

М. Г. Манвелян, Г. О. Григорян и С. А. Газарян

## Совместное улавливание низкоконцентрированных сернистых и нитрозных газов щелочами и карбонатами

Сообщение I

При различных металлургических операциях обработки сернистых руд, при сжигании угля в теплоэлектростанциях, а также при производстве серной кислоты контактным методом выделяющиеся выхлопные газы настолько бедны по содержанию сернистого газа, что переработка их в серную кислоту не представляет практического интереса.

По подсчетам, проведенным в США, годовые потери сернистых газов с отходящими газами цинковых, медных и никелевых заводов, а также при сжигании угля и нефти ежегодно составляют около сорока миллионов тонн [1]. Немало низкоконцентрированных окислов азота выбрасывается в атмосферу при производстве азотной кислоты и серной кислоты нитрозным способом, отравляя этим окружающее пространство заводов. Борьба с этим явлением—одна из актуальнейших и весьма сложных проблем современной коммунальной гигиены [2].

Исследования по улавливанию низкоконцентрированных сернистых газов в основном направлены на их адсорбцию различными органическими и неорганическими поглотителями или нейтрализацию щелочами и карбонатами [1—4]. Хотя промышленное применение нашли три метода улавливания: так называемый Трейловский процесс, метод Лурги и метод ИКИ [1], однако до настоящего времени не имеется универсального метода, который при всех технико-экономических условиях обладал бы бесспорным преимуществом перед другими [3—5].

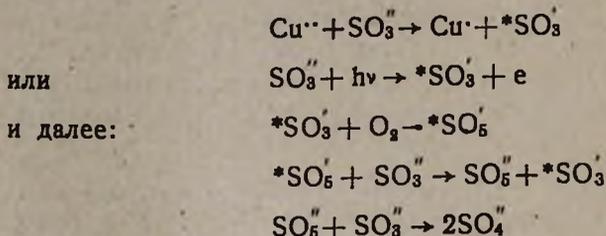
При улавливании сернистых газов щелочами образуются сульфиты и бисульфиты аммония, кальция, цинка и др., имеющие ограниченное практическое применение; поэтому они в дальнейшем либо идут в отвал ( $\text{CaSO}_3$ ), либо разлагаются ( $\text{NH}_4\text{HSO}_3$ ) сильной кислотой ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ) с получением стопроцентного  $\text{SO}_2$  и сульфата или нитрата аммония (Трейловский процесс), либо нагреваются с целью получения сернистого газа и сульфата аммония, идущего вновь на улавливание  $\text{SO}_2$  [2, 3].

Обеспечение окисления образующихся сульфитов в сульфаты в процессе поглощения сернистого газа безусловно сделало бы метод нейтрализации экономически более выгодным, так как сульфаты

(CaSO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub> и др.) являются ценным промышленным сырьем.

Как известно, в чистых растворах сернистоокислых солей процесс окисления SO<sub>3</sub><sup>•</sup> в SO<sub>4</sub><sup>•</sup> кислородом воздуха идет очень медленно. Эта реакция стимулируется катализаторами—соединениями марганца, меди, железа и других тяжелых металлов. Практически окисление обуславливается либо ничтожными примесями указанных катализаторов, либо фотохимическим воздействием [6, 7].

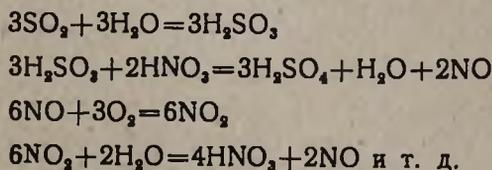
Интерпретируя механизм этого процесса, Габер, Вильштеттер и Бекстер [8, 9] пришли к заключению, что процесс окисления сульфитов в вышеуказанных случаях имеет цепной характер, идущий через радикал-ион \*SO<sub>3</sub><sup>•</sup> (или H\*SO<sub>3</sub>) по схеме:



Соединения тяжелых металлов переменной валентности являются хорошими инициаторами в разбавленных растворах. При увеличении концентрации растворов скорость окисления сульфитов сильно снижается [3], что мешает применению этого метода в широком промышленном масштабе.

Дальнейшие исследования показали возможность применения фурфурола в качестве инициатора в процессе окисления сульфита и бисульфита аммония кислородом воздуха [10]. Илкингтон [11] отметил, что сульфит и бисульфит аммония окисляются воздухом в присутствии окислов азота.

Вольфович, ссылаясь на работы Илкингтона и на основании своих экспериментальных данных (опыты проводились при pH < 7), пришел к выводу, что механизм окисления сульфитов и бисульфитов аммония смесью воздуха и окислов азота аналогичен нитрозному методу получения серной кислоты, который можно описать по схеме [12]:



Здесь процесс окисления сульфитов рассматривается как катализ через промежуточное соединение NO.

Для окисления сульфитов по вышеуказанной схеме потребуются

повышенные концентрации окислов азота и значительный окислительный объем для превращения  $\text{NO}$  в  $\text{NO}_2$ .

Если учесть также потери нитрозных и сернистых газов при кислотном поглощении, то нерентабельность использования окислов азота как катализатора (промежуточного соединения) при окислении сульфитов становится очевидной.

В фундаментальных трудах по изучению инициирования процесса окисления сульфитов окислы азота как катализатор, подобно ионам металлов переменной валентности, не приводятся [6, 7]. Однако окислы азота, помимо своих обычных окислительных свойств, имеют также радикальные свойства, что вытекает из структуры молекул (имеют неспаренные электроны).

Используя радикальные свойства окислов азота, Семенов, Эмануэль, Налбандян, Багдасарян и др. впервые с научным обоснованием окислили ряд газов и жидких углеводородов [6, 13].

Учитывая указанное и то, что окисление сульфитов в сульфаты имеет цепной характер, нами сделана попытка использовать окись азота как газовый инициатор при превращении  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_4$ , а также объяснить механизм этого превращения. Этим создавалась бы возможность использовать отходящие низкоконцентрированные нитрозные газы как инициатор для получения сульфатов.

Если учесть, что часто поблизости друг от друга находятся ТЭЦ и азотнокислотный цех, металлургический завод и цех нитрозной серной кислоты, цеха контактной и нитрозной серной кислоты, то актуальность данного вопроса становится очевидной.

### Экспериментальная часть

Процесс поглощения низкоконцентрированных сернистых и нитрозных газов изучался динамическим методом. Экспериментальная установка показана на рисунке 1. Необходимая для опыта газовая смесь ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ) готовилась смешением стопроцентного сернистого газа и окиси азота с воздухом и азотом. Реактором служила склянка Дрекслея емкостью 100 мл (14) с 50 мл поглотителя.

В начале опыта включалась воздуходувка (6) и пропускался воздух через ресивер (7), склянку Тищенко — осушитель газа (2), оттуда с определенной скоростью, измеряемой реометром (9), поступал в смеситель-окислитель (объем 7 л) (10), где смешивался с  $\text{NO}$ .

До включения воздуходувки винтовой зажим, регулирующий подачу воздуха, полностью открывался, а трехходовой кран открывался на байпас. Изменением уровня жидкости в склянке (14) в байпасной линии поддерживалось давление газа, равное давлению в системе во время опыта. С установлением потребной скорости воздуха начиналась подача  $\text{SO}_2$ . Открывание баллона с  $\text{SO}_2$  (1) производилось при открытом зажиме; для того, чтобы в систему не пропустить избытка

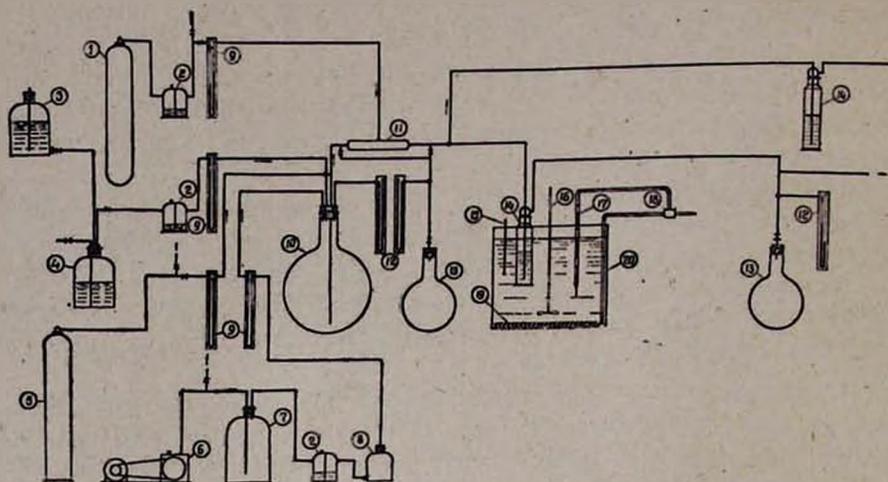


Рис. 1. Схема опытной установки по совместному улаливанию сернистого газа и окислов азота.

1—баллон с сернистым газом, 2—осушители газа, 3—сосуд Мариотта, 4—сосуд с окисью азота, 5—баллон с азотом, 6—воздушный насос, 7—рессивер, 8—каплеуловитель, 9—реометры, 10—окислительный объем, 11—смеситель, 12—манометры, 13—эвакуированные колбы, 14—дрексели, 15—термометр, 16—мешалка, 17—контактный термометр, 18—реле, 19—электронагреватель, 20—термостат.

$\text{SO}_2$ , наблюдали за скоростью пузырьков в склянке Тищенко. Когда вентиль баллона был достаточно открыт, винтовой зажим постепенно закрывался и открывался зажим. Со скоростью, измеряемой реометром (9), сернистый газ поступал в смеситель (11), где смешивался с воздухом.

При обеспечении необходимой скорости  $\text{SO}_2$  и воздуха открывался вентиль, создавалось давление в сосуде (4), затем открывался вентиль, направляя в систему через окислительный объем окись азота. Расход последней измерялся реометром, а степень окисления вычислялась расчетным путем [15]. После установления требуемой скорости газовая смесь поворотом трехходового крана направлялась в реактор (14). При работе с низкой концентрацией кислорода в газовой смеси азот из баллона направлялся в систему (5) через реометр.

Во время опытов при помощи эвакуированных колб (13) непрерывно производился отбор газа на анализ. Определение сернистого газа и общего количества окислов азота производилось методом эвакуированных колб [14],  $\text{SO}_2$  определялся осаждением. Для определения концентрации окислов азота и сернистого газа при их отдельной подаче определенное количество газа всасывалось в эвакуированную колбу, окислялось трехпроцентной перекисью водорода и титровалось 0,1 н. раствором  $\text{NaOH}$  по метилроту. Раздельное определение  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$  в сложной газовой смеси производилось методом эвакуированных колб [14, 15].

Количество  $SO_4^{2-}$ -иона в поглотителе определялось методом весового анализа. Так как  $NO_3^-$ - и  $NO_2^-$ -ионы в кислой среде окисляют  $SO_3^{2-}$ -ионы, осаждение производилось следующим образом: сначала раствором  $BaCl_2$  осаждались ионы  $SO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ , и после фильтрации осадок, свободный от  $NO_3^-$ ,  $NO_2^-$ , обрабатывался разбавленным раствором  $HCl$  [16]. Эта методика нами была предварительно проверена, результаты приемлемы.

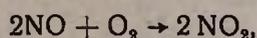
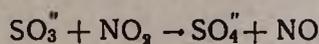
Для определения общего количества  $SO_3^{2-}$ - и  $SO_4^{2-}$ -ионов в растворе последний обрабатывался 3%-ной перекисью водорода (или бромом), после чего  $SO_4^{2-}$ -ион осаждался раствором  $BaCl_2$ . Соотношение нитрит/нитрата в растворах определялось следующим образом: сначала с помощью нигрометра находилось общее количество нитрита и нитрата, затем отдельно определялось количество нитрита перманганометрическим методом. По разности между первым и вторым находили количество нитрата [15].

С целью выявления влияния количества окислов азота и степени окисления окиси азота на процесс превращения  $SO_3^{2-}$  в  $SO_4^{2-}$  газовая смесь ( $NO$ ,  $NO_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ) пропусклась через четыре последовательно соединенных реактора, заполненных определенным количеством сульфита кальция\*. Результаты экспериментов представлены в таблице 1. Как следует из полученных результатов, степень и интенсивность превращения  $SO_3^{2-}$  в  $SO_4^{2-}$  в четырех реакторах, в случае предварительного прохождения газа через окислительный объем, равны.

В реакторах окислено 96 мл  $SO_2$ . Согласно реакции  $SO_2 + NO_2 = SO_3 + NO$ , для окисления понадобилось бы 96 мл  $NO_2$ . В первый реактор поступало 74 мл  $NO_2$ , из которых 63 мл поглощалось в первом же реакторе (степень поглощения 85%), а остальные 11 мл окисляли (если пренебречь поглощением окислов в этих реакторах) 72 мл  $SO_2$ , т. е. в 6,6 раза больше стехиометрического.

Как показывают расчеты, для дополнительного 5,6-кратного окисления 11 мл  $NO$  ( $C_{NO}$  в газе 0,06) даже на 90% потребовалось бы более 450 дм<sup>3</sup> окислительного объема против 0,3 дм<sup>3</sup>, имевшихся во время опыта.

Эти расчеты показывают, что механизм окисления  $SO_3^{2-}$  в  $SO_4^{2-}$  нельзя объяснить по схеме:



так как, согласно стехиометрии, одна молекула  $NO_2$  может окислить одну молекулу  $SO_2$ . Фактически одна молекула  $NO_2$  в исследуемых условиях обеспечивает окисление более 6—7 молекул  $SO_2$ .

\* Все опыты проводились при избытке щелочи ( $pH \gg 7$ ), поглотитель—4%-ный раствор или суспензия.

Таблица 1

Степень превращения  $\text{SO}_3$  в  $\text{SO}_4$  и интенсивность процесса в последовательно соединенных реакторах при окислении сульфита кальция

К-во $\text{CaSO}_3$ в пересчете на $\text{SO}_2$ в каждом реакторе в мл	Степень превращения в %	Интенсивность кг $\text{SO}_2/\text{м}^3$ час
с окислительным объемом		
200	12,10	8,30
200	12,20	8,38
200	11,70	8,05
200	12,10	8,30
без окислительного объема ( $\text{NO}_2$ -следы)		
168	9,96	5,68
168	4,00	2,30
168	1,62	0,93
168	0,94	0,54

Продолжительность опыта — 10 минут, температура — 25°; концентрации: окислов азота — 0,4%, кислорода — 20,8%; расход воздуха — 1,85 л/мин.

Аналогичные опыты, проведенные без впуска газовой смеси ( $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}_2$ -следы) в окислительный объем, показывают, что для превращения  $\text{SO}_3$  в  $\text{SO}_4$  необходимо иметь определенное минимальное количество двуокиси азота, в то время как во втором, третьем и четвертом по ходу газа реакторах не обеспечивалось образование  $\text{NO}_2$ . В этом случае после четвертого реактора окислов азота (в основном  $\text{NO}$ ) было значительно больше, чем в опытах с окислительным объемом.

Что для окисления сульфитов в газовой смеси необходимо иметь определенное количество двуокиси азота, подтверждается результатами экспериментов, полученными при окислении сульфита натрия (см. табл. 2). Здесь в первых двух реакторах мы имеем 100%-ное превращение, в третьем и четвертом реакторах — соответственно 36,7 и 33,0%-ное, что объясняется сильным поглощением двуокиси азота щелочью.

В этих экспериментах в первом реакторе каждая молекула  $\text{NO}_2$  окисляет 5 молекул  $\text{SO}_2$ , а во втором реакторе эта цифра достигает 20 молекул.

Изучение влияния действия света в условиях проведенных опытов на процесс окисления  $\text{SO}_3$  в  $\text{SO}_4$  показало, что свет не оказывает существенного воздействия (см. табл. 3).

Таблица 2

Степень превращения  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_4$  и интенсивность процесса в последовательно соединенных реакторах при окислении сульфита натрия

Ко-во $\text{Na}_2\text{SO}_3$ в пересчете на $\text{SO}_2$ в каждом реакторе в мл	Степень превращения в %	Молекулярное соотношение $\text{SO}_4$ к $\text{NO}$ , $\text{NO}_2$
226	100	5
226	100	20
226	86,7	—
226	33,0	—

Газ проходил через окислительный объем. Продолжительность опыта — 10 минут; концентрации: окислов азота — 0,4%, кислорода — 20,8%; расход воздуха — 1,85 л/мин.

Таблица 3

Влияние действия света на степень превращения  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_4$  и интенсивность процесса

Расход воздуха в л/мин.	Концентрация $\text{SO}_2$ в % об.		Количество $\text{SO}_2$ мл/10 мин.	Степень превращения в %	Интенсивность кг $\text{SO}_2$ /м <sup>3</sup> час
	до поглощения	после поглощения			
в темном помещении					
1,85	1,19	следы	220	50,8	38,4
1,85	1,29	следы	238	44,0	44,0
в светлом помещении					
2,06	0,945	следы	195	53,4	35,7
2,06	0,945	следы	195	60,5	40,4

Поглотитель 1 н. NaOH; продолжительность опыта — 10 минут; концентрации: окислов азота — 0,4%, кислорода — 20,8%.

Из вышеуказанного следует, что при окислении  $\text{SO}_2$  двуокись азота является инициатором этого превращения.

Как следует из экспериментальных результатов, представленных в таблицах 4 и 5, при переходе от менее растворимых сульфит-сульфатов к более растворимым степень превращения и интенсивность процесса окисления  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_4$  сильно увеличиваются. Когда скорость окисления  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_4$  отстает от скорости перехода сульфита из твердой фазы в жидкую, растворимость сульфита не может лимитировать процесса окисления. Например, окисление  $\text{MgSO}_3$  в  $\text{MgSO}_4$  (см. табл. 5).

Таблица 4

Зависимость степени и интенсивности процесса окисления  $\text{SO}_3''$  в  $\text{SO}_4''$   
от рода поглотителя

Расход воздуха в л/мин.	Концентрация $\text{SO}_2$ в % об.		Количество $\text{SO}_2$ мл/10 мин.	Поглотитель	Степень превращения в %	Интенсивность кг $\text{SO}_2$ /м <sup>3</sup> час	Примечание
	до поглощения	после поглощения					
совместная подача							
1,85	1,140	следы	210	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	100,0	—	Растворимость сульфатов при 20°C в 100 г воды: ( $\text{NH}_4$ ) <sub>2</sub> $\text{SO}_4$ — 75,0 $\text{MgSO}_4$ — 36,0 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ — 9,4 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — 0,2 $\text{BaSO}_4$ — $2,3 \cdot 10^{-4}$
1,85	1,097	следы	208	$\text{NaOH}$	82,0	57,0	
1,85	1,180	следы	218	$\text{NH}_4\text{OH}$	71,5	53,5	
1,85	1,200	следы	220	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	54,8	41,4	
1,85	1,110	следы	205	$\text{Ba}(\text{OH})_2$	32,4	22,8	
1,85	1,110	следы	205	$\text{Ba}(\text{OH})_2$	32,4	22,8	

Продолжительность опыта — 10 минут; концентрации: окислов азота — 0,4%, кислорода — 20,8%.

Таблица 5

Степень и интенсивность процесса окисления различных сульфитов

Сульфит	Количество сульфита в пересчете на $\text{SO}_2$ в мл	Количество сульфита в растворе в пересчете на $\text{SO}_2$ в мл	Степень окисления в %	Интенсивность кг $\text{SO}_2$ /м <sup>3</sup> час
$\text{MgSO}_3$	210	65	100,0	—
$\text{Na}_2\text{SO}_3$	220	220	100,0	—
( $\text{NH}_4$ ) <sub>2</sub> $\text{SO}_3$	218	218	60,2	45,0
$\text{CaSO}_3$	200	0,3	11,8	8,1
$\text{BaSO}_3$	210	1,0	2,34	1,69

Продолжительность опыта — 10 минут; концентрации: окислов азота — 0,4%, кислорода — 20,8%; расход воздуха — 1,85 л/мин.

На основании вышеуказанного в дальнейшем нами будут сообщены результаты исследований по использованию поглотителей, обеспечивающих следующие условия во время экспериментов:

а) поглотитель и образующиеся сульфит-сульфаты трудно растворимы ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaSO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$ );

б) поглотитель растворим, а образующиеся сульфит-сульфаты нерастворимы ( $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ,  $\text{BaSO}_3$ ,  $\text{BaSO}_4$ );

в) поглотитель и образующиеся сульфит-сульфаты растворимы ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{NaOH}$ , ( $\text{NH}_4$ )<sub>2</sub> $\text{SO}_3$ , ( $\text{NH}_4$ )<sub>2</sub> $\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ );

г) поглотитель и образующийся сульфит трудно растворимы, но сульфат растворим ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{MgSO}_3$ ,  $\text{MgSO}_4$ ).

## Выводы

1. Установлено, что при окислении  $\text{SO}_3$  в  $\text{SO}_4$  кислородом воздуха в присутствии окислов азота кислород является окислителем, а окислы азота — газовым инициатором. Этим создается возможность использовать отходящие промышленные низкоконцентрированные сернистые и нитрозные газы с целью получения различных сульфатов.

2. С увеличением растворимости образующихся сульфит-сульфатов растет интенсивность процесса получения сульфатов указанным способом.

Институт химии  
Совнархоза АрмССР

Поступило 22 IV 1959

Մ. Գ. Մանվելյան, Գ. Կ. Գրիգորյան, Ս. Ա. Ղազարյան

ՓՈՔՐ ԿՈՆՑԵՆՏՐԱՑԻԱՅԻ ԾԾՄԲԱՅԻՆ ԵՎ ՆԻՏՐՈՂԱՅԻՆ  
ԳԱԶԵՐԻ ԿԼԱՆՈՒՄԸ ՀԻՄՔԵՐՈՎ ԵՎ ԿԱՐԲՈՆԱՏՆԵՐՈՎ

Հաղորդում I

Ա մ փ ո փ ու մ

Ցածր կոնցենտրացիայի ծծմբալին և նիտրոզալին գազերը մեծ քանակներով դուրս են գալիս գործարանների ծխնելուղներից և թունավորում մոտակա շրջակայքը: Այդ գազերի կլանումը կարևոր հիգիենիկ և տեխնո-էկոնոմիկական նշանակություն ունի: Չնայած որ արտադրական կիրառություն են գտել այդ գազերի կլանման մի քանի եղանակներ, բայց և այնպես ներկայումս չկա այդ գազերի կլանման մի ընդհանուր մեթոդ, որը տեխնո-էկոնոմիկական բոլոր պայմաններում ունենար անվիճելի առավելություններ:

Ներկա աշխատանքում ցույց է տրված, որ ցածր կոնցենտրացիայի ծծմբալին և նիտրոզալին գազերը հիմքերով կլանելիս, որպես ինիցիատոր օգտագործելով ազոտի օքսիդները, հնարավոր է  $\text{SO}_3$ -ից ուղի թթվածնի օգնությամբ օքսիդացնել  $\text{SO}_4^{2-}$ -ի: Այս պրոցեսի իրականացումը հնարավորություն է տալիս պարզ ճանապարհով սուլֆիտների փոխարեն ստանալ սուլֆատներ  $[\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}, (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, \text{MgSO}_4$  և այլն], որոնք կարող են լայն կիրառություն գտնել գյուղատնտեսության և արդյունաբերության մեջ:

## ЛИТЕРАТУРА

1. P. Paguer, Ind. Chem. 42, 459, 309 (1955); Химия и хим. технология 12, 53 (1956).
2. Очистка промышленных выбросов в атмосфере. Сб., вып. I под редакцией Т. Е. Болдырева. Медгиз, Москва, 1955.
3. Э. П. Розанков, Извлечение двуокиси серы из газов, Госхимиздат, Москва-Ленинград, 1952.
4. S. Bretznalder, A. Wojtkowska, W. Bacia, W. Kawecki, Przemysl chem. 12 (35), 1, 35 (1956); Химия и хим. технология 12, 53 (1956).
5. Н. И. Гельперин, И. Г. Матвеев, К. В. Вильшай, ЖПХ 31, 1323 (1958).
6. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. АН СССР, Москва, 1954.

7. У. Уотерс, Химия свободных радикалов. ИЛ, Москва-Ленинград, 1948.
8. F. Haber, R. Willstätter, Ber. 64, 2844 (1931).
9. H. Bäckström, Z. phys. Chem. 25, 122 (1934).
10. И. Н. Кузьминых, Труды Московского химико-технологического института 22, 25, 1956.
11. H. Elkington, Chem. Age 24, 380 (1931).
12. С. И. Вольфович, А. М. Дубовицкий, Н. И. Крючков, ЖХП 5, 486 (1935).
13. Н. М. Эмануэль, ЖФХ 30, 847 (1956); ДАН СССР 102, 559 (1958); А. Б. Налбандян, ДАН СССР 60, 607 (1948); Л. В. Корнилова, Н. С. Ениколопан, А. Б. Налбандян, ЖФХ 30, 798 (1956); 31, 851 (1957).
14. Методы анализа и контроль производства серной кислоты и суперфосфата. Госхимиздат, Москва, 1955.
15. М. Г. Манвелян, Г. О. Григорян, С. А. Газарян, Изв. АН АрмССР, ХН 11, 169 (1958).
16. Е. В. Алексеевский, Р. К. Гольц, А. П. Мусакин, Количественный анализ. Госхимиздат, Ленинград, 1955.