirolizy tych odpadów w technologii PUROTHERM – PYROLISE. W instalacji, z której pobrano próbkę do badań, powstaje rocznie około 170 ton popiołu. Popiół ten miał postać bardzo drobnego proszku, o powierzchni właściwej (według Blaine'a) – 800 m²/kg. Skład chemiczny obejmujący zawartość metali ciężkich w popiele przedstawiono w tablicy 1. Natomiast w tablicy 2 pokazano zawartość metali ciężkich w wyciągu wodnym przygotowanym z popiołu ze spalania odpadów medycznych zgodnie z normą (16). Wyciąg miał odczyn zasadowy – pH 10,5.

found in case of Pb (15).

High specific surface ensures the grate sorption potential for heavy metals of C-S-H phase. Some of heavy metals may also form solid solutions in C-S-H phase. Nickel, may be a good example (15). Furthermore, C-S-H ensures high pH of liquid phase, which in fact, gives low solubility of heavy metals compounds (14, 15).

During the process of immobilisation of heavy metals in binders matrixes we can not exclude important role of hydrated aluminates and calcium sulfate aluminates. Glasser (14) states, that they can bind anions and cations. Calcium sulfate aluminates play particularly significant role in the process of chromium and molybdenum binding, which form with this compound solid solutions (6).

The presented paper describes the test results of solidification of medical waste burning ash in matrixes based on composite mineral binders. Influence of the ash addition on main properties of examined binders as well as the immobilization level of heavy metals in these matrixes, have been presented.

2. Characteristic of materials

2.1. Ash of medical waste burning

Ash of medical waste burning is the product of medical waste pyrolysis in the technology of PUROTHERM - PYROLISE system. The annual capacity of installation, from which the sample was taken for tests reaches 170 tons of ash. This ash has a form of very fine powder, with specific surface (according to Blaine) - 800 m²/kg. Chemical composition embracing the content of heavy metals is presented in Table 1.

Table 2 illustrates the level of heavy metal content in water extract of ash of medical waste burning according to procedures included in European standard (16). The pH of extract was equal 10,5.

The concentration of heavy metals in water extract is above the threshold value according to the Decree (17) for:

- third purity class of surface waters - applies to Cr, Cu, Zn,
- waters and sewage transferred into environment - applies to Cd, Pb.

It excludes the possibility of direct storage of waste without the process of immobilisation of heavy metals in this waste.

Tablica 1 \ Table 1

SKŁAD CHEMICZNY POPIOŁU ZE SPALANIA ODPADÓW MEDYCZNYCH.
CHEMICAL COMPOSITION OF ASH FROM BURNING OF MEDICAL WASTE.

Składnik Component	Zawartość w odpadzie, % mas. Content in waste, % of mass	Pierwiastek Element	Zawartość w odpadzie, % mas. Content in waste, % of mass
Strata prażenia Loss of ignition	21,35	Cr	0,032
SiO ₂	24,71	Pb	0,023
Al ₂ O ₃	12,76	Mn	0,065
Fe ₂ O ₃	5,83	Zn	0,59
CaO	20,54	Cd	0,0034
MgO	2,30	Cu	0,14
SO ₃	4,76	Mo	0,007
		Tl	0,03

Stężenia metali ciężkich w wyciągu wodnym przekraczają dopuszczalne wartości określone w Rozporządzeniu (17) dla:

- III klasy czystości wód powierzchniowych – w zakresie Cr, Cu, Zn,
- wód i ścieków wprowadzanych do środowiska – w zakresie Cd, Pb.

Wyklucza to możliwość bezpośredniego składowania odpadu bez unieszkodliwienia metali ciężkich zawartych w popiele ze spalania odpadów medycznych.

2.2. Składniki spoiw wieloskładnikowych

Do przygotowania spoiw mineralnych wieloskładnikowych zastosowano następujące składniki: cement portlandzki CEM I 32,5R, popiół lotny krzemionkowy, granulowany żużel wielkopiecowy, popiół z procesu fluidalnego spalania paliw. Skład chemiczny tych składników pokazano w tablicy 3.

3. Skład i właściwości spoiw mineralnych wieloskładnikowych

Koncepcję składu spoiw mineralnych wieloskładnikowych oparto na następujących założeniach:

1. skład spoiw mineralnych powinien dawać gwarancję uzyskania matrycy o dużej zawartości uwodnionego krzemianu wapniowego, o niskim stosunku C/S,
2. składniki spoiw powinny być surowcami wtórnymi z procesów przemysłowych (popioły – energetyka; granulowany żużel wielkopiecowy – hutnictwo),
3. matryce służące do unieszkodliwiania odpadów będą przygotowane z następujących spoiw:
 - a. cement portlandzki CEM I,
 - b. spoiwo wieloskładnikowe zawierające cement,
 - c. spoiwo wieloskładnikowe bez cementu, składające się z dodatków mineralnych o aktywności pucolanowo-hydraulicznej (popiół z palenisk fluidalnych, granulowany żużel hutniczy).

Skład badanych spoiw zamieszczono w tablicy 4.

W tablicy 5 podano powierzchnię właściwą, właściwą ilość wody (wodożądność) i czas wiązania poszczególnych spoiw. Najkrótszy czas wiązania, zgodnie z oczekiwaniami, miał cement portlandzki CEM I, natomiast najdłuższy czas wiązania spoiwo wieloskładnikowe bez cementu. Cechą charakterystyczną spoiw zawierających popiół lotny fluidalny jest duża wodożądność. Wynika to z budowy ziaren popiołu fluidalnego, w których znaczny udział mają amorficzne lub słabo skryształizowane produkty całkowitej lub częściowej dehydratacji substancji ilastej stanowiącej skałę płoną w złożach węgla (rysunek 1).

W tablicy 6 podano wyniki oznaczeń wytrzymałości zapraw o składzie normowym (18).

Tablica 2 \ Table 2

STĘŻENIE METALI CIĘŻKICH W WYCIĄGU WODNYM Z POPIOŁU ZE SPALANIA ODPADÓW MEDYCZNYCH (PH WYCIĄGU WODNEGO 10,5).

CONCENTRATION OF HEAVY METALS IN WATER EXTRACT FROM ASH OF BURNING OF MEDICAL WASTE (WATER EXTRACT PH – 10.5).

Pierwiastek Element	Stężenie w wyciągu wodnym, mg/dm ³ Concentration in water extract, mg/dm ³	Dopuszczalne wartości stężeń wg (17) w mg/dm ³ Allowed concentration values acc. to (17) in mg/dm ³	
		W wodzie III klasy czystości In water of III purity class	W wodach i ściekach In water and sewage
Cr	0,330	0,15	0,7
Cu	0,270	0,05	0,5
Zn	0,320	0,2	2,0
Mo	1,640	---	---
Cd	0,248	0,1	0,1
Pb	0,570	0,05	0,5
Tl	0,414	---	---
Mn	0,151	0,8	---

2.2. Components of composite binders

The composite binders were prepared of the following components: Portland cement CEM I 32,5R, silica fly ash, granulated blast furnace slag, ash of fluidized bed furnace. Chemical composition of these components is presented in Table 3.

3. Composition and properties of composite binders

The composition of composite binders was based on following assumptions:

1. the content of mineral binder should assure formation of the highest content of hydrated calcium silicate with low C/S ratio in the matrix,
2. binder component should be secondary raw materials from industry (ash – power industry, granulated blast furnace slag – metallurgy),
3. matrixes for solidification of binders should be obtained of following binders:
 - a) Portland cement CEM I,
 - b) composite binder containing cement,

Tablica 3 \ Table 3

SKŁAD CHEMICZNY SKŁADNIKÓW SPOIW WIELOSŁKADNIKOWYCH.

CHEMICAL COMPOSITION OF COMPOSITE MINERAL BINDERS.

Składnik Component	CEM I 32,5R	Popiół lotny krzemionkowy Siliceous fly ash	Żużel wielkopiecowy Granulated blast furnace slag	Popiół lotny fluidalny Fluidal fly ash
	Zawartość, % mas. Content, % of mass			
Strata prażenia Loss of ignition	2,50	1,40	0,21	3,25
CaO	64,21	4,30	45,70	18,70
SiO ₂	20,09	52,40	38,15	33,90
Al ₂ O ₃	5,95	25,70	8,18	17,90
Fe ₂ O ₃	3,44	7,10	0,90	6,70
MgO	1,46	2,90	4,33	3,10
SO ₃	2,80	0,50	0,21	9,00
Na ₂ O + K ₂ O	0,77	4,00	1,22	2,80

Badania wytrzymałości przeprowadzono na beleczkach o wymiarach 2,5x2,5x10 cm. Beleczki przechowywano w szafie klimatyzacyjnej (temperatura 20±2°C; wilgotność względna powietrza > 95%).

Spoiva wieloskładnikowe mają znacznie niższą wytrzymałość w stosunku do cementu portlandzkiego CEM I. Cechą charakterystyczną spoiw IV i V jest znaczący przyrost wytrzymałości pomiędzy 28 a 180 dniem twardnienia, na przykład spoiwo IV po 28 dniach osiągnęło wytrzymałość na ściskanie 14,1 MPa, a po 180 dniach 33,3 MPa. Na rysunku 2 pokazano mikrostrukturę stwardniałych zaczynów. Głównym produktem twardnienia badanych spoiw wieloskładnikowych jest faza C-S-H.

Tablica 4 \ Table 4

SKŁAD SPOIW MINERALNYCH WIELOSZKŁADNIKOWYCH.
COMPOSITION OF COMPOSITE MINERAL BINDERS.

Nr spoiwa No of binder	Udział składników w składzie spoiwa, % masy Share of components in binder content, % of mass			
	CEM I 32,5	Popiół lotny fluidalny Fluidal fly ash	Popiół lotny krzemionkowy Siliceous fly ash	Granulowany żużel wielkopiecowy Granulated blast furnace slag
I	100	0	0	0
II	20	30	0	50
III	30	30	40	0
IV	0	30	0	70
V	15	0	0	85

Tablica 5 \ Table 5

POWIERZCHNIA WŁAŚCIWA ORAZ CZASY WIĄZANIA SPOIW MIESZANYCH.

SPECIFIC SURFACE AND SETTING TIME OF COMPOSITE BINDERS.

Nr spoiwa No of binder	Powierzchnia właściwa wg Blaine'a, m ² /kg Specific surface acc. to Blaine, m ² /kg	Właściwa ilość wody % mas. Proper water amount % of mass	Czasy wiązania godz. – min Setting times hours – minutes	
			Początek Beginning	Koniec End
I	325,0	28	3 – 20	5 – 10
II	395,0	45	6 – 40	13 – 20
III	410,0	40	6 – 10	12 – 10
IV	396,0	50	10 – 00	24 – 00
V	395,0	31	4 – 30	7 – 00

4. Wpływ dodatku popiołu ze spalania odpadów medycznych na właściwości spoiw wieloskładnikowych

Popiół ze spalania odpadów medycznych dodawano do spoiw mieszanych w ilości 20% w stosunku do masy spoiwa. Spoiwa z dodatkiem tego odpadu oznaczono: I M, II M, III M,

IV M, V M. Dodatek popiołu do spoiw mieszanych wyraźnie przyspiesza wiązanie (rysunek 3). Skrócenie wiązania jest szczególnie wyraźne w przypadku spoiwa wieloskładnikowego IV M. Wiązanie kończy się o około 10 godzin wcześniej niż w przypadku spoiwa IV bez dodatku popiołu ze spalania odpadów medycznych.

Dodatek popiołu do spoiw mineralnych wieloskładnikowych powoduje zmiany w wytrzymałości zapraw z jego udziałem (rysunek 4). O ile zmiany są stosunkowo niewielkie w przypadku zapraw ze spoiw II, III i V (II M, III M, V M), to są one zauważalne dla cementu i spoiwa IV. Szczególnie niekorzystny jest wpływ dodatku popiołu na wytrzymałość spoiwa

IV M we wczesnym okresie twardnienia (wytrzymałości na ściskanie po 7 dniach nie można było zmierzyć).

Na rysunkach 5–7 przedstawiono porowatość stwardniałych zapraw ze spoiw III, IV i V. Dodanie do spoiwa III popiołu ze spalania odpadów medycznych w niewielkim stopniu zmieniło porowatość matrycy. Także z postępem twardnienia zmiany porowatości matrycy ze spoiwa III są niewielkie (rysunek 5). Natomiast dodanie popiołu do spoiwa wieloskładnikowego IV powoduje znaczne zwiększenie porowatości; jest to widoczne zwłaszcza po 28 dniach

c) composite binder not without Portland cement based on mineral additions with pozzolanic-hydraulic properties (ash of fluidized bed furnace, granulated metallurgical slag).

Composition of examined binders is shown in Table 4.

Table 5 the properties of prepared binders are presented, namely: specific surface, water demand and setting time. The shortest setting time, as it had been expected, has Portland cement CEM I, the longest one the composite binder without Portland cement. One of the characteristic features of binders containing fluidal fly ash

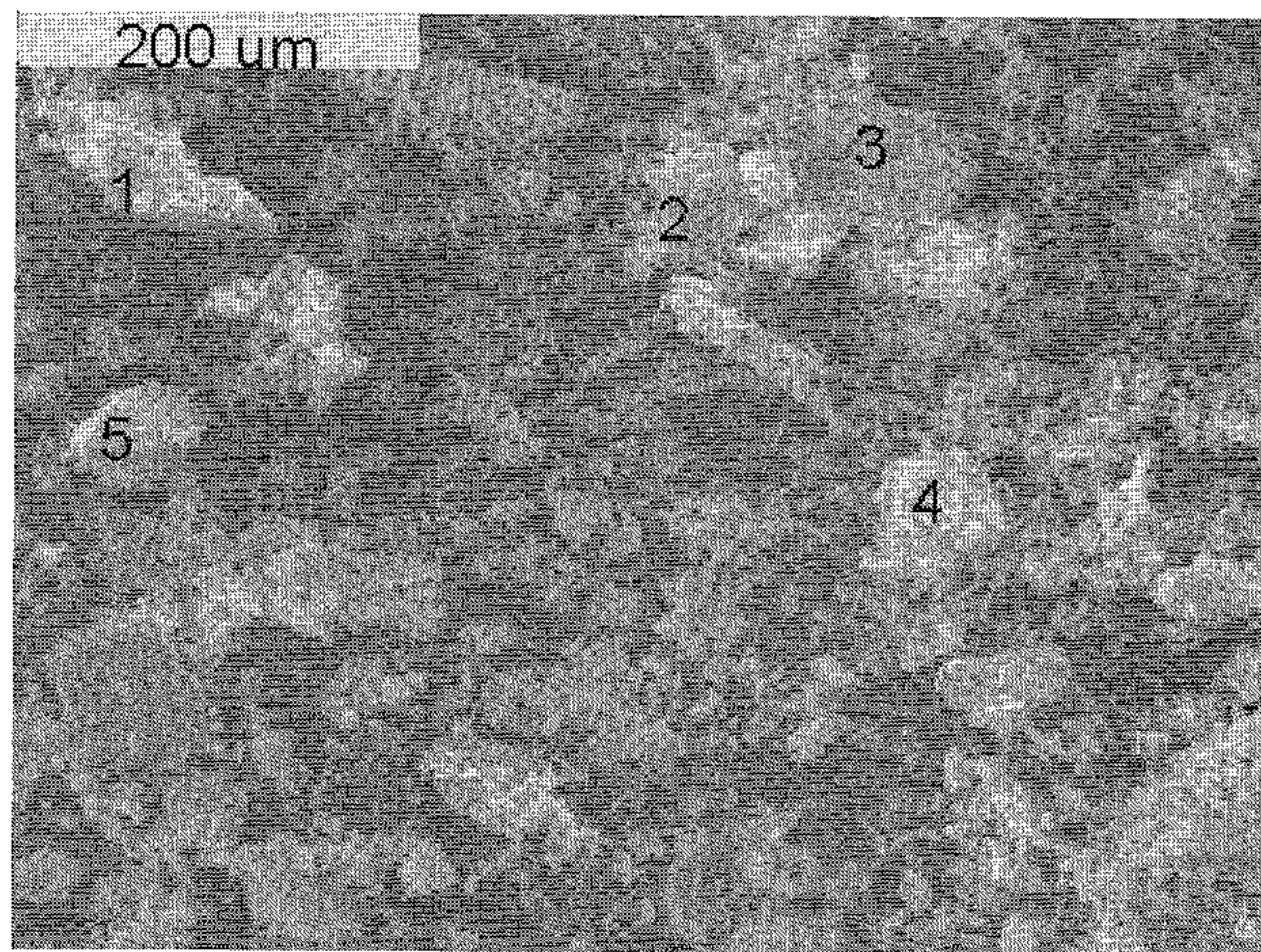
is high water demand. This fact is mainly caused by the surface of fluidal fly ash grains, rich in amorphous, or slightly crystallised components in majority the products of complete or partial dehydroxylation of clay minerals accompanying coal deposits.

Table 6 shows the results of strength measurements of standard mortars (18). For strength measurements the test specimens of dimensions: 2,5x2,5x10cm were used. Test specimens were stored in air-conditioned chamber (temperature 20±2°C, air relative humidity greater than 95%).

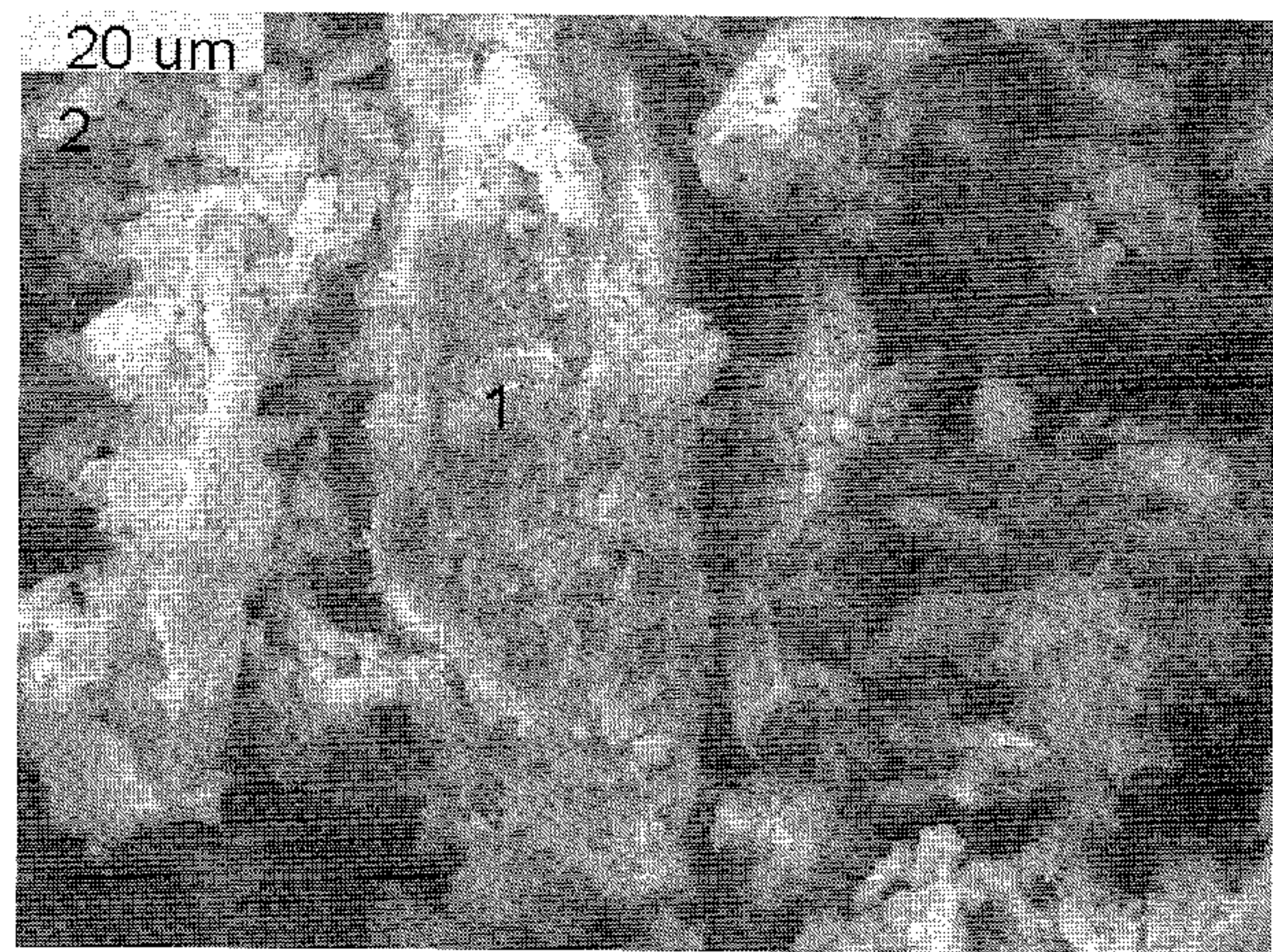
Composite binders have considerably lower strength in comparison to Portland cement CEM I. One of the characteristic properties of binders IV and V is significant increase of strength between 28th and 180th day of hardening, for example binder IV after 28 days had 14,1 MPa of and after 180 days 33,3 MPa. On figure 2 the microstructure of hardened pastes is shown. C-S-H phase is a main product of these composite binders.

4. Influence of the addition of medical waste ash on properties of composite binders

20% of medical waste ash was added to composite binders. Binders with this addition were marked: I M, II M, III M, IV M, V M. The addition of ash to composite binders drastically accelerates setting (Fig. 3). The shortening of the end of setting is particularly evident for composite binder IV M. The setting ends about 10 hours earlier than in case of binder IV without the addition of medical waste ash.



- 1, 4 - bezpostaciowe produkty dehydratacji,
 1, 4 - amorphous products of clay minerals,
 2, 3, 5 - anhydryt,
 2, 3, 5 - anhydrite.



- 1 - gruboziarniste pseudomorfozy po minerałach mineralów ilastych ilastych,
 2 - anhydryt,
 1 - coarse-grained pseudomorphs after clay,
 2 - anhydrite minerals dehydroxylation.

Rys. 1. SEM. Przekiętna mikrostruktura popiołu fluidalnego.

Fig. 1. SEM. Average microstructure of fluidal fly ash.

tworzenia (rysunek 6). Po 180 dniach dojrzewania porowatość matrycy ze spoiwa IV M jest zbliżona do porowatości matrycy ze spoiwa IV. Obserwowane zmiany porowatości matryc ze spoiw IV i IV M dobrze korelują ze zmierzonymi zmianami wytrzymałości na ściskanie (rysunek 4).

Cechą charakterystyczną matrycy ze spoiwa V (spoiwo zawierające 85% mielonego granulowanego żużla wielkopiecowego) jest duża zawartość porów żelowych (rysunek 7) co jest korzystne z punktu widzenia właściwości immobilizujących matrycy.

5. Immobilizacja metali ciężkich w matrycach opartych na spoiwach wieloskładnikowych

Jedną z metod określenia skuteczności unieszkodliwienia odpadów w matrycach opartych na

The addition of ash to the composite binder leads to changes in setting time of mortars (Fig. 4). However, the changes are slight in case of mortars of binders IIM, IIIM and VM; they are more visible for Portland cement and binder IV. Particularly negative influence of the addition of ash concerned strength of binder IV M in short time of hardening (compressive strength after 7 days was impossible to determine).

On figures 5-7 microporosity of hardened mortars made of binders III, IV and V is shown. The addition of ash to binder III slightly changed the porosity of matrix. On the other hand the changes of the porosity of matrix of binder III are rather small (Fig. 5). However, the addition of ash to the composite binder IV causes considerable increase of porosity, especially after 28 days of hardening (Fig.6). After 180 days of storage, the porosity of matrix of binder IV M is very similar to the porosity of matrix of binder IV. Changes of porosity of matrixes of binders IV and IV M found correlation in observed variations of compressive strength (Fig.4).

Characteristic feature of matrix of binder V (binder containing 85% of granulated blast furnace slag) is large amount of gel pores (< 10 nm; fig. 7), which is favourable for immobilising properties of the matrix.

5. Immobilisation of heavy metals in matrixes based on composite binders

One of the methods allowing to determine the effectiveness of solidification of waste in matrixes based on composite binders is the evaluation of the immobilisation level of heavy metals. In order to establish the immobilisation potential is necessary to determine the washing out level of heavy metals from solidification matrixes. There are various methods differing with process setting time, material size reduction, pH of leaching media, or with the way of leaching (static or dynamic) (12, 15-16, 19). The results of research, which are presented in this paper, were obtained thanks to DEV-S4 method. The method is quick, with good repeatability of results (12). According to this method, 100 g of ground sample, with grain dimension <10mm is placed in 2 dm³ polyethylene container. To the material 1dm³ of distilled water is added. Tightly closed container is shaken at room temperature for 24 hours. The conditions of shaking have to be adjusted, so that the material grains would not be further ground in powder, as it causes the exposure of new surfaces which may again undergo the process of leaching. The obtained solutions are than instrumentally analysed for concentration of heavy metals (mass spectrometry with plasma inductively excited was used in the presented study). The obtained immobilisation level of heavy metals of

Tablica 6 \ Table 6

WYTRZYMAŁOŚĆ NA ZGINANIE RF I ŚCISKANIE RC SPOIW MIESZANYCH.
 FLEXURAL RF AND COMPRESSIVE RC STRENGTH OF COMPOSITE BINDERS.

Nr spoiwa No of binder	Wytrzymałość w MPa po upływie Strength in MPa after							
	7 dni 7 days		28 dni 28 days		90 dni 90 days		180 dni 180 days	
	R _f	R _c	R _f	R _c	R _f	R _c	R _f	R _c
I	3,5	18,4	4,3	33,1	6,5	36,4	8,2	40,4
II	4,3	16,7	4,3	19,2	5,1	21,1	5,8	24,1
III	3,5	11,2	4,4	19,4	4,8	22,4	5,5	25,0
IV	1,2	4,5	3,4	14,1	5,0	24,5	7,4	33,3
V	3,6	10,7	4,1	20,1	5,0	22,8	6,3	29,5

