各種石炭チャーのスチームならびに酸素によるガス化の速度式と反応活性の評価法

笠岡 成光・阪田 祐作
栢野 茂・益岡 康夫

岡山大学工学部[†]

燃料比 (= 固定炭素/揮発分) が 1.2 (褐炭) から 7.9 (無煙炭) の範囲にある 19 種の石炭から、同じ条件で調製したチャーについて、基礎的なガス化実験を熱重量法により、スチーム [H_2O (24%)- N_2] を用いて 850°C で、また酸素 [O_2 (10%)- N_2] を用いて 900°C で行い、詳細な検討を加えた。その結果、速度定数 k がガス化の進行とともに変化すると考えて導いたガス化率 f 対ガス化時間 θ の速度曲線は、石炭化度、ガス化条件、曲線のシグモイド性などに関係なく、 $f=1-\exp(-a\theta^b)$ なる式で表されることを知った。また平均速度定数 $\bar{k}=\int_0^1 k(f)df$ ($\bar{k}$ 値は $f=0.5$ における k 値とよい近似を与える) および $f=0.5$ に達するのに必要なガス化時間 $\theta_{f=0.5}$ は、チャーのガス化活性評価の有効なパラメータとなり、かつこれらは、石炭の燃料比や、石炭あるいはチャーの H/C 原子数比とかなり良好に相関されることを見い出した。さらに、無次元ガス化時間として、 $\tau=\theta/\theta_{f=0.5}$ を採用することによって、各石炭チャーのガス化速度曲線 (f 対 θ) は、それぞれ、 $f=1-\exp(-A\tau^B)$ なる一つの式で相関されることを見い出した。

緒 言

従来、石炭のガス化速度と、これを支配する原料石炭の特性との相関性については、いまだ明らかでなく、ただ速度式が、いくらか提出されてはいるが^{1-3,13)}、これらは単なる実験式で、解析は煩雑であり、かつ物理的・化学的意義の裏付けに乏しい。そこで、本研究では、国内・海外産の褐炭・瀝青炭・無煙炭の燃料比の異なる 19 種の石炭のチャーに対して、定温下のスチームガス化と酸素ガス化の基礎実験を行い、ガス化率対ガス化時間曲線を求め、種々解析検討を行った結果、ガス化の途中で最大速度を示し、S 字型変化を示す、いわゆるシグモイド性の有無や石炭種に関係なく精度よく適合する簡単な速度式と反応性を評価する方法を提出することができた。あわせて、ガス化の反応性は、燃料比あるいは石炭・チャーの H/C (原子数比) と良好な相関性を示すことなどを明らかにした。

1. 試料石炭

Table 1 に、用いた 19 種の石炭銘と分析結果などを総括して示した。元素分析は、C と H は Pregl 法で、N は Kjeldahl 法で行い、残りを O とみなし (S は未分析)、それぞれ無水・無灰 (dry ash free, daf と略記) 基準で示した。揮発分 (VM と略記) は、熱天秤を用い、窒素流 (300 N cm³/min) 中、110°C から 900°C まで 20°C/min で定速昇温し、さらに 900°C で 30 分

間処理し、このときの減少量から求めた。また、固定炭素 (FC と略記) と高温灰分 (HTA と略記) は、上記揮発分の測定処理後、引き続いて 900°C で O_2 (10%)- N_2 混合ガス (300 N cm³/min) 処理による減少量から求めた。なお、このようにして求めた揮発分量は、横型管状炉を用い、窒素流 (300 N cm³/min) 中、900°C で 7 分間、処理 (JISM 8812) あるいはまた 900°C で 1 時間、処理した場合の値とも、いずれもきわめて良好な一致を示した。また、Table 1 中、LTA と略記したのは、酸素プラズマ式低温灰化装置 (柳本製作所製、LTA 2SN 型) による石炭含有鉱物量の測定結果である。粘結性は、石炭を窒素流 (300 N cm³/min) 中、800°C で 1 時間、処理したあとの熔融・膨脹の状態 (目視) で判定した。

試料石炭の平均粒径は 0.5 mm であり、一部 2.8 mm、2.0 mm、1.0 mm および 0.5 mm (48 mesh) 以下のものも用いたが、これらの粒径物の HTA および LTA ともにほとんど同じであった。また試料石炭の乾燥重量は、窒素流中、110°C で 1 時間の処理によるものを基準 (dry basis, db と略記) とした。なお、あとで述べる図中では、石炭銘を Table 1 の左端の略記号で示した。

2. 実 験

ガス化実験の装置と方法は、既報^{7,9)} と同様で、常圧流通式熱天秤 (スチームガス化に対しては、自記式、反応管内径 16.5 mm、白金網バスケット径 13.5 mm、また酸素ガス化に対しては、手動式、反応管内径 29 mm、白金製穴あきバスケット径 15 mm) によるガス化速度と

[†] 〒700 岡山市津島中 3-1-1

Table 1. Coal samples employed

	Coal	Original country	Caking	Ultimate analysis [wt%, daf]				Atomic ratio			Proximate analysis [wt%, db]			Fuel ratio ($FR = \frac{FC}{VM}$)	
				C	H	N	O_{diff}^*	$\frac{H}{C}$	$\frac{O_{diff}^*}{C}$	$\frac{N}{C}$	Vola- tile matter: VM	Fixed carbon FC	Ash (HTA)	$\frac{LTA}{HTA}$ [—]	[—]
H	Horonai	Japan	moderate	79.34	6.89	1.63	12.14	1.03	0.116	0.018	31.61	38.57	29.82	1.05	1.22
M	Miike	Japan	strong	83.91	6.51	1.22	8.36	0.92	0.075	0.013	39.01	53.71	7.28	1.41	1.38
Co	Collie	Australia	none	90.46	4.64	1.37	23.53	0.79	0.251	0.017	36.37	59.57	4.06	2.09	1.64
A	Abersee	Australia	moderate	79.54	5.71	2.02	12.73	0.86	0.121	0.022	33.12	56.81	10.06	1.13	1.72
L	Lithgow	Australia	moderate	82.14	5.66	1.88	10.32	0.82	0.094	0.020	31.74	57.73	10.53	1.32	1.82
W	Woodland	Australia	moderate	82.75	5.84	1.72	9.69	0.84	0.089	0.018	31.32	57.88	10.80	1.04	1.85
KM	Kellerman	U.S.A.	strong	82.61	5.88	1.79	9.72	0.86	0.088	0.019	34.51	64.47	1.02	1.65	1.87
Ma	Matla	R.S. Africa	none	77.72	5.91	1.93	14.44	0.91	0.139	0.021	31.16	61.72	7.12	1.32	1.98
Z	Zontagsvlei	R.S. Africa	weak	83.89	5.80	2.05	8.26	0.83	0.074	0.021	30.23	63.36	6.41	1.45	2.10
BA	Blair Athol	Australia	none	78.58	5.32	1.64	14.46	0.81	0.139	0.017	27.20	62.65	10.15	1.07	2.30
BW	Black Water	Australia	strong	79.35	5.12	1.95	13.58	0.77	0.129	0.021	26.97	65.62	7.41	1.49	2.43
Ca	Callide	Australia	none	75.55	4.80	1.12	18.53	0.76	0.184	0.013	26.65	65.91	7.44	1.85	2.47
T	Tatung	P.R. China	moderate	85.41	5.19	0.90	8.50	0.72	0.075	0.009	25.89	64.79	9.32	1.18	2.50
B	Balmer	Canada	strong	83.68	4.62	1.16	10.54	0.66	0.028	0.012	22.08	69.08	8.84	1.29	3.13
P	Pittstone	U.S.A.	strong	85.62	4.07	1.34	8.97	0.57	0.078	0.013	19.32	77.41	3.27	1.32	4.00
S	Smoky River	Canada	strong	86.36	4.47	1.17	8.00	0.62	0.028	0.012	17.84	75.11	7.05	1.67	4.21
Ky	Keystone	U.S.A.	moderate	91.16	4.81	1.32	2.71	0.63	0.022	0.012	15.42	79.00	5.58	1.62	5.12
Ku	Kuznetsk	U.S.S.R.	moderate	88.06	4.28	1.72	5.94	0.58	0.051	0.017	12.95	78.99	8.07	1.18	6.10
U	Uonuki	Japan	none	89.56	4.49	1.69	4.26	0.60	0.036	0.016	10.13	80.05	9.82	1.21	7.91
* $O_{diff} = 100 - (C + H + N)$															

* O_{diff} = 100 - (C + H + N)

Fig. 1 Gasification rate of coal char with steam

ガスクロマトグラフによる出口ガス組成 (H_2 , CO , CO_2) を同時に刻々、測定を行った。

スチームガス化実験は、石炭を窒素流中、 $900^\circ C$ で 1 時間、脱揮発分処理をして得たチャー (平均粒径 1.0 mm, 100 mg) について、 $H_2O(24\%) - N_2$ 混合ガス (総流量 400 $N\text{ cm}^3/\text{min}$) を用い、 $850^\circ C$ で行った (以下、 H_2O ガス化と略記する)。また、酸素ガス化実験は、既述の固定炭素測定を兼ねており、試料石炭 (平均粒径 0.5 mm, 200 mg) の昇温法による揮発分測定後のチャーについて、 $O_2(10\%) - N_2$ 混合ガス (総流量 300 $N\text{ cm}^3/\text{min}$) を用い、 $900^\circ C$ で行った (以下、 O_2 ガス化と略記する)。なお、いずれのガス化に対しても、代表石炭について粒径のみを 0.5~2.8 mm に変化させた実験を行い、それらのガス化速度にはほとんど大差のないことを確認している。

Fig. 2 Gasification rate of coal char with oxygen

3. 実験結果ならびに考察

3・1 ガス化速度式と活性評価法

ガス化速度式 ガス化率 f をチャーの無灰・無灰分部分、すなわち工業分析における固定炭素に相当する部分のガス化による重量減少割合で定義した。19種の石炭チャーの H_2O ガス化および O_2 ガス化におけるガス化率 f とガス化時間 θ の関係を、それぞれ Fig. 1 および Fig. 2 に示した。これらの図からわかるように、同一の件条で調製されたチャーの同一条件下のガス化においても、ガス化の途中 ($0 < f < 1$) で、速度 $df/d\theta$ が最大値を示すいわゆるシグモイド性を顕著に示すものから、シグモイド性をほとんど現さないものまで、石炭の種類によって、ガス化進行の様相がまちまちである。

これらシグモイド性の有無は、同一の石炭チャーで

Fig. 3 Fitting of data shown in Fig. 1 to Eq. (1)
Solid lines: Calculated from Eq. (1) using the parameters, a and b , determined by the least square method

Fig. 4 Fitting of data shown in Fig. 2 to Eq. (1)
Solid lines: Calculated from Eq. (1) using the parameters, a and b , determined by the least square method

も、ガス化の温度や雰囲気ガス組成^{7,11)}、さらに触媒添加の有無⁹⁾などによって、広く認められている¹⁾。しかし従来、提出されている全域均一モデル⁵⁾や殻状界面モデル⁴⁾などの反応工学的な固・気間反応モデルでは、このようなシグモイド性を示すガス化速度を表示することはできず、シグモイド性の本質は明らかでない。定性的には、炭素質・炭化水素部分（芳香族環など）の酸化・分解や、鉱物質（水和物・炭酸塩・硫化物など）の脱水・分解・酸化などの化学的な構造の変化^{12,14)}と、他方、細孔の開発による表面積の増加や細孔の拡大による表面積の減少^{8,11)}、さらにこのような内部表面積の変化にともなう触媒能をもつ鉱物質・灰分の表面積露出割合の増加などの物理的な構造の変化とが複雑に影響した結果であろうと考えられる。

さて、Fig. 3 と Fig. 4 は、それぞれ Fig. 1 と Fig. 2 の f 対 θ のデータに対して、前報⁹⁾で提出した、きわめて簡単な2定数の積分速度式、Eq. (1) の適合性*の代表結果を示したもので、データとの一致は、きわめて良好であることが知られる。

$$f = 1 - \exp(-a\theta^b); a, b: \text{定数} \quad (1)$$

Eq. (1) では、簡単な解析から、定数 b が $0 < b \leq 1$ ではシグモイド性がみられず、ガス化速度は時間の経過とともに減少し、とくに $b=1$ では、定数 a を速度定数とする全域均一モデルの化学反応支配式⁵⁾と一致することがわかる。しかし、 $b > 1$ でシグモイド曲線となり、 f 対 θ 曲線上の変曲点（最大速度点）に相当する θ と f は、それぞれ Eq. (2) および Eq. (3) で与えられる。

$$\theta_{\text{Inf.}} = [(b-1)/ab]^{1/b} \quad (2)$$

$$f_{\text{Inf.}} = 1 - \exp[-(b-1)/b] \quad (3)$$

なお、Eqs. (2), (3) から算出した H_2O ガス化 (Figs. 1, 3) と O_2 ガス化 (Figs. 2, 4) における $f_{\text{Inf.}}$ は、そ

* a, b は、Eq. (1) を線型化した、 $Y = \ln a + bX$; $Y = \ln[-\ln(1-f)]$, $X = \ln \theta$ より最少数乗法で容易に求められる。Fig. 3 と Fig. 4 中の実験点は、 a と b の決定に用いた代表点である。

れぞれ 0.14~0.31 と 0.28~0.44 の範囲であった。

活性評価法 すでに著者ら⁹⁾は、殻状界面反応モデルにおいて、速度定数および生成固体内有効拡散係数が固体粒子内の位置によって異なる（非均一分布をもつ）場合に対して検討を加え、 f 対 θ 曲線でシグモイド性が現れるのは、反応活性すなわち速度定数がある非均一な分布をもつ（一般に固体粒子中心部にいくほど速度定数が大きくなる）場合に限られ、速度定数が粒子内で一定とすると、物理的な構造に強く依存する有効拡散係数が、たとえいかなる非均一分布をもってもシグモイド性が現れないことを理論的に明らかにしている。

さて、速度定数が反応過程で不変ではないとする考えに立つものとして、Gardner ら²⁾、Johnson³⁾、Rai¹³⁾は、石炭チャーのガス化速度 $df/d\theta$ が、未反応チャー、すなわち $(1-f)$ の1次あるいは2/3次に比例し、しかも活性化エネルギーが Eq. (4) に示すように f の関数であるとして速度解析を試みているが、積分速度式は解析的には得られず、かつデータ解析への適用法は、きわめて煩雑で、あまり合理的ではない。

$$E = E_0 + E_{01}f + E_{02}f^2; E_0, E_{01}, E_{02}: \text{定数} \quad (4)$$

そこで、反応性の指標として、速度定数そのものが、ガス化時間 θ （ひいては f ）により変化するものとし、ガス化速度が未反応チャー量 $(1-f)$ の1次に比例するものとする、Eq. (5) で表され、これを積分すると Eq. (6) となる。

$$df/d\theta = k(\theta)(1-f) \quad (5)$$

$$f = 1 - \exp\left[-\int_0^\theta k(\theta)d\theta\right] \quad (6)$$

Eq. (1) は、Eq. (6) と対比すると、Eq. (4) に対応する速度定数の変化が Eq. (7) あるいは Eq. (8) で表されるモデルであることが容易に知られる。

$$k(\theta) = ab\theta^{b-1} \quad (7)$$

$$k(f) = a^{1/b}b[-\ln(1-f)]^{(b-1)/b} \quad (8)$$

Fig. 5 Variation of rate constant ($k(f)$) calculated from Eq. (8) for gasification of coal char with steam

Fig. 5 は、一例として Fig. 3 の適合速度式の a と b の値を用いて、Eq. (8) から算出した、ガス化の全過程における速度定数 k の変化を示したものである。すなわち、シグモイド性を示す場合には、 k がガス化進行にしたがって大きくなっていくのに対して、シグモイド性が明確に認められなかった大同炭 (Fig. 1) のような場合には、 k はほぼ一定に近い分布を示していることになる。なお、触媒を添加した場合、速度定数がガス化の進行とともに次第に小さくなる場合⁹⁾ も認めている。また Fig. 5 中の○印は、Eq. (9) から算出した平均速度定数 $\bar{k}$ を示し、この $\bar{k}$ が $f=0.5$ における速度定数、 $k_{f=0.5}$ と精度よく近似されうること (Eq. 10) を知った。

$$\bar{k} = \int_0^1 k(f) df \quad (9)$$

$$k_{f=0.5} = a^{1/b} b [\ln 2]^{(b-1)/b} \div \bar{k} \quad (10)$$

Fig. 6 は、本実験で用いた 19 種の石炭チャーの H_2O ガス化における Eq. (10) の適合性の精度を示すもので、 O_2 ガス化においても、いずれの場合も約 $\pm 3\%$ 以内の誤差で良好に近似され、したがって、 $\bar{k}$ あるいは $k_{f=0.5}$ を指標として、触媒添加効果⁹⁾、ガス化条件⁹⁾ などによるガス化活性の定量的な評価や比較が可能となる。

ガス化速度の相関 19 種の石炭チャーのガス化率 f が 50% ($f=0.5$) に達するのに要するガス化時間 $\theta_{f=0.5}$ で規格化した無次元ガス化時間 $\tau (= \theta / \theta_{f=0.5})$ で整理する¹¹⁾と、 H_2O ガス化 (Fig. 1) と O_2 ガス化 (Fig. 2) のそれぞれの場合の代表石炭について、Fig. 7 と Fig. 8 に示すように、いずれのガス化においても、石炭の種類にほとんど関係なく、シグモイド型の一つの曲線で表しうることを見いだした。これは、同じような試みを行

Fig. 6 Approximation of average rate constant ($\bar{k}$) with rate constant at $f=0.5$ ($k_{f=0.5}$) for gasification of coal char with steam

Fig. 7 Fitting of data of gasification each coal char with steam to Eq. (11)

Fig. 8 Fitting of data of gasification each coal char with oxygen to Eq. (11)

った Mahajan ら¹¹⁾** の結果と類似している。

さて、図中のシグモイド曲線は、Eq. (1) と全く同形式の Eq. (11) により、19 種のチャーのデータから定数 A , B を決定したもので、相関係数 (p. 176 脚注参照) は、 H_2O ガス化で 0.995, O_2 ガス化で 0.980 であった。

$$f = 1 - \exp(-A\tau^B); \tau = \theta / \theta_{f=0.5} \quad (11)$$

また、いずれのガス化においても $\theta_{f=0.5}$ と、Eq. (1) の速度式から算出される平均速度定数 $\bar{k}$ [Eq. (9)] との間には、Fig. 9 に示したように、良好な相関性があるか

* Simpson 公式を用いて $f=0.01$ から 0.99 まで数値積分して $\bar{k}$ を求めた。

** Mahajan ら¹¹⁾は、3 定数の速度式、 $f = A\tau + B\tau^2 + C\tau^3$ により空気、水蒸気、炭酸ガスおよび水素によるガス化の速度相関を試みているが、単なる実験式で、定数などの物理的意義などが乏しい。

Fig. 9 Relation between average rate constant ($\bar{k}$) and gasification time to $f=0.5$ ($\theta_f=0.5$) in gasification of each coal char with steam

Fig. 10 Relation between average rate constant ($\bar{k}$) and fuel ratio (FR) in gasification of each coal char with steam

ら、 $\theta_{f=0.5}$ もガス化活性評価のもう一つの指標として有効であるといえる。すなわち、実験的に $\theta_{f=0.5}$ を求めれば、Fig. 7 あるいは Fig. 8 のような速度相関式 [Eq. (11)] から任意の f 対 θ が推算できることになり、Eq. (11) は一つの設計式として有効に利用できる。

以上のように、原料石炭の種類に関係なくガス化速度曲線の得られることは、すべてのチャーのガス化が基本的には類似の機構で進行していることを示唆するものであるといえる。

また、生成ガス組成（乾き基準）は、本条件下の O_2 ガス化では CO_2 が主成分で、 CO は大略 2% 以下であり、 H_2O ガス化では H_2 , CO , CO_2 の 3 成分で、 $H_2/(CO+CO_2)$ のモル比は 1.1~1.6 の範囲にあり、既報^{7,9)} のように、有機合成樹脂 [ポリ塩化ビニリデン (70%) - ポリ塩化ビニル (30%) の共重合体] の熱分解 (N_2 流中、 $4^\circ C/min$ で室温から $900^\circ C$ まで昇温分解) により調製した、灰分の全く含まない純炭素の H_2O ガス化に

Fig. 11 Relation between average rate constant ($\bar{k}$) and fuel ratio (FR) in gasification of each coal char with oxygen

おける生成ガスが H_2 と CO の 2 成分で H_2/CO のモル比がほぼ 1.0 であったことと対比すると、いずれの石炭チャーの場合でも H_2 の生成の方が多く、石炭鉱物質・灰分の CO 転化反応 ($CO+H_2O \rightarrow CO_2+H_2$) に対する触媒能を示唆しているものと考えられる。

3.3 石炭の特性とチャーのガス化活性

それぞれのガス化速度データに対して、既述の解析法で算出した $\bar{k}$ (反応性) と、元素分析および工業分析 (Table 1) から得られた特性との相関性について詳細に検討し、結果を Fig. 10 および Fig. 11 に示した。すなわち、 $\bar{k}$ 対原料石炭の燃料比 (FR) の関係でよく整理され、FR が 3 付近を境にしてガス化の活性変化が大きく異なり、3 付近以上では、燃料比 (あるいは石炭化度) にあまり依存せず (H_2O ガス化)、あるいはほとんど無関係に不変である (O_2 ガス化) といえる。また FR が 3 付近以下では、ガス化活性は FR に対してほぼ直線的に大きく変化することが知られた。

なおまた、これらの $\bar{k}$ を原料石炭の原子数比、 H/C で整理すると、Fig. 12 に示したように、多かれ少かれバラツキがあるものの、比較的良好に相関され、相関係数は H_2O ガス化で 0.85、 O_2 ガス化で 0.80 であった。

ちなみに、従来、石炭特性の整理に基準値としてよく用いられてきた炭素含有率、(C)¹⁰⁾ と、 $\bar{k}$ の相関係数は、 H_2O ガス化で 0.67、 O_2 ガス化で 0.57 と、(C) による相関性は乏しいことが知られた。また、相関図は割愛したが、石炭チャーの H/C 原子数比と $\bar{k}$ との相関性も、上述と同程度の精度で得られ、チャー化されても、もとの石炭の基本的な構造が、ある程度保持されているものと考えられる。

結 言

燃料比 (FR) が 1.2~7.9 の褐炭から無煙炭にいたる 19 種の石炭から調製したチャーについて、スチームガス化 [$H_2O(24\%) - N_2$] と酸素ガス化 [$O_2(10\%) - N_2$] の基礎

- 11) Mahajan, O. P., R. Yarab and P. L. Walker Jr.: *Fuel*, 57, 643 (1978)
 12) Nankervis, J. C. and R. B. Furlong: *ibid.*, 59, 425 (1980)
 13) Rai, C. and D. Q. Tran: *ibid.*, 58, 603 (1979)

- 14) Yokoyama, S., T. Okutani, Y. Hasegawa, R. Yoshida and T. Ishii: *Nenryo Kyokaishi*, 59, 250 (1980)

(1981 年 4 月 25 日受理; 化学工学協会第 46 年会 (名古屋, 1981 年 4 月) にて一部発表)

Rate Expression and Evaluation of Reactivity for Gasification of Various Coal Chars with Steam and Oxygen

Shigeaki Kasaoka, Yusaku Sakata, Shigeru Kayano
and Yasuo Masuoka

Dept. of Eng., Okayama Univ., Okayama 700

Fundamental study of gasification of 19 kinds of coal chars was carried out gravimetrically with steam (H_2O (24%)- N_2) at 850°C and oxygen (O_2 (10%)- N_2) at 900°C . The fuel ratio of original coal ranged from 1.2 (brown coal) to 7.9 (anthracite), and each sample char was prepared under the same conditions. The main results obtained were as follows:

1) The fractional gasification f , vs. gasification time θ , curves could be fitted very closely with the equation, $f=1-\exp(-a\theta^b)$; (a , b =constant), independent of coalification rank, gasifying conditions and sigmoidal character of f vs. θ curves. This rate equation was derived by assuming that a rate constant k was dependent on the extent of gasification as $k(f)=a^{1/b}b(-\ln(1-f))^{(b-1)/b}$.

2) An average rate constant, $\bar{k}=\int_0^1 k(f)df$, which was nearly equal to k at $f=0.5$, and θ to be $f=0.5$ ($\theta_{f=0.5}$) were found to be useful for evaluation of gasification reactivity of char, and to be correlated with fuel ratio of coal and atomic ratio of H/C of coal and/or char with fairly good approximation.

3) By normalizing gasification time θ with $\theta_{f=0.5}$ to be τ , rate-curves (f vs. θ) of steam or oxygen gasification over 19 kinds of chars were correlated to a characteristic curve shown as $f=1-\exp(-A\tau^B)$; (A , B =constant) respectively.

~~~~~