

SO₂对燃料型NO生成的影响机理

肖海平¹, 周俊虎², 刘建忠², 孙保民¹

- (1. 电站设备状态监测与控制教育部重点实验室(华北电力大学), 北京市 昌平区 102206;
2. 能源清洁利用国家重点实验室(浙江大学), 浙江省 杭州市 310027)

Effect Mechanism of SO₂ on Fuel-NO's Formation

XIAO Hai-ping¹, ZHOU Jun-hu², LIU Jian-zhong², SUN Bao-min¹

- (1. Key Laboratory of Condition Monitoring and Control for Power Plant Equipment (North China Electric Power University), Ministry of Education, Changping District, Beijing 102206, China; 2. State Key Laboratory of Clean Energy Utilization (Zhejiang University), Hangzhou 310027, Zhejiang Province, China)

ABSTRACT: Aim to uncover interaction mechanism between SO₂ and NO_x during coal combustion, the program Chemkin was used to investigate effect mechanism of SO₂ on formation of fuel-NO during combustion of volatile, considering three factors such as hydrocarbon's combustion, formation of NO_x and interaction between SO₂ and NO_x. The results indicated that reaction of HCN oxidation to NO finished in milliseconds, and radicals were important reactants or resultants of main elemental reactions during oxidation of HCN. Concentration of radicals had important effect on rate and extent of reaction. Effect of SO₂ on formation of fuel-NO was faintness under rich oxygen condition. As for poor oxygen condition, Production rate and output of fuel-NO decreased with concentration of SO₂ increasing. Concentration of radicals decreased for radicals were catalyzed to molecules by SO₂, and intermediate were HSO₂ and SO₃. Therefore, SO₂ can restrain the formation of fuel-NO effectively under poor oxygen condition.

KEY WORDS: nitrogen-sulfur interaction; fuel-NO; elemental reaction; kinetic simulation

摘要: 为了揭示燃煤过程中SO₂和NO_x的相互影响机理, 采用Chemkin程序, 综合考虑碳氢化合物燃烧、氮氧化物生成和硫氮反应3方面因素, 探讨挥发分燃烧过程中SO₂气体对燃料型NO生成的影响机理。计算结果表明, HCN氧化生成燃料型NO的反应在毫秒级时间内完成, 占控制地位的基元反应都涉及到自由基, 自由基的浓度决定反应的速率和进行程度。富氧情况下SO₂对燃料型NO的生成影响非常微弱。在贫氧条件下, 增大SO₂浓度, 燃料NO的生成速率和生成

量下降, 原因可以归结为SO₂通过中间产物HSO₂和SO₃, 催化整合了自由基, 降低了自由基浓度。因此, 贫氧工况下SO₂对燃料NO的生成具有强烈抑制作用。

关键词: 氮-硫反应; 燃料型NO; 基元反应; 动力学模拟

0 引言

SO₂和NO_x是煤燃烧产生的主要气体污染物。早期的研究较多集中在SO₂及NO_x各自的生成机理上^[1-10]。而有关SO₂和NO_x之间的相互影响机理的研究比较少见。研究煤燃烧过程中SO₂与NO_x相互反应的动力学机理, 不仅可以更为精确地描述NO_x的形成过程, 还可以为SO₂和NO_x等污染物的综合控制提供理论指导。

文献[11-17]主要通过实验研究SO₂对NO_x的影响。Francesco^[11]将煤分别处于空气和O₂/N₂/SO₂气氛中燃烧, 对比得出SO₂对NO形成的作用。试验发现在贫燃料区高SO₂浓度的工况下, CO和N₂O的生成速率增大, 而NO生成速率下降。Lisa等^[12]在乙烷燃烧过程中通入氨和H₂S, 研究硫对NO_x形成的影响。当燃料空气比为0.8~1.6时, 硫的加入减少了热力NO_x型和燃料型NO_x的生成。当加入H₂S的质量百分比从0.03%增大到0.06%, 热力型NO_x析出量减少率从5%增大到10%。燃料型NO_x析出量的减少率从10%增大到20%。文献[13]的实验表明在富燃料区, 硫的加入促进了燃料型NO的形成。而在贫燃料区, 硫的加入减少了热力NO的形成。Corley等^[14]认为N可以与SO发生直接作用, 从而达到还原NO的目的。Jeffries等^[15]认为富燃料状态下, 含硫物相SN可以将

基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目(2006CB200303); 新世纪优秀人才支持计划(NCET-04-0533)。

Project Subsidized by the Special Funds for Major State Basic Research Projects of China (2006CB200303).

NO还原成N₂。Molero^[16]研究了重油燃烧过程中SO₂对NO、NO₂和N₂O生成的影响。燃料空气比为 0.833 时,加入的SO₂降低了NO排放量,燃料空气比为 1.2 时,加入的SO₂增大了NO₂的排放量。Hampartsoumian^[17]在 20 kW 沉降炉上研究煤火焰中 N 和 S 的相互作用。试验发现SO₂气体降低了热力型 NO 的析出量。采用煤作为燃料,在富燃料区,加入SO₂后,燃料型NO的生成量增加了 20%,而在贫燃料区,加入SO₂后,NO的析出量减小。

燃烧过程中SO₂气体对NO生成的影响机理非常复杂,受到氮硫含量、燃烧温度、炉内氧量、停留时间等多种因素的影响,简单的试验难以对其进行精确的描述。本文采用化学反应动力学软件 Chemkin,综合考虑含氮气体、含硫气体、碳氢化合物的相互作用,从动力学角度揭示SO₂对燃料型 NO 快速生成过程的影响机理。

1 计算模型

1.1 基元反应模型

含氮物相、含硫物相和碳氢化合物在燃烧过程中会发生相互反应。因此,研究NO_x的生成特性,必须结合碳氢化合物的燃烧过程和含硫物相对含氮物相的反应,才能更真实地描述NO_x的形成规律。本文采用Leeds综合模型^[18],该模型包括碳氢燃烧模型、NO_x生成模型和含硫物与含氮物相反应模型,考虑了C、H、O、N、S 5 种元素,涉及到 78 种燃烧过程中常见反应物或中间产物。模块中的 892 个基元反应详尽地描述了小分子碳氢化合物的燃烧,NO_x的生成与分解、含硫物相与NO_x反应这 3 大方面。基元化学反应方程中反应速率常数和热力学数据来自Leeds模型和NSAS数据库。

1.2 Chemkin 计算模块

Chemkin-III 软件是美国 Sandia 国家实验室开发的化学反应动力学软件包,用于模拟气相化学反应和表面化学反应动力学,可以处理和计算燃烧中涉及的化学问题。本文主要使用了 Chemkin 的 AURORA 模块以及产物生成速率分析法(rate-of-production analysis, ROP)来分析含硫物相对 NO 生成过程的影响机理。采用 AURORA 模块中的 PSR 模型来模拟绝热封闭系统的化学反应,假设气相反应物均匀混合,忽略气体的加热升温过程,该模块主要涉及到的质量控制和能量控制方程分别为:

$$\frac{d\phi_i}{dt} = \frac{\omega_i W_i}{\rho} \quad (1)$$

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{1}{\rho c_p} \sum_{i=1}^{N_s} h_i \omega_i W_i \quad (2)$$

式中: c_p 为质量定压比热; ω_i 为组分 i 的反应速率; W_i 为组分 i 的分子量; N_s 为反应体系的化学组分数。采用LSODE程序求解以上微分方程组。

ROP 分析,即生成速率分析,可以判别不同基元反应对物种的生成或分解的贡献程度,快速判断出反应体系中的主要基元反应。本文采用的基元反应为不可逆基元反应,而且仅限于气相反应,不涉及到气固反应,所以不考虑气固反应对 ROP 的影响,即只考虑气相反应对产物生成速率的影响。物种 K 的生成速率可以表示成相关基元反应速率的综合:

$$P_k = \dot{\omega}_k = \sum_{i=1}^I v_{ki} q_i \quad (3)$$

式中: v_{ki} 为第 i 个基元反应的化学当量系数; q_i 为第 i 个基元反应的反应速率; $v_{ki} q_i$ 为气相基元反应 i 对 K 物种生成速率的影响; I 为涉及 K 物种的基元反应的总数。

不同基元反应对物种 K 生成速率的贡献程度可以用 \bar{C}_{ki}^p 表示:

$$\bar{C}_{ki}^p = \max(v_{ki}, 0) q_i / \sum_{i=1}^I \max(v_{ki}, 0) q_i \quad (4)$$

Chemkin 根据 \bar{C}_{ki}^p 对不同基元反应进行重要程度的判别。

1.3 物理模型

煤粉炉中燃料型NO_x占氮氧化物总排放量的 75%~80%以上,且NO的生成量占到总氮氧化物的 95%以上。按生成途径划分,燃料型NO_x可以分为挥发分NO_x和焦炭NO_x,挥发分NO_x占总燃料型NO_x的 75%~95%。为了简化计算,本文针对挥发分燃烧生成的燃料型NO,探讨挥发分燃烧过程中SO₂对燃料型NO生成的影响机理,而不涉及焦炭燃烧生成的燃料型NO。

首先对煤粉挥发分的成分进行简化,采用NO_x的前驱物HCN来代表挥发分中的含氮物质,采用CH₄来代表煤的挥发分可燃物质,采用H₂S代表挥发分中的含硫物质。挥发分气体的体积百分数如下:CH₄为 96.4%;HCN为 0.6%;H₂S为 3%。按不同的过量空气系数送入空气,空气中只考虑O₂和N₂,O₂的体积分数为 21%,N₂的体积分数为 79%。在NO_x瞬

间反应生成阶段, 假设反应处在绝热封闭系统, 挥发分与空气均匀混合, 假设炉膛温度为 1300℃, 挥发分在瞬间析出, 忽略挥发分和空气的加热升温过程, 在以上假设条件的基础上, 采用Aurora模块分析煤粉燃烧过程中SO₂气体对燃料型NO生成过程的影响。

2 计算结果分析

2.1 HCN 氧化生成 NO 的特点

HCN氧化生成NO的过程非常迅速, 在本文设定环境下, 在毫秒级时间内HCN快速氧化生成NO。图 1 为模型计算出的HCN氧化过程中NO的摩尔分数随时间分布曲线。如图所示, 对于过量空气系数 α 为 0.8 的工况, 经过 1.35 ms后HCN反应完全, 生成NO的摩尔分数达到最大值 3.51×10^{-4} ; 对于过量空气系数 α 为 1.2 的工况, 经过 0.75ms的反应时间, HCN反应完全, 生成NO摩尔分数达到最大值 4.89×10^{-4} 。可见, 氧量越高, 则HCN氧化生成NO的量越多, 氧化反应进行完全所需的时间越短。模型计算结果表明, 过量空气系数 α 为 1.2 的工况, 在 0.65 ms时, HCN氧化生成NO的反应速率达到最大值, 即 $5.7 \times 10^{-5} \text{ mol}/(\text{cm}^3 \cdot \text{s})$, 而对于过量空气系数 α 为 0.8 的工况, 在 1.19ms时, 反应速率达到最大值 $2.45 \times 10^{-5} \text{ mol}/(\text{cm}^3 \cdot \text{s})$ 。因此氧气浓度越大, 则HCN氧化生成NO的反应速率越大。

以过量空气系数为 0.8 的工况为例, 针对HCN氧化生成NO的过程进行ROP分析, 按照不同基元反应对NO生成的贡献程度大小, 依次将占控制地位的基元反应列出, 如表 1。其中ROP系数为该基元反应对物种NO的生成速率, $\text{mol}/(\text{cm}^3 \cdot \text{s})$ 。ROP系数为正数时, 该基元反应促进了物种NO的生成, 当ROP析出为负数时, 则基元反应消耗分解了物种NO。

从表 1 可知, 在 HCN 氧化生成 NO 过程, 占

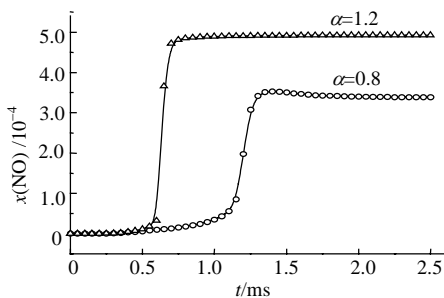


图 1 HCN 氧化生成 NO 分布曲线

Fig. 1 Distribution of NO generated from oxidation of HCN

表 1 NO 生成过程的主要基元反应
Tab. 1 Main elemental reactions during formation of NO

ROP 系数	基元反应
1.10×10^{-6}	$\text{HNO} + \text{M} \Rightarrow \text{H} + \text{NO} + \text{M}$
8.48×10^{-7}	$\text{H} + \text{HNO} \Rightarrow \text{H}_2 + \text{NO}$
6.02×10^{-7}	$\text{N} + \text{OH} \Rightarrow \text{NO} + \text{H}$
5.50×10^{-7}	$\text{OH} + \text{HNO} \Rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
2.00×10^{-7}	$\text{O} + \text{NH} \Rightarrow \text{NO} + \text{H}$
1.26×10^{-7}	$\text{HNO} + \text{O}_2 \Rightarrow \text{NO} + \text{HO}_2$
1.08×10^{-7}	$\text{O}_2 + \text{N} \Rightarrow \text{NO} + \text{O}$
7.76×10^{-8}	$\text{O} + \text{HNO} \Rightarrow \text{OH} + \text{NO}$

控制地位的基元反应都涉及到自由基, 可见 O、H、OH 等自由基在 HCN 氧化生成 NO 过程中充当重要的作用。自由基浓度直接影响反应速率。不同过量空气系数下, 反应体系中所含自由基浓度的不同。随氧量增大, 自由基浓度提高, HCN 氧化生成 NO 的转化率提高, 反应速率明显增大。

2.2 SO₂对燃料型NO生成的影响机理

为了研究SO₂气体对燃料型NO的影响机理。在反应器中加入SO₂气体, SO₂气体的体积分数分别为 1%, 2%和 3%。图 2 为贫氧条件下($\alpha=0.8$)NO的摩尔分数分布曲线, 经过 1.38 ms的时间, NO的生成过程基本已经结束, 随后NO的摩尔分数基本维持不变。为了便于对比, 取 2.5 ms时数据进行分析, 挥发分燃烧生成的NO的摩尔分数为 3.39×10^{-4} , 加入SO₂气体后, NO的生成量明显下降, 当SO₂体积分数为 1%时, NO的摩尔分数为 3.15×10^{-4} , 与原工况相比, NO的生成量下降了 6.94%; 当SO₂体积分数为 3%, NO在 2.5ms时的摩尔分数为 2.51×10^{-4} , 与原工况相比, NO的生成量下降了 25.89%。在贫氧条件下, 加入SO₂气体的量越大, 则NO的生成量越少。显然, 贫氧工况下SO₂对燃料NO的生成具有强烈的抑制作用。

图 3 为富氧条件下($\alpha=1.2$)NO的析出曲线, 经过 0.8 ms的反应时间, HCN氧化生成NO的反应基本已经结束, 对于未添加SO₂的原工况, NO的最终摩尔分数稳定在 4.88×10^{-4} 。添加SO₂后NO的生成量变化很小, 例如, 加入SO₂的摩尔分数为 3%

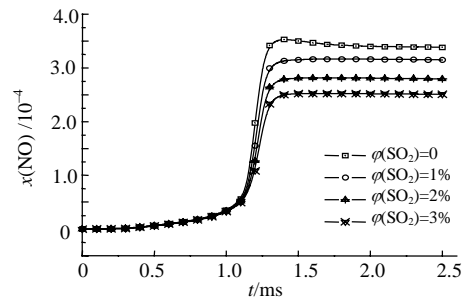


图 2 贫氧工况 NO 析出曲线

Fig. 2 Distribution of NO under poor oxygen condition

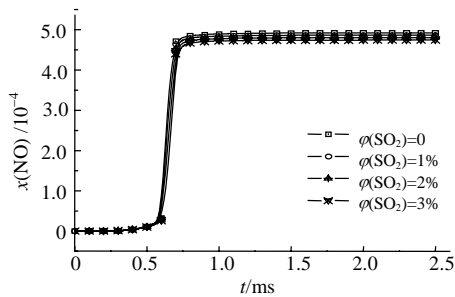
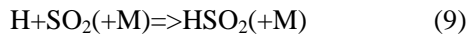
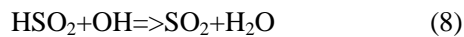
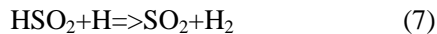
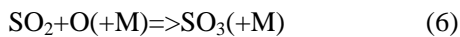
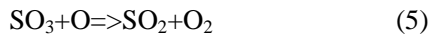


图 3 富氧工况 NO 析出曲线

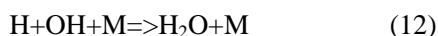
Fig. 3 Distribution of NO under rich oxygen condition
 时, NO 的最终摩尔分数为 4.74×10^{-4} , 与原工况相比, NO 的浓度仅下降 3.7%。因此, 富氧工况下 SO₂ 对 NO 的影响几乎可以忽略。

取 $\alpha=0.8$, 研究贫氧条件下 SO₂ 对燃料型 NO 生成的影响机理。图 4、5、6 分别描述了不同 SO₂ 浓度下挥发分燃烧过程中自由基(H、O、OH)的浓度变化曲线, 随燃烧进程, 自由基浓度先增大后减小, 浓度分布曲线呈尖峰状。对于未加 SO₂ 气体的原工况, 燃烧过程中自由基 H 的最大摩尔分数为 0.809%, 自由基 O 的最大摩尔分数为 5.76×10^{-4} , 自由基 OH 的最大摩尔分数为 0.225%, 而加入 SO₂ 气体后, 自由基的摩尔分数严重下降。例如, 当加入摩尔分数为 3% 的 SO₂, 燃烧过程中自由基 H 的最大摩尔分数为 0.429%, 仅为原工况峰值的 53.03%; 自由基 O 的最大摩尔分数为 2.40×10^{-4} , 仅为原工况峰值的 41.69%; 自由基 OH 的最大摩尔分数为 0.138%, 仅为原工况峰值的 61.33%。显然 SO₂ 严重抑制了自由基的生成, 降低了自由基的浓度。

通过研究 SO₂ 与自由基的反应发现, 自由基 H、OH、O 通过基元反应式(5)~(7)被结合成 H₂、O₂、H₂O, 从而降低了自由基的浓度。基元反应为



将基元反应(5)和(6)结合可以得到反应(10); 将基元反应(9)和(7)结合可以得到反应(11); 而将基元反应(9)与(8)结合可以得到反应(12)。基元反应式(5)~(9)的实际效果可以由基元反应式(10)~(12)来表述:



显然, SO₂ 在基元反应式(10)~(12)中起催化作用。在自由基结合成大分子的过程中, SO₂ 仅仅充当催化剂, 在反应前后, SO₂ 的浓度没有发生变化, 而自由基 H、OH、O 由于 SO₂ 的催化而结合成大分子。其中, HSO₂ 和 SO₃ 是自由基结合成大分子过程中的中间过渡产物。

图 7 为不同 SO₂ 浓度下 NO 的生成速率曲线。随着挥发分燃烧的进程, NO 的生成速率先快速增大, 在 1.2 ms 左右达到最大速率, 随后反应速率快速减小, 曲线呈尖峰状。对于未加入 SO₂ 气体的原工况, NO 的最大生成速率为 $2.46 \times 10^{-5} \text{ mol}/(\text{cm}^3 \cdot \text{s})$ 。加入 SO₂ 气体后, 随 SO₂ 浓度增大, NO 的生成速率下降, 对于 SO₂ 的摩尔分数为 3% 的工况, NO 的最大生成速率为 $1.12 \times 10^{-5} \text{ mol}/(\text{cm}^3 \cdot \text{s})$, 仅为原工况峰值的 45.53%。结合前期的分析可知, 贫氧情况

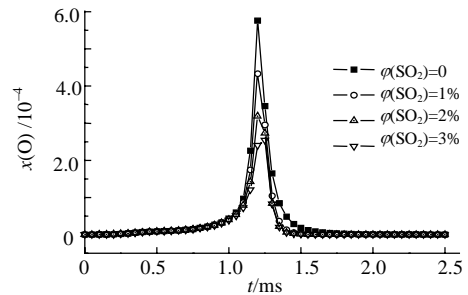


图 4 不同 SO₂ 浓度下自由基 O 分布曲线
Fig. 4 Distribution of radical O under different concentration of SO₂

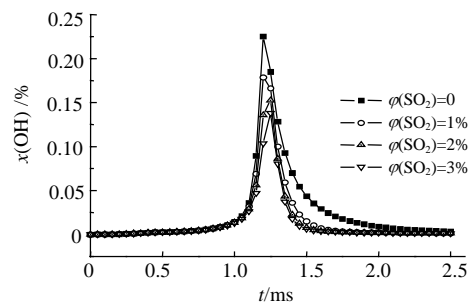


图 5 不同 SO₂ 浓度下 OH 浓度曲线
Fig. 5 Distribution of radical OH under different concentration of SO₂

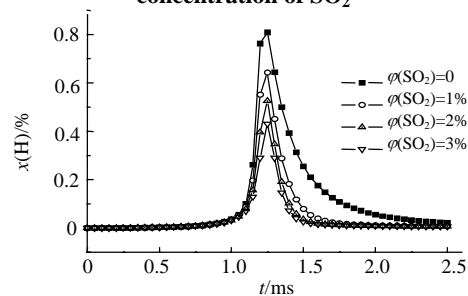


图 6 不同 SO₂ 浓度下 H 浓度曲线
Fig. 6 Distribution of radical H under different concentration of SO₂

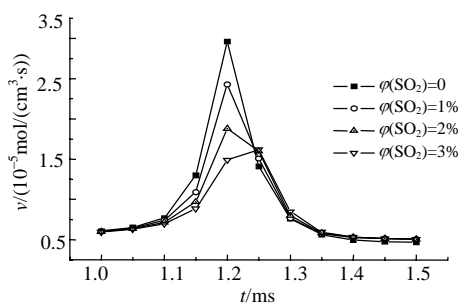


图7 不同SO₂浓度下NO生成速率曲线

Fig. 7 Curves of production rate of NO under different concentration of SO₂

下NO生成速率下降的原因可以归结为SO₂气体抑制了自由基的生成,降低了自由基浓度,导致HCN氧化生成燃料NO的速率下降。该结论与文献[11]的试验结果相吻合。而对于富氧工况,烟气中含有较高浓度的氧气,SO₂气体对烟气中自由基浓度的影响能力明显减弱,因此富氧情况下SO₂对NO生成的影响很小。

3 结论

(1) HCN氧化生成燃料型NO的过程非常迅速,反应在毫秒级时间内完成。占控制地位的8个基元反应都涉及到自由基,自由基的浓度在反应中起决定性作用。富氧工况自由基浓度大于贫氧工况下,导致燃料型NO生成速率和生成量远大于贫氧工况。

(2) 富氧情况下SO₂对燃料型NO生成的影响效果非常微弱,几乎可以忽略。在贫氧条件下,增大SO₂浓度,燃料型NO的生成速率和生成量下降。SO₂对燃料型NO的生成具有强烈的抑制作用,主要原因可以归结为SO₂催化整合了自由基(O、H、OH),降低了自由基浓度。其中,HSO₂和SO₃是SO₂催化整合自由基过程中的中间产物。

参考文献

- [1] Cheng Jun, Zhou Junhu, Liu Jianzhong, et al. Sulfur removal at high temperature during coal combustion in furnaces: a review [J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2003, 29(5): 381-406.
- [2] Altindag H, Gogebakan Y, Selcuk N. Sulfur capture for fluidized-bed combustion of high-sulfur content lignites[J]. *Applied Energy*, 2004, 79(4): 403-424.
- [3] Hua G, Johansena K D, Wedela S, et al. Review of the direct sulfation reaction of limestone[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2006, 32(4): 386-407.
- [4] Liu H, Katagiri S, Kaneko U, et al. Sulfation behavior of limestone under high CO₂ concentration in O₂/CO₂ coal combustion[J]. *Fuel*, 2000, 79(8): 945-953.
- [5] Davies N H, Hayhurst A N. On the formation of liquid melts of CaSO₄

and their importance in the absorption of SO₂ by CaO [J]. *Combustion and Flame*, 1996, 106(3): 359-362.

- [6] Glarborg P, Jensen A D, Johnsson J E. Fuel nitrogen conversion in solid fuel fired systems[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2003, 29(2): 89-113.
- [7] Hill S C, Douglas S L. Modeling of nitrogen oxides formation and destruction in combustion systems[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2000, 26(4-6): 417-458.
- [8] Satsuma A, Shimizu K I. In situ FT/IR study of selective catalytic reduction of NO over alumina-based catalysts[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2003, 29(1): 71-84.
- [9] 秦明, 吴少华, 孙绍增, 等. 六角切圆燃烧褐煤粉锅炉低NO_x燃烧技术研究[J]. *中国电机工程学报*, 2005, 25(1): 161-166. Qin Ming, Wu Shaohua, Sun Shaozeng, et al. Low NO_x emission study for six point tangential burning of PC boiler firing lignite coal [J]. *Proceedings of the CSEE*, 2005, 25(1): 161-166(in Chinese).
- [10] 高正阳, 阎维平, 刘忠. 再燃过程再燃煤粉燃料 N 释放规律的试验研究[J]. *中国电机工程学报*, 2004, 24(8): 241-245. Gao Zhengyang, Yan Weiping, Liu Zhong. Experimental investigation on fuel-N release characteristic of reburn fuel[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2004, 24(8): 241-245(in Chinese).
- [11] Miccio F, Loffler G, Wargadalam V J, et al. The influence of SO₂ level and operating conditions on NO_x and N₂O emissions during fluidised bed combustion of coals[J]. *Fuel*, 2001, 80(11): 1555-1566.
- [12] Pfeffler L D, Churchill S W. effect of fuel sulfur on nitrogen oxide formation in a thermally stabilized plug-flow burner[J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1989, 28(5): 1004-1010.
- [13] Hampartsoumian E, Nimmo W. An experimental investigation of sulphur - nitrogen interactions in turbulent spray flames[J]. *Combust. Sci. Technol.*, 1995, 110(11): 487-504.
- [14] Corley T L, Wendt J O L. Postflame behavior of nitrogenous species in the presence of fuel sulphur II: rich, CH₄/He/O₂ flames [J]. *Combustion and Flame*, 1984, 58(2): 141-152.
- [15] Jeffries J B, Crosley D R. Laser-induced fluorescence detection of the n s radical in sulphur and nitrogen doped methane flames[J]. *Combustion and Flame*, 1986, 64(1): 55-64.
- [16] Molero L J. Pollutant Formation and Interaction in the Combustion of Heavy Liquid Fuels[D]. London: University of London, 1998.
- [17] Hampartsoumian E, Nimmo W, Gibbs B M. Nitrogen sulphur interactions in coal flames[J]. *Fuel*, 2001, 80(7): 887-897.
- [18] Pill M J, Turanyi T, Hughes K J. Combined mechanisms, Release 3[EB/OL]. Leeds City, UK: The University of Leeds, 2004. <http://www.chem.leeds.ac.uk/Combustion/Combustion.html>.

收稿日期: 2007-02-21。

作者简介:

肖海平(1978—), 男, 博士, 讲师, 从事能源清洁利用方向的研究, dr_xiaohaiping@yahoo.com.cn;

周俊虎(1962—), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事环境及能源清洁利用方面的研究;

刘建忠(1965—), 男, 教授, 博士生导师, 从事煤的洁净燃烧技术研究;

孙保民(1959—), 男, 教授, 博士生导师, 从事燃烧数值模拟研究。

(责任编辑 王庆霞)