

NTA-HEDTA 复配络合铁溶液在错流旋转填料床内脱除 H_2S 的研究

罗莹,朱振峰,刘有智,祁贵生,张中哲

(中北大学山西省超重力化工工程技术研究中心,山西太原030051)

摘要:针对传统湿式氧化法脱硫技术工作硫容低、液气体积比高的不足,采用 NTA-HEDTA 复配络合铁溶液在错流旋转填料床中进行脱除 H_2S 的研究,以期进一步节约能耗。配制了一种 NTA-HEDTA 复配络合铁溶液,考察了气体流量、液体流量、错流旋转填料床转速、温度、pH 对配方溶液脱硫性能的影响,对配方溶液的稳定性进行了研究。结果表明,配方溶液最优配比为 $n(\text{NTA}):n(\text{HEDTA}):n(\text{Fe}^{3+})=1:5:5$,工作硫容为 2.64 g/L;最适宜工艺条件气体流量 $G=3\text{ m}^3/\text{h}$,液体流量 $L=50\text{ L/h}$,错流旋转填料床转速 1 000 r/min,温度 $T=25^\circ\text{C}$,pH=8.5 时,脱硫率达到 97%,液气体积比仅为 16.67 L/m^3 ,添加稳定剂苯甲酸钠可有效减缓配方溶液再生过程中络合剂的降解。

关键词:NTA;HEDTA;络合铁;错流旋转填料床; H_2S

中图分类号:TQ028.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)07-0130-05

Hydrogen sulfide removal with ferric chelates of NTA and HEDTA solutions in cross-flow rotating packed bed

LUO Ying, ZHU Zhen-feng, LIU You-zhi, QI Gui-sheng, ZHANG Zhong-zhe

(Research Center of Shanxi Province for High Gravity Chemical Engineering and Technology, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: For the low work sulfur capacity and high liquid-gas volume ratio of traditional wet oxidation desulfurization technology, ferric chelates of NTA and HEDTA solutions are used to remove hydrogen sulfide in cross-flow rotating packed bed, in order to reduce the energy consumption. A kind of ferric chelates of NTA and HEDTA solutions is firstly prepared, which is then used to study the influences factors of this method, including gas flow rate, liquid flow rate, rotary speed of cross-flow rotating packed bed, temperature and pH. The stability of the solutions is also investigated. The results indicate that the desulfurization efficiency and liquid-gas volume ratio are 97% and only 16.67 L/m^3 , respectively, under the follow conditions: 1:5:5 of $n(\text{NTA}):n(\text{HEDTA}):n(\text{Fe}^{3+})$, 2.64 g/L of work sulfur capacity, $3\text{ m}^3/\text{h}$ of gas flow rate (G), 50 L/h of liquid flow rate (L), 1 000 r/min of rotary speed of cross-flow rotating packed bed, 25°C of temperature and 8.5 of pH. In addition, using sodium benzoate as a stabilizer, the degradation of complex agent in the regeneration process can be effectively reduced.

Key words: NTA; HEDTA; ferric chelates; cross-flow rotating packed bed; H_2S

在石油炼制、天然气加工、煤气化等化工生产过程中,都会产生含有 H_2S 的气体^[1-3]。 H_2S 腐蚀设备,污染环境,危害人体健康,因此必须对含 H_2S 气体进行脱硫处理。随着绿色化、节能减排要求的提高,传统湿式氧化脱硫方法脱硫液硫容低、液体循环量大、脱硫成本高等弊端日益显现。络合铁法脱硫技术具有绿色环保、硫容高等优势^[4],近年来引起了人们的广泛关注,其原理是在 Fe^{3+} 的作用下,将溶解到脱硫液中的 H_2S 氧化为单质硫,还原产物 Fe^{2+} 通过鼓入空气氧化再生,实现脱硫液的循环使用^[5]。本文中以 NTA、HEDTA 作为络合剂,硫酸铁铵为铁源,配制了一种 NTA-HEDTA 复配络合铁脱硫液,并对其脱硫性能进行研究。鉴于常规塔式脱硫设备液气体积比下限受液泛线的制约,并不能充分发挥络合铁脱硫液高硫容的优势,而错流旋转填

料床通过填料的高速旋转来实现气液之间的高速传质,气速高,理论上不受液泛气速限制^[6],可充分发挥络合铁脱硫液的优势。因此,本文将错流旋转填料床作为反应器与络合铁法相结合,进行脱除 H_2S 的研究,试图在保证较高脱硫率的同时,减少脱硫运行过程中的液体循环量,降低脱硫成本。

1 实验部分

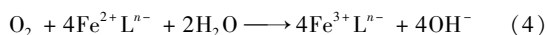
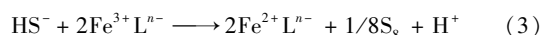
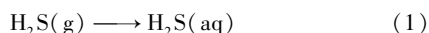
1.1 实验仪器和试剂

错流旋转填料床(自制);LZB-10 型液体流量计;LZB-25 型气体流量计;PLD-1206 型液泵;PHS-3C 型 pH 计;L5 型紫外可见分光光度计;HZ85-2 型磁力搅拌机;AUY120 型电子天平;MAX-XT 型 H_2S 气体检测仪; H_2S 钢瓶、 N_2 钢瓶等。

碳酸钠、NTA、HEDTA、硫酸铁铵,均为分析纯。

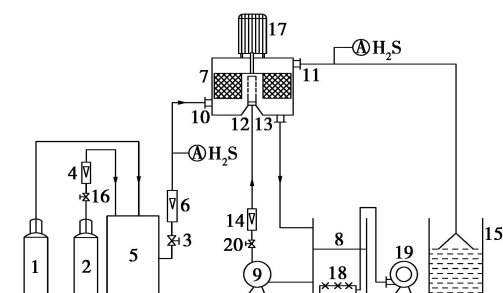
1.2 基本原理

络合铁溶液吸收 H₂S 分为 H₂S 溶于液相过程,液相中 H₂S 解离过程,HS⁻ 被 Fe³⁺ 氧化为单质硫过程 3 个阶段,有关方程见式(1)~式(3),其中 n 表示络合剂所带电荷,L 表示络合剂。通过鼓入空气进行 Fe²⁺ 的再生,如方程(4)所示。



1.3 工艺流程

工艺流程见图 1。



1—N₂ 钢瓶;2—H₂S 钢瓶;3,16,20—阀门;4,6—气体流量计;
5—配气罐;7—错流旋转填料床;8—脱硫液储槽;9—液泵;
10—气体进口;11—气体出口;12—脱硫液进口;
13—脱硫液出口;14—液体流量计;15—尾气吸收装置;
17—电机;18—气体分布器;19—空气鼓风机

图 1 错流旋转填料床内脱除 H₂S 工艺流程

如图 1 所示,来自 N₂ 瓶中的 N₂ 和 H₂S 瓶中的

(上接第 129 页)

5 结语

随着世界原油重质化及我国进口原油比例的增加,现代炼厂为了争取较好的经济效益,将越来越关注质量较差、组分较重的常压渣油和减压渣油的炼制工艺。两系列单开单停工艺可实现两系列渣油加氢装置一列停工换剂时另一列正常运行,增强了装置操作灵活性,减小了催化剂换剂期间渣油加氢装置对其关联装置的影响,提高了炼厂经济效益,将成为固定床渣油加氢工艺的发展趋势。

通过对比分析两系列单开单停工艺的发展历程,提炼出实现固定床渣油加氢装置单开单停技术的 3 个充分必要条件,包括独立的进料系统、独立的循环气系统和独立的循环油系统。这对现有炼厂改造及新建炼厂的工艺选择具有一定的指导意义。

H₂S 进入配气罐 5 中混合均匀,调节阀门 3 和 16 配成体积分数约为 $5\ 000 \times 10^{-6}$ H₂S 模拟气。模拟气经气体流量计 6 计量后由错流旋转填料床底部进入,沿轴向通过填料层。来自脱硫液储槽 8 中的络合铁脱硫液在液泵作用下,经液体流量计 14 计量后,通过错流旋转填料床中心的液体分布器均匀喷洒在填料层内缘,在离心力作用下沿径向向外缘运动,同时与向上运动的 H₂S 于填料上错流接触反应,然后经器壁汇集于错流旋转填料床底部,流入脱硫液储槽。反应后剩余的 H₂S 经尾气吸收装置 15 吸收后排空。来自鼓风机 19 的空气经气体分布器 18 后鼓入脱硫富液中,进行富液再生。

1.4 实验方案

首先,配置一系列不同 NTA/HEDTA 摩尔比的络合铁脱硫液,通过比较脱硫率与工作硫容确定最优配比;其次,考察气体流量、液体流量、错流旋转填料床转速、温度、pH 对脱硫率的影响,得出最佳工艺条件;最后,在最佳工艺条件下,对配方溶液的稳定性进行研究。

1.5 评价指标与分析方法

(1) 评价指标

以脱硫率、穿透时间、工作硫容作为评价配方溶液脱硫性能的指标。脱硫率定义如式(5)所示,其中 ρ_0 表示进气 H₂S 体积分数 ($\times 10^{-6}$), ρ 表示脱硫后尾气 H₂S 体积分数, E 表示脱硫率(%);穿透时间定义为配方溶液脱硫率从 100% 降到 80% 所持续

参考文献

- [1] 李大东. 支撑未来炼油工业发展的若干关键技术[J]. 催化学报,2013,34(1):48-60.
- [2] 夏恩冬,吕倩,王刚,等. 国内外渣油加氢技术现状与展望[J]. 精细石油化工进展,2008,9(8):42-46.
- [3] 刁望升. 国内渣油加氢装置概况[J]. 炼油技术与工程,2007,37(3):36-40.
- [4] 周艳,苏栋根,谭正湘. 国内外渣油加氢处理技术现状[J]. 石化技术,2002,9(4):243-246.
- [5] 海南 8 Mt/a 炼油厂技术集成及工业应用和大型化渣油加氢工艺及工程技术开发通过技术鉴定[J]. 石油化工设计,2008,25(3):32.
- [6] 于天水,赵宏国. 大连石化渣油加氢装置催化剂寿命预测及原油加工建议[J]. 中外能源,2011,16(1):90-93.
- [7] 刘家明. 渣油加氢工艺在我国的应用[J]. 石油炼制与化工,1998,29(6):17-21.
- [8] 孙振光,王瑞旭. UFR/VRDS 工艺整体优化技术应用[J]. 石油炼制与化工,2008,39(3):6-11. ■

的时间,用 t_b 表示 (min);工作硫容定义为单位体积配方溶液在其穿透时间内所吸收的 H_2S 质量,用 S 表示 (g/L)。

$$E = [(\rho_0 - \rho) / \rho_0] \times 100\% \quad (5)$$

以络合剂降解率作为评价配方溶液稳定性的指标,用配方溶液中 Fe^{3+} 摩尔浓度的变化间接表示降解率,如式 (6) 所示。其中 η 表示络合剂降解率 (%), C_0 表示初始 Fe^{3+} 摩尔浓度, C_i 表示第 i 次循环后 Fe^{3+} 摩尔浓度 (配方溶液 Fe^{3+} 耗尽后进行再生,吸收-再生 1 次视为 1 次循环)。

$$\eta = [(C_0 - C_i) / C_0] \times 100\% \quad (6)$$

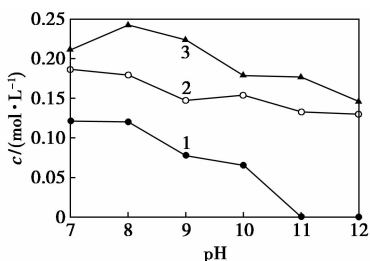
(2) 分析方法

采用邻菲罗啉分光光度法检测 Fe^{3+} 浓度:对硫酸铁铵溶液进行紫外-可见光谱全程扫描,确定最大吸收波长 ($\lambda = 512 \text{ nm}$) 和吸光度,对摩尔浓度做标准工作曲线,待测溶液用内插法确定摩尔浓度;采用 H_2S 气体检测仪检测 H_2S 体积分数 ($\times 10^{-6}$)。

2 结果与讨论

2.1 溶液配方筛选

25°C 条件下,将 NTA、HEDTA、NTA 与 HEDTA 按摩尔比 1:1 混合 3 种络合剂分别与 Fe^{3+} 配成络合铁溶液,考察不同 pH 下 3 种络合铁溶液中 Fe^{3+} 饱和摩尔浓度,如图 2 所示。



1—NTA; 2—HEDTA; 3—NTA + HEDTA

图 2 不同 pH 下 3 种络合铁溶液中 Fe^{3+} 饱和摩尔浓度

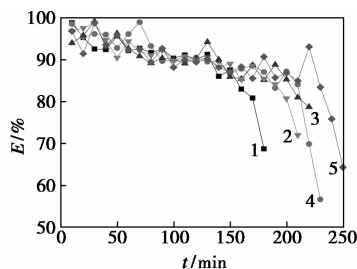
由图 2 可以看出,NTA、HEDTA 复配络合剂配制成的络合铁溶液中 Fe^{3+} 饱和摩尔浓度最高,说明 NTA 与 HEDTA 对 Fe^{3+} 的络合具有协同作用。 Fe^{3+} 浓度越高,工作硫容越大,因此本文中选择不 NTA-HEDTA 复配络合铁溶液进行脱除 H_2S 的研究。

在 25°C,气体流量 $G = 1 \text{ m}^3/\text{h}$,液体流量 $L = 40 \text{ L/h}$,错流旋转填料床转速 1 000 r/min 条件下,按照 $n(\text{NTA} + \text{HEDTA}) : n(Fe^{3+})$ 摩尔比为 1.2:1 的原则,按表 1 配制 5 种不同 NTA/HEDTA 摩尔比的配方溶液,并用 Na_2CO_3 调节 pH 至 8.5。各取体积

$V = 10 \text{ L}$ 的配方溶液,脱硫过程中不进行再生处理,5 种配方溶液脱硫率随时间的关系见图 3。

表 1 5 种配方溶液 NTA/HEDTA 摩尔比

配方溶液	配方 1	配方 2	配方 3	配方 4	配方 5
$n(\text{NTA}) : n(\text{HEDTA})$	5:1	3:1	1:1	1:3	1:5



1—配方 1; 2—配方 2; 3—配方 3; 4—配方 4; 5—配方 5

图 3 不同配方溶液脱硫率 E 与时间 t 的关系

由图 3 可以看出,随着含 H_2S 酸性气体不断鼓入,配方溶液 pH 会降低,不利于 H_2S 的吸收,因此脱硫率呈缓慢降低趋势;到反应后期,配方溶液中 Fe^{3+} 耗尽,不再具有脱硫能力,脱硫率迅速降低。按照定义,配方溶液的工作硫容计算式为:

$$dS = \{ (1\ 000/60)G \cdot dt \cdot [\rho_0 / (1 \times 10^6)] \cdot (E/100) \cdot 34 \} / 22.4V \quad (7)$$

设配方溶液脱硫率与时间的函数关系为 $E = f(t)$,整理得到:

$$S = [(2.53 \times 10^{-7} \rho_0 G) / V] \int_0^{t_b} f(t) dt \quad (8)$$

用 Matlab 软件对 $f(t)$ 进行拟合,得到各配方溶液 $E = f(t)$ 的具体函数关系式,进而根据式 (8) 计算出各自工作硫容。结果见表 2。

表 2 5 种配方溶液工作硫容 g/L

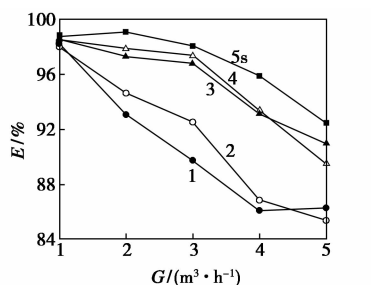
配方溶液	配方 1	配方 2	配方 3	配方 4	配方 5
工作硫容	1.97	2.30	2.43	2.45	2.64

可以看出,配方溶液 5 工作硫容最高,为 2.64 g/L,因此选择配方溶液 5 进行接下来的实验研究。

2.2 气体流量 G 与液体流量 L 对脱硫率 E 的影响

在 25°C, pH = 8.5, 错流旋转填料床转速 1 000 r/min 条件下,气体流量与液体流量对脱硫率 E 的影响如图 4 所示。

由图 4 可以看出,随着气体流量 G 增大,脱硫率 E 逐渐降低,这是因为气体流量升高使气液接触时间缩短,不利于 H_2S 的脱除。而随着液体流量 L 的升高,脱硫率 E 则呈现递增趋势,分析原因,液体



液体流量:1—30 L/h;2—40 L/h;3—50 L/h;
4—60 L/h;5—70 L/h

图4 气体流量 G 和液体流量 L 对
脱硫率 E 的影响

流量升高一方面使床内气液两相的接触机会增加,另一方面使填料的润湿性增大,加快了填料表面的液膜更新速率,二者综合作用,脱硫率升高。考虑到提高脱硫率和降低液气体积比 2 个指标,将气体流量、液体流量分别定为 $3 \text{ m}^3/\text{h}$ 、 50 L/h 较为适宜,此时脱硫率为 97%、液气体积比为 $16.67 \text{ L}/\text{m}^3$,且此液气体积比远低于文献[7]中报道的以填料塔为脱硫设备脱硫率达 94% 以上时所需的最小液气体积比 ($35 \text{ L}/\text{m}^3$),说明本方法可有效降低脱硫液循环量,节约能耗。

2.3 错流旋转填料床转速对脱硫率 E 的影响

在 25°C , $\text{pH} = 8.5$, 气体流量 $G = 3 \text{ m}^3/\text{h}$, 液体流量 $L = 50 \text{ L/h}$ 条件下,错流旋转填料床转速对脱硫率 E 的影响如图 5 所示。

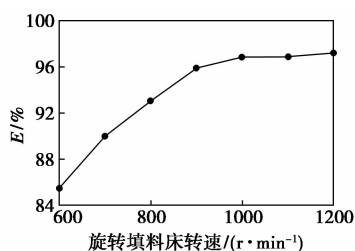


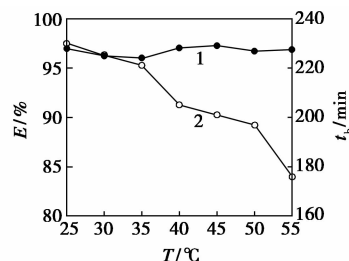
图5 错流旋转填料床转速对脱硫率 E 的影响

由图 5 可以看出,错流旋转填料床转速由 $600 \text{ r}/\text{min}$ 增加到 $1200 \text{ r}/\text{min}$ 时,脱硫率 E 逐渐增大。这是因为在错流旋转填料床中,转速增大意味着填料对液相的剪切作用增加,使得气液界面更新速度加快,提高了传质效率。然而,转速的提高也意味着动力消耗的增加,从图 5 中看出超重力因子从 $1000 \text{ r}/\text{min}$ 开始,递增程度趋于平缓,考虑到能耗,将转速定为 $1000 \text{ r}/\text{min}$ 较为适宜。

2.4 温度 T 对脱硫率 E 和穿透时间 t_b 的影响

$\text{pH} = 8.5$, 气体流量 $G = 3 \text{ m}^3/\text{h}$, 液体流量 $L =$

$50 \text{ L}/\text{h}$, 错流旋转填料床转速 $1000 \text{ r}/\text{min}$, 配方溶液体积 $V = 10 \text{ L}$ 条件下,温度 T 对脱硫率 E 、穿透时间 t_b 的影响如图 6 所示。



1—脱硫率;2—穿透时间

图6 温度 T 对脱硫率 E 和穿透时间 t_b 的影响

图 6 显示,温度对脱硫率基本无影响,这是因为 H_2S 在配方溶液中溶解度随温度升高而减小,不利于其物理吸收,但温度升高能够加快化学反应速率,两相抵消,脱硫率基本不变。然而随着温度升高,穿透时间逐渐降低。分析原因,温度升高使 2 种络合剂的稳定常数 ($\lg K_{\text{NTA}}$ 、 $\lg K_{\text{HEDTA}}$) 下降^[8],造成配方溶液中的 Fe^{3+} 含量降低,所以穿透时间下降。在实验研究范围内,反应温度定为 25°C 较为适宜。

2.5 配方溶液 pH 对脱硫率 E 的影响

在 25°C , 气体流量 $G = 3 \text{ m}^3/\text{h}$, 液体流量 $L = 50 \text{ L/h}$, 错流旋转填料床转速 $1000 \text{ r}/\text{min}$ 条件下,配方溶液 pH 对脱硫率 E 的影响如图 7 所示。

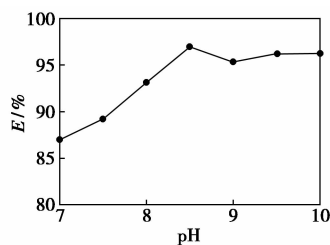


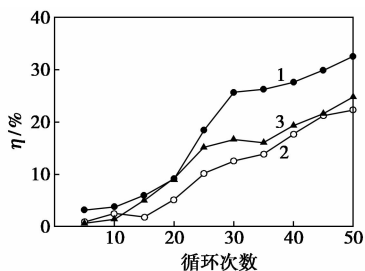
图7 pH 对脱硫率 E 的影响

图 7 显示,脱硫率随 pH 升高而不断增大, $\text{pH} = 8.5$ 时脱硫率可达 97%,之后 pH 升高脱硫率基本维持不变。分析原因,由于 H_2S 是酸性气体,因此, pH 升高将促进配方溶液对 H_2S 的吸收,脱硫率升高;但随着 pH 进一步升高,配方溶液中络合铁离子羟基化程度加剧,形成 $\text{Fe}^{3+} \text{L}_{\text{NTA}}^{3-} (\text{OH}^-)$ 、 $\text{Fe}^{3+} \text{L}_{\text{HEDTA}}^{4-} (\text{OH}^-)$ 甚至 $\text{Fe}^{3+} \text{L}_{\text{HEDTA}}^{4-} (\text{OH}^-)_2$,削弱了 Fe^{3+} 对 HS^- 的反应活性^[9-11],脱硫率不再升高。另外,配方溶液 pH 增大也会加剧副反应的发生^[12]。综合考虑,配方溶液 pH 定为 8.5 较为适宜。

2.6 配方溶液稳定性研究

在 25°C , $\text{pH} = 8.5$, 气体流量 $G = 3 \text{ m}^3/\text{h}$, 液体

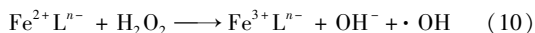
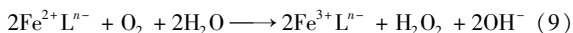
流量 $L = 50 \text{ L/h}$, 错流旋转填料床转速 $1\ 000 \text{ r/min}$ 条件下, 循环次数对配方溶液中络合剂降解率 η 的影响如图 8 所示。



1—无稳定剂; 2— $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; 3— $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$

图 8 循环次数对降解率 η 的影响

由图 4 可知, 配方溶液中络合剂降解率 η 随循环次数增加呈递增趋势, 这是因为 Fe^{2+} 再生过程中产生了强氧化性的中间物质 $\cdot\text{OH}$, 如方程 (9)、(10) 所示。 $\cdot\text{OH}$ 攻击络合剂, 使络合剂降解。



本文中选取 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 与苯甲酸钠作为稳定剂, 试图减缓络合剂的降解率。对比发现, 添加 2 种稳定剂后络合剂降解情况均得到一定程度缓解, 循环 50 次后降解率比不添加稳定剂分别减少 7.72% 和 10.20%。 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 能减缓络合剂降解的原因是它具有还原性, 可部分消耗 Fe^{2+} 再生过程中产生的 $\cdot\text{OH}$, 从而减缓络合剂降解。苯甲酸钠能减少络合剂降解的原因是它与 $\cdot\text{OH}$ 具有很高的亲和力, 且与 $\cdot\text{OH}$ 反应产生的羟基化的苯甲酸盐与水杨酸对铁也有一定的络合作用, 有助于提高配方溶液络合铁体系的稳定性。综合比较, 选择苯甲酸钠作为稳定剂较为适宜。

3 结论

(1) 以 NTA、HEDTA 为络合剂, 硫酸铁铵为铁源, 配制了一种络合铁脱硫液, 配方组成为 $n(\text{NTA}) : n(\text{HEDTA}) : n(\text{Fe}^{3+}) = 1 : 5 : 5$, 工作硫容 $S = 2.64 \text{ g/L}$ 。

(2) 用 NTA-HEDTA 复配络合铁溶液在错流旋转填料床内脱除 H_2S 节能降耗效果显著。在最佳

工艺条件气体流量 $G = 3 \text{ m}^3/\text{h}$, 液体流量 $L = 50 \text{ L/h}$, 错流旋转填料床转速 $1\ 000 \text{ r/min}$, 温度 $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 8.5$ 时, 脱硫率可达 97%, 此时液气体积比仅为 16.67 L/m^3 , 与传统湿式氧化法相比, 液气体积比有了大幅度缩小。

(3) 添加稳定剂苯甲酸钠可减缓配方溶液中络合剂的降解, 延长使用寿命。

参考文献

- [1] 林贤女. 石油炼制行业恶臭治理技术的应用[J]. 石油化工安全环保技术, 2011, 27(2): 60-61.
- [2] 孙宝江, 宋荣荣, 王志远. 高含硫化氢天然气气侵时的溢流特性[J]. 中国石油大学学报: 自然科学版, 2012, 36(1): 73-79.
- [3] 夏迎迎, 付炜, 田大林, 等. 石灰石高温煤气脱硫的试验研究[J]. 环境工程学报, 2009, 3(11): 2026-2030.
- [4] 段庆阳. 络合铁脱硫工艺技术的应用[J]. 内蒙古石油化工, 2013, 39(8): 103-104.
- [5] Piché S, Larachi F. Hydrosulfide oxidation pathways in oxie solutions containing iron (III) chelates[J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(4): 1206-1211.
- [6] 祁贵生, 刘有智, 潘红霞, 等. 错流旋转填料床中湿式氧化法脱除气体中硫化氢[J]. 石油学报: 石油加工, 2012, 28(2): 195-199.
- [7] 季广祥. 提高以氨作碱源焦炉煤气氧化法脱硫效率的必要条件[J]. 煤化工, 2009, 34(1): 57-60.
- [8] 游效曾. 配位化合物的结构和性质[M]. 北京: 科学出版社, 2012.
- [9] Wubs H J. Application of iron chelates in hydrodesulphurisation[D]. Groningen: University of Groningen, 1994.
- [10] Neyaglov A A, Digurov N G, Bukharkina T V, et al. Kinetics and reaction mechanism of the liquid-phase oxidation of hydrogen sulfide by a chelate complex of trivalent iron ($\text{Fe}^{3+}\text{EDTA}^-$)[J]. Kinetics and Catalysis, 1991, 32(3): 485-489.
- [11] Demmink J F, Wubs H J, Beenackers A A C M. Oxidative absorption of hydrogen sulfide by a solution of ferric nitrilotriacetic acid complex in a cocurrent down flow column packed with SMV-4 static mixers[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1994, 33(12): 2989-2995.
- [12] Piché S, Larachi F. Dynamics of pH on the oxidation of HS-with iron (III) chelates in anoxic conditions[J]. Chemical Engineering Science, 2006, 61(23): 7673-7683. ■