

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **25.09.2006**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **02.04.2008**
(Věstník č. 14/2008)

(21) Číslo dokumentu:

2006-604

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.:

D06L 1/10 (2006.01)

B01D 53/50 (2006.01)

B01D 53/78 (2006.01)

(71) Přihlašovatel:

Energetika Kladno, s. r. o., Kladno - Dubí, CZ
Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha,
CZ

(72) Původce:

Krátký Jiří Ing., Kladno, CZ
Veverka Luboš Ing., Kladno, CZ
Buryan Petr Prof. Ing. DrSc., Praha, CZ
Chalupa Petr Ing., Lidice, CZ

(74) Zástupce:

Ing. Květoslava Kubíčková, Doubravčická 2201, Praha
10, 10000

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Způsob odstranování oxidů síry ze spalín a
prostředek k provádění způsobu**

(57) Anotace:

Předmětem vynálezu je způsob použití reakčního produktu vznikajícího při zpracování odpadních vod z praní vlny obsahující oxid vápenatý popřípadě uhličitán vápenatý a/nebo hořečnatý pro odsiřování spalín suchou metodou a prostředek, který obsahuje reakční produkt vznikající při zpracování odpadních vod z praní vlny a 0,0002 až 5 % hmotn. spalitelných látek na bázi kapalných produktů ze zpracování ropy a/nebo uhlí a/nebo s 0,0002 až 5 % hmotn. látek, které jsou schopny vázat vodu, vybraných ze skupiny tvořené síranem sodným, vápenatými a/nebo hořečnatými solemi, popílkem, popelem, zbytky vlny, suchou biomasou, a/nebo 0,1 až 10 % hmotn. spalitelných organických látek na bázi přírodních tuků a solí organických kyselin.

CZ 2006 - 604 A3

25.09.06

1

2006-604

oxidů síry **Způsob a prostředek pro odstraňování ~~sírych~~ složek ze spalin** *a prostředek* *k provedení způsobu*

Oblast techniky

Předmětem vynálezu je způsob a prostředek pro odstraňování oxidů síry z plyných směsí např. ze spalin vznikajících při spalování pevných paliv, nebo jiných odpadních plynů.

Při spalování pevných paliv jakými je hnědé nebo černé uhlí, rašelina nebo dřevo vznikají oxidy síry, zejména pak oxid siřičitý nebo sírový, které jsou z daných zařízení, převážně energetických, unášeny spolu se spalinami a vypouštěny do vnějšího ovzduší.

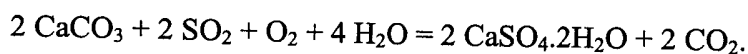
Oxidy síry vytvářejí v ovzduší v závislosti na chemickém složení dalších znečišťujících látek v atmosféře a panujících termodynamických podmínkách (v závislosti na teplotě, tlaku, rychlosti větru atd.) kyselé reaktanty, které mají celou řadu nežádoucích negativních účinků od koroze technologických zařízení až po negativní vliv na živé organismy.

Dosavadní stav techniky

Aplikace procesů odsířování uhlí v elektrárenské nebo teplárenské praxi naráží na nízkou účinnost odsíření uhlí a tím i na možnost dosažení stanovených hodnot emisních limitů, emisních toků nebo emisních stropů. Dosavadní výzkum a vývoj prokázal, že tyto procesy nejsou ekonomicky schopny konkurovat procesům odsířování spalin, které jsou dnes běžně průmyslově realizovány.

Čím je vyšší obsah spalitelné síry v pevných palivech, tím jsou i vyšší emise oxidů síry, které je nezbytné ze spalin odstraňovat. Za míru emisí oxidů síry ze spalování tuhých paliv je považována měrná sirnatost, jež je definována jako hmotnostní podíl obsahu síry v uhlí a výhřevnosti paliva.

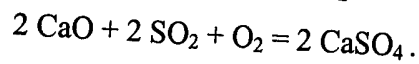
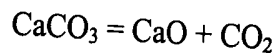
V současné době je problém odstraňování oxidů síry ze spalin řešen mokkými, suchými nebo polosuchými procesy. Mokrá metoda spočívá ve vypírání oxidů síry vodní suspenzí hydroxidu vápenatého nebo vápence, která probíhá při teplotě cca 60 °C v absorbérech, většinou protiproudých podle reakce



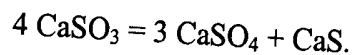
Řídicím mechanismem procesu je odpor proti difuzi v kapalně fázi, tzn. rychlost rozpouštění vápence. Vedle řady výhod má tento proces odsíření i řadu nedostatků. Pro zdárnou funkci absorbérů je potřebná neustálá recirkulace velkého objemu absorpční kapaliny. Proces lze aplikovat pouze za teplot, kdy vodná suspenze je schopna plnit svou zdárnou úlohu. Další nevýhodou je i to, že spaliny po průchodu absorbéry je nutné opět zahřát na teploty zaručující jejich potřebný rozptyl prostřednictvím komínového tělesa.

Vedle použití vápencové vodní suspenze lze s pomocí vápence nebo jiného uhličitanu odsiřovat spaliny i při vysokých teplotách, při kterých mechanismus odsiřovací reakce spalin nebo odpadních plynů spočívá v heterogenní reakci tuhá fáze – plyn, tzn. tak zvanou suchou metodou. Proces se aplikuje většinou při odsiřování spalin u klasických práškových kotlů, u roštových kotlů nebo u fluidních kotlů. Aplikace vápence spočívá v dávkování jemně rozemletého vápence do spalin kotlů nebo v přidání mletého vápence do uhlí, resp. před mlýny nebo je zajišťován samostatným vstupem do ohniště.

Při procesu probíhají následující hlavní reakce



Kalcinace vápence probíhá při teplotách vyšších než 850°C, navazující reakce mezi CaO a SO₂ ekonomicky zajímavou rychlostí v oblasti teplot 600 až 1100°C. Nad touto teplotou dochází již k deaktivaci vniklého kalcinátu jako důsledek změny porézní struktury, která je závislá zejména na genezi dávkovaného vápence. Významná je i zde reakce termodestrukce CaSO₃ za teplot vyšších než 600°C, která probíhá dle rovnice



Vznikající CaS se dále oxiduje na CaSO₄.

Při odsíření fluidních kotlů je prodlení vápence ve fluidní vrstvě poměrně dlouhé a může dosáhnout i 10 až 15 minut. Při této době zdržení vápence a jeho kalcinátu s oxidy síry v pásmu teplot vyšších než 800°C se zdárně může uplatnit difuze oxidů síry povrchovou vrstvou CaSO₄, která navíc může podléhat i otěru postupně proreagovávaných částic kalcinovaného vápence vířících ve fluidní vrstvě.

Výhodou této technologie odsíření jsou nízké náklady na strojní zařízení, které se skládá pouze ze sila na vápenec, z dopravníků a z dávkovače CaCO₃, eventuálně z mlýnu. Nevýhodou procesu je ale nízké využití CaO, tzn. je zde vysoká spotřeba vápence. Ve vznikajících pevných produktech spalování zadržený volný CaO způsobuje při jejich skladování a manipulaci nemalé problémy. Nevýhodou jsou i vysoké náklady na dokonalé mletí vápence, které vyžaduje min. 90 % částic < 60 μm. Nesnadná je i volba vápenců, které kalcinací by měly vytvářet částice s vysokým měrným povrchem. Další nevýhodou je potřeba energie na zahřátí vápence na teploty kalcinace a samotnou kalcinaci, což je zajišťováno prostřednictvím spalování uhlí. To zvyšuje jeho spotřebu pro výrobu žádané formy ušlechtlejší energie, to zn. že zvyšuje ekonomické náklady.

Podstata vynálezu

Uvedené nedostatky současného stavu techniky při odstraňování oxidů síry ze spalín kotlů, kde jako energetické médium je pevné palivo odstraňuje způsob odstraňování oxidů síry ze spalín a jiných odpadních plynů, vyznačující se tím, že se na oxidy síry při teplotě a tlaku odpovídajícího spalování v ohništi kotle působí reakčním produktem obsahujícím 20 až 85 % hm. CaO a 2 až 20 % hm. vody, vznikajícím při zpracování odpadních vod z praní vlny, kdy se na tyto odpadní vody působí oxidem vápenatým.

Reakční produkt lze s výhodou získat působením směsi oxidu vápenatého a uhličitanu vápenatého a/nebo hořečnatého v hmotnostním poměru 1:10 až 30 na odpadní vody z praní vlny. Sníží se spotřeba dražšího CaO a kašovitá konzistence reakčního produktu se změní na prášek, který je výhodnější s hlediska jeho přepravy a dávkování do kotlů.

S výhodou se k reakčnímu produktu přidává 0,1 až 10 % hm. spalitelných organických látek na bázi přírodních tuků a solí organických kyselin nebo 0,0002 až 5 % hm. spalitelných látek na bázi kapalných produktů ze zpracování ropy a/nebo uhlí a/ nebo 0,0002 až 5 % hm. látek, které jsou schopny vázat vodu, vybraných ze skupiny tvořené síranem sodným, vápenatými a/nebo hořečnatými solemi, popílkem, popelem, zbytky vlny, nebo suchou biomasou.

Dále je přemětem vynálezu prostředek k odstraňování oxidů síry ze spalín a jiných odpadních plynů, který spočívá v tom, že obsahuje reakční produkt vznikající při zpracování odpadních vod z praní vlny a 0,0002 až 5 % hm. spalitelných látek na bázi kapalných produktů ze zpracování ropy a/nebo uhlí a /nebo s 0,0002 až 5 % hm. látek, které jsou schopny vázat vodu, vybraných ze skupiny tvořené síranem sodným, vápenatými a/nebo hořečnatými solemi, popílkem, popelem, aktivním uhlím, zbytky vlny, suchou biomasou.

Reakční produkt vzniká při zpracování odpadních vod po praní vlny, které obsahují 3,5 až 4 % hmotn. sušiny představované zejména draselnými solemi a mastnými kyselinami. Do těchto odpadních vod se po zahuštění (25 až 50 % vody) přidává nehašené vápno.

S výhodou lze působit na zahuštěné odpadní vody směsí oxidu vápenatého a uhličitanu vápenatého a/nebo hořečnatého v hmotnostním poměru 1:10 až 30, vztaženo na odpadní vody z praní vlny.

Dosavadní využití reakčního produktu vznikajícího při zpracování odpadních vod po praní vlny je pouze jako hnojivo, jinak je vyvážen na skládku nebo spalován jako odpad.

Obsah vody v prostředku se pohybuje v rozmezí 5 až 20 % hm., obsah popele nepřekračuje 70 % hm.

Způsob odstraňování oxidů síry podle vynálezu spočívá v tom, že na oxidy síry se působí tímto reakčním produktem ze zpracování vlny při teplotě 200 až 1300 °C a při tlaku 0,00 až 35,00 MPa.respektive při teplotě a tlaku spalování v ohništi kotle. Termickým rozkladem tohoto reakčního produktu vznikající oxid vápenatý reaguje s oxidy síry za vzniku síranu vápenatého, který ve formě pevné substance váže plynné oxidy síry a tím omezuje jejich emise. Protože část vápníku v reakčním produktu je vázána ve formě solí organických kyselin a část jako $\text{Ca}(\text{OH})_2$ termolýzou vznikající CaO má vyšší reaktivitu vůči oxidům síry než kalcinát vápence nebo jiného přírodního uhličitanu jako je např. dolomit.

Protože oxid vápenatý reaguje v energetickém zařízení za provozních podmínek i s anorganickými kyselinami jako je kyselina chlorovodíková a fluorovodíková vznikající při spalování tuhých paliv za vzniku chloridu a fluoridu vápenatého, snižují se tím i emise těchto kyselin.

Reakční produkt kromě uvedených látek obsahuje i organické látky, které v procesu kalcinace pyrolyzují za vzniku pyrouhlíku. Ten napomáhá při svém vzniku a navazující dilataci a vyhoření zvyšovat měrný povrch kalcinací vznikajícího CaO . Ten poté snáze reaguje s oxidy síry obsažených ve spalinách a tím stoupá jeho využití. Energetickým využitím spalitelných látek z reakčního produktu ze zpracování vlny se snižuje spotřeba uhlí.

Další výhodou podle vynálezu je vyšší stupeň využití tohoto reakčního produktu ze zpracování vlny. Jeho promísením s hořlavými kapalnými substancemi (např. s kapalnými palivy) a/ nebo i tuhými hořlavými surovinami (např. tuhými palivy) je dosaženo za normálních podmínek nebo po zahřátí vzniklé směsi dodatečného přínosu tepelné energie do spalované směsi.

Energetickým využitím tepla přineseného reakčním produktem do spalovacího procesu se snižují náklady na kalcinaci odsiřovacího prostředku, tím i náklady na odsíření spalin a současně je dosahováno zvýšení efektivity odsiřovacích reakcí.

Přídavek organických (přírodní tuky z ovčí vlny, soli organických kyselin) i anorganických složek ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaO , CaCO_3) ať již při přípravě nebo následné úpravě reakčního produktu vznikajícího při zpracování odpadních vod po praní vlny umožní jeho snazší mletí a dávkovatelnost v případech nadměrného obsahu vody nebo organických látek.

Oxid vápenatý vzniklý kalcinací reakčního produktu vznikajícího při zpracování odpadních vod po praní vlny vykazuje vyšší účinnost reakce s oxidem siřičitým obsaženým ve spalinách než oxid vápenatý vzniklý kalcinací běžných vápenců. Vznikající pevný síran vápenatý má podstatně menší vliv na životní prostředí než oxidy síry vypouštěné do ovzduší jako součást spalin.

Způsob použití tohoto reakčního produktu je blíže popsán v příkladech provedení vynálezu.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Reakční produkt obsahující 50,1 % hm. CaO ve formě reakčního produktu vzniklého smícháním oxidu vápenatého a koncentráty ze zpracování odpadních vod po praní vlny v množství 100 g se nasypal do křemenného reaktoru o teplotě 30 °C umístěné v elektrické peci. Po jejím vyhřátí na 800 °C se reakční produkt zkalcinuje. K reaktoru se následně přes redukční ventil připojila tlaková nádoba, ve které byl dusík obsahující 7 % obj. oxidu uhličitého a 300 mg SO₂/m³. Otevřením ventilu se zajistil průchod uvedeného plynu přes vrstvu kalcinátu. Kontinuálním měřením koncentrace oxidu siřičitého na vstupu a výstupu z reaktoru bylo zjištěno, že vyrovnaní koncentrace SO₂ na vstupu i výstupu z reaktoru bylo dosaženo až po průchodu 120 litrů modelového plynu.

Příklad 2

Reakční produkt obsahující 50,1% hm. CaO se přidal k hnědému uhlí s obsahem 0,8 % hm. spalitelné síry, 15 % hm. popele a 6 % hm. vody v poměru 90 kg uhlí a 10 kg reakčního produktu. Takto vzniklá homogenní směs se dávkovala do spalovací komory fluidního kotle o výkonu 300 t páry/hod. kde probíhalo spalování za teplot 850 až 950 °C. Kontinuální monitoring instalovaný v komínovém traktu pro měření obsahu SO₂ ve spalinách zaznamenal snížení koncentrace SO₂ ve vystupujícím plynu proti spalování samotného hnědého uhlí bez přídavku reakčního produktu o 350 mg/m³ (suché spaliny, referenční obsah kyslíku 6 %).

Příklad 3

Reakční produkt obsahující 52,1 % hm CaO se přidal k hnědému uhlí o obsahu 0,75 % hm. spalitelné síry obsahující 14 % hm. vody a 18 % hm. popele a k vápenci v poměru 90 kg uhlí : 9 kg vápence : 1 kg prostředku. Takto vzniklá homogenní směs se dávkovala do spalovací komory fluidního kotle o výkonu 280 t páry/hod., kde probíhá spalování za teplot 850 až 950 °C. Kontinuální monitoring instalovaný v komínovém traktu pro měření obsahu SO₂ zaznamenal snížení koncentrace SO₂ ve vystupujícím plynu proti spalování hnědého uhlí bez přídavku odisřovacích komponent o 360 mg/m³ (suché spaliny, referenční obsah kyslíku 6 % hm.).

Příklad 4

Reakční produkt obsahující 51,3 % hm. CaO se přidal k vápenci v poměru 9,5 kg vápence : 0,5 kg prostředku a dokonale se promíchal. Takto vzniklá směs se dávkovala samostatně do spalovací komory fluidního kotle s recirkulující vrstvou o průměrné teplotě spalovací komory 880⁰C a o výkonu kotle 250 t páry/hod v množství 5 t/hod. Do kotle se dávkovalo kontinuálně samostatně černé uhlí v množství 50 t/hod. Ve vystupujících spalinách kontinuální monitoring instalovaný v komínovém traktu pro měření obsahu SO₂ zaznamenal snížení koncentrace SO₂ ve vystupujícím plynu proti spalování černého uhlí bez přídavku reakčního produktu o 240 mg/m³ (suché spaliny, referenční obsah kyslíku 6 %).

Příklad 5

K reakčnímu produktu obsahujícího 50,7 % hm CaO se přidá v množství 3 % hm. směs uhlovodíků s destilační křivkou od 202 do 360 ⁰C. Smíšení se provede v kovové nádobě vybavené míchadlem za teploty 90 ⁰C. Vzniklá směs po zchladnutí na pokojovou teplotu se přidá k vápenci v hmotnostním poměru 9 : 1. Po navazující homogenizaci se vápenaté složky přidávají k hnědému uhlí a spalují ve fluidním kotli.

Příklad 6

K reakčnímu produktu obsahujícího 50,1 % hm. CaO a 9,7 % hm. vody se přidá v množství 1 % hm. dřevních pilin a 1 % hm. odpadního aktivního uhlí. Smíšení se provede v kovové nádobě vybavené míchadlem za teploty 90 ⁰C. Vzniklá směs vykazující podstatně nižší lepivost se přidá k vápenci v poměru 8,5 : 1,5. Po navazující homogenizaci se vápenaté složky přidávají k hnědému uhlí a spalují ve fluidním kotli.

Příklad 7

Homogenizovaná směs reakčního produktu podle příkladu 1 o hmotnosti 100 g a 100 g hnědého uhlí se nasypala do křemenného reaktoru o teplotě 30 ⁰C. Ten se poté vložil do elektricky vyhřívané pícky. Po zapojení průchodu vzduchu je reaktor za vyhořívání organických látek vyhřát na 850⁰C. Za vyhořívání organických látek a hořlaviny uhlí se prostředek zkalcinuje. K reaktoru o teplotě 850 ⁰C se následně přes redukční ventil připojila tlaková nádoba ve které byl dusík obsahující 6,5 % obj. oxidu uhličitého, 6 % kyslíku a 200 mg SO₂/m³. Otevřením ventilu se zajistil průchod uvedeného modelového plynu přes vrstvu kalcinátu. Kontinuálním měřením koncentrace oxidu siřičitého na vstupu a výstupu z reaktoru bylo zjištěno, že koncentrace oxidu siřičitého na výstupu z reaktoru se vyrovnala vstupu po průchodu 170 litrů modelového plynu.

Příklad 8

Reakční produkt podle příkladu 1 byl nejprve podroben termickému rozkladu při 950°C za přítomnosti vzduchu. Získaný produkt o hmotnosti 1000 g obsahující oxid vápenatý byl poté umístěn ve dvou vrstvách do reaktoru o objemu $1,5\text{ dm}^3$ z nerezové oceli. Po jeho uzavření byl přes reaktor za teploty 25°C účinkem ventilátoru prosáván skládkový plyn obsahující průměrně $15\text{ mg SO}_2/\text{m}^3$ objemovou rychlostí 1 l/h po dobu 90 hodin. Po uplynutí této doby bylo provedeno měření koncentrace SO_2 v plynu vystupujícím z reaktoru. Zkouška na přítomnost SO_2 ve vystupujícím plynu byla negativní.

Příklad 9

Reakční produkt podle příkladu 1 byl nejprve podroben termickému rozkladu při 850°C za přítomnosti vzduchu. Získaný produkt o hmotnosti 500 g obsahující oxid vápenatý byl poté umístěn do reaktoru o objemu 1 dm^3 z nerezové oceli. Po jeho uzavření byl přes reaktor za teploty 35°C prostřednictvím ventilátoru prosáván odpadní plyn obsahující $3\text{ mg HF}/\text{m}^3$ objemovou rychlostí $2,5\text{ l/min}$ po dobu 100 hodin. Po uplynutí této doby bylo provedeno měření koncentrace HF v plynu vystupujícím z reaktoru. Koncentrace HF ve vystupujícím plynu byla nižší než mez postřehu použité analytické metody, která činila $0,1\text{ mg HF}/\text{m}^3$.

Příklad 10

Reakční produkt podle příkladu 1 o hmotnosti 200 g se nasypal do kovového reaktoru z nerezové oceli opatřeného dvěma ventily o teplotě 30°C umístěné v elektrické peci. Po vyhřátí naplněného reaktoru na 850°C se reakční produkt za průchodu zkalcinuje. K reaktoru se následně přes redukční ventil připojila tlaková nádoba, ve které byl dusík obsahující 7 % obj. oxidu uhličitého a $350\text{ mg SO}_2/\text{m}^3$. Otevřením ventilu tlakové lahve se zajistil průchod uvedeného plynu přes vrstvu kalcinátu, přičemž výstupním ventilem byl udržován tlak v reaktoru na hodnotě 10 MPa. Teplota byla udržována termoregulací na hodnotě 850°C . Kontinuálním měřením koncentrace oxidu siřičitého na výstupu z reaktoru bylo zjištěno, že vyrovnaní koncentrace SO_2 na vstupu i výstupu z reaktoru bylo dosaženo až po průchodu 250 litrů modelového plynu.

Průmyslová využitelnost

Předmět vynálezu spadá do oboru energetiky. Je jím způsob použití reakčního produktu vznikajícího při zpracování odpadních vod z praní vlny obsahující oxid vápenatý popřípadě uhličitan vápenatý a/nebo hořečnatý pro odsiřování spalín suchou metodou.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob odstraňování oxidů síry ze spalín a jiných odpadních plynů, vyznačující se tím, že se na oxidy síry při teplotě a tlaku odpovídajícího spalování v ohništi kotle působí reakčním produktem obsahujícím 20 až 85 % hm. CaO a 2 až 20 % hm. vody, vznikajícím při zpracování odpadních vod z praní vlny, kdy se na tyto odpadní vody působí oxidem vápenatým.
2. Způsob odstraňování oxidů síry ze spalín a jiných odpadních plynů, vyznačující se tím, že se na oxidy síry při teplotě a tlaku odpovídajícího spalování v ohništi kotle působí reakčním produktem obsahujícím 20 až 85 % hm. CaO a 2 až 20 % hm. vody, vznikajícím při zpracování odpadních vod z praní vlny, kdy se na tyto odpadní vody působí směsí oxidu vápenatého a uhličitanu vápenatého a/nebo hořečnatého v hmotnostním poměru 1:10 až 30.
3. Způsob podle nároku 1 nebo 2 vyznačený tím, že se k reakčnímu produktu přidá 0,1 až 10 % hm. spalitelných organických látek na bázi přírodních tuků a solí organických kyselin.
4. Způsob podle kteréhokoliv nároku 1 až 3 vyznačený tím, že se k reakčnímu produktu přidá 0,0002 až 5 % hm. spalitelných látek na bázi kapalných produktů ze zpracování ropy a/nebo uhlí.
5. Způsob podle kteréhokoliv nároku 1 a 4 vyznačený tím, že reakční produkt obsahuje dále 0,0002 až 5 % hm. látek, které jsou schopny vázat vodu, vybraných ze skupiny tvořené síranem sodným, vápenatými a/nebo hořečnatými solemi, popílkem, popelem, aktivním uhlím, zbytky vlny, suchou biomasou.
6. Prostředek k odstraňování oxidů síry ze spalín a jiných odpadních plynů vyznačující se tím, že obsahuje reakční produkt vznikající při zpracování odpadních vod z praní vlny podle nároku 1 nebo 2 a 0,0002 až 5 % hm. spalitelných látek na bázi kapalných produktů ze zpracování ropy a/nebo uhlí, a/nebo s 0,0002 až 5 % hm. látek, které jsou schopny vázat vodu, vybraných ze skupiny tvořené síranem sodným, vápenatými a/nebo hořečnatými solemi, popílkem, popelem, zbytky vlny, suchou biomasou, a/nebo 0,1 až 10 % hm. spalitelných organických látek na bázi přírodních tuků a solí organických kyselin.