

13X沸石对 Ni^{2+} 吸附性能的实验研究

肖 万,马鸿文,杨 静,王英滨

(中国地质大学矿物材料国家专业实验室,北京 100083)

摘要: 在静态条件下,实验研究了13X沸石的用量、温度、时间、溶液pH值、初始 Ni^{2+} 质量浓度对 Ni^{2+} 吸附性能的影响.结果表明:在室温下,13X沸石对 Ni^{2+} 的吸附平衡时间为15 min,对 Ni^{2+} 的最大吸附量为49.7 mg/g沸石;静态等温吸附过程符合Langmuir吸附等温方程式;13X沸石对 Ni^{2+} 的吸附机理为离子交换吸附和表面络合吸附.

关键词: 13X沸石;含 Ni^{2+} 废水;吸附机理.

中图分类号: P578

文献标识码: A

文章编号: 1000—2383(2003)01—0021—05

作者简介: 肖万(1975—),男,硕士,2002年毕业于中国地质大学(北京),现从事矿物材料学研究.

目前,处理重金属废水最常用的方法是化学沉淀法和离子交换法,研制新型廉价的吸附材料和化学沉淀剂是重金属废水处理的研究重点^[1~7]. 13X沸石是一种具有多孔结构的铝硅酸盐,是良好的无机离子交换剂,具有优异的吸附性能.天然沸石作为重金属离子吸附剂用于废水处理的研究多有报道^[1,3,4],但利用合成沸石净化重金属废水的研究尚较少见.本文通过对实际含镍废水的吸附实验,探索13X沸石分子筛用于净化处理含镍电镀废水的可行性.

1 材料与方法

1.1 含 Ni^{2+} 标准液及实际废水

称取含 Ni^{2+} 化合物 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (分析纯),配制质量浓度为1 g/L的标准液,按实验要求,稀释成相应质量浓度的使用液.实际废水取自广东某电镀厂的含镍电镀废水.

1.2 13X沸石吸附剂的制备

13X沸石系以霞石正长岩为主要原料,经820~850℃下焙烧得到所需熟料后,采用水热法合成^[8~10].合成样品LX-01在NaOH溶液中经离子交换后洗涤、烘干,最后在550℃活化处理1 h,即得

到实验样品LX-02(表1).由湿化学分析结果,计算合成样品13X沸石的晶体化学式为:LX-01, $(\text{Na}_{3.67} \text{K}_{1.16} \text{Ca}_{0.11} \text{Mg}_{0.29})_{5.23} (\text{Ti}_{0.04} \text{Fe}_{0.32} \text{Al}_{4.79} \text{Si}_{6.69})_{11.84} \text{O}_{24} \cdot 12.8 \text{H}_2\text{O}$; LX-02, $(\text{Na}_{3.96} \text{K}_{0.30} \text{Ca}_{0.38} \text{Mg}_{0.23})_{4.87} (\text{Ti}_{0.03} \text{Fe}_{0.34} \text{Al}_{5.01} \text{Si}_{6.59})_{11.97} \text{O}_{24} \cdot 13.5 \text{H}_2\text{O}$.

1.3 吸附实验

室温下,采用静态吸附法^[11],中性条件下在含 Ni^{2+} 废水中加入13X沸石吸附剂0.2 g,置于水浴振荡器中振荡15 min,离心后取上部清液,用WFX-130原子吸收光度计测定滤液中的 Ni^{2+} 质量浓度.吸附率 E 计算公式为:

$$E = (\rho_B - \rho_0) / \rho_B \times 100\% \quad (1)$$

式中: ρ_B 为未处理的污水中污染质B的质量浓度(mg/L); ρ_0 为已处理的污水中污染质B的质量浓度(mg/L).

2 结果与讨论

2.1 影响吸附性能的因素

2.1.1 pH值 取初始 Ni^{2+} 质量浓度为50 mg/L的废水50 mL,加入13X沸石吸附剂0.2 g,温度为25℃,吸附时间为15 min,结果如表2所示.在pH=2.60时,13X沸石对 Ni^{2+} 的吸附率很低;在pH=3~10的条件下,对 Ni^{2+} 的吸附率高达99%

表 1 13X 沸石分子筛的化学分析结果

Table 1 Chemical analysis of the synthesized 13X zeolite molecular sieve $w_B/\%$

样品号	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	H ₂ O ⁺
LX-01	40.18	0.34	24.46	2.53	0.27	0.03	1.15	0.62	11.39	5.47	0.03	11.53
LX-02	40.87	0.29	26.42	2.82	0.08	0.04	0.93	2.17	12.68	1.46	0.01	12.56

中国地质大学(北京)化学分析室陈力平分析.

表 2 pH 值对 13X 沸石吸附 Ni²⁺ 离子效率的影响

Table 2 Effects of pH value on adsorption efficiency of the 13X zeolite

实验号	初始 pH 值	滤液 $\rho(\text{Ni}^{2+})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$E/\%$
LX1-1	2.60	40.200 0	19.60
LX1-2	2.78	0.958 0	98.08
LX1-3	3.83	0.274 0	99.40
LX1-4	6.05	0.349 0	99.30
LX1-5	8.39	0.274 0	99.40
LX1-6	8.70	0.068 5	99.86
LX1-7	10.34	0.068 5	99.86

以上. 在 pH=2.60 的条件下, 沸石对 Ni²⁺ 吸附量小的原因, 可能是由于酸性介质影响了沸石的表面结构, 也可能是溶液中的 H⁺ 质量浓度大而处于竞争性离子位置, 从而影响了 13X 沸石对 Ni²⁺ 的吸附性能.

2.1.2 初始质量浓度 取不同初始 Ni²⁺ 质量浓度的废水 50 mL, 调 pH 值至中性, 加入 13X 沸石吸附剂 0.4 g, 温度为 25 ℃, 吸附时间为 15 min, 结果如表 3 所示. 实验结果表明, 随废水中的初始 Ni²⁺ 质量浓度的增大, 沸石对 Ni²⁺ 的吸附率变化不大; 13X 沸石对质量浓度为 20~400 mg/L 废水中的 Ni²⁺ 均具有良好的吸附性能. 随着初始 Ni²⁺ 质量浓度的增大, 经吸附后滤液的 Ni²⁺ 质量浓度相应升高. 由此可见, 初始质量浓度不会明显影响 13X 沸石对 Ni²⁺ 的吸附性能.

2.1.3 沸石用量 取初始 Ni²⁺ 质量浓度为 50 mg/L 的废水 50 mL, 调 pH 值至中性, 加入一定量的 13X 沸石吸附剂, 温度为 25 ℃, 吸附时间为 15 min, 实验结果如表 4. 由表 4 可见, 在含 Ni²⁺ 废水的质量浓度和体积一定的条件下, 随沸石用量的增加, 对 Ni²⁺ 的吸附率有所增大, 吸附后滤液中的 Ni²⁺ 质量浓度相应降低. 当沸石用量为 0.2~0.5 g 时, 吸附量和吸附率增加幅度较小. 增加 13X 沸石的用量, 可使滤液中的 Ni²⁺ 质量浓度降低至 0.1 mg/L 以下.

2.1.4 吸附时间 取初始 Ni²⁺ 质量浓度为 50 mg/L 的废水 50 mL, 调 pH 值至中性, 加入 13X 沸石吸

表 3 初始质量浓度对 13X 沸石吸附 Ni²⁺ 离子效率的影响

Table 3 Effects of initial Ni²⁺ concentration on adsorption efficiency of the 13X zeolite

实验号	$\rho_B/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	滤液 $\rho(\text{Ni}^{2+})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$E/\%$
LX2-1	20	0.024 7	99.87
LX2-2	50	0.061 1	99.88
LX2-3	100	0.116 9	99.88
LX2-4	200	0.272 6	99.86
LX2-5	300	0.536 2	99.82
LX2-6	400	2.288 0	99.44

表 4 沸石用量对 13X 沸石吸附 Ni²⁺ 离子效率的影响

Table 4 Effects of zeolite dosage on adsorption efficiency of the 13X zeolite

实验号	沸石用量/g	滤液 $\rho(\text{Ni}^{2+})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$E/\%$
LX3-1	0.1	3.052 1	93.89
LX3-2	0.2	0.464 4	99.07
LX3-3	0.3	0.219 1	99.56
LX3-4	0.4	0.064 7	99.87
LX3-5	0.5	0.065 5	99.87

附剂 0.2 g, 温度为 25 ℃, 改变吸附时间为 5~30 min, 实验结果如表 5 所示. 由表 5 可知, 吸附反应初期, 随时间的延长, 13X 沸石对 Ni²⁺ 的吸附率快速升高, 此时 Ni²⁺ 的吸附可能主要发生在 13X 沸石表面和孔内表面; 而在吸附后期, 吸附受扩散控制, 可能主要发生在深孔内表面, 故吸附速率减缓. 吸附时间为 15~20 min 时, 沸石对 Ni²⁺ 即接近于达到饱和. 适当延长吸附时间, 有利于 Ni²⁺ 充分扩散至沸石孔道内, 进行充分吸附和离子交换, 提高吸附率.

2.1.5 吸附温度 取初始 Ni²⁺ 质量浓度为 50 mg/L 的废水 100 mL, 调 pH 值至中性, 加入 13X 沸石吸附剂 0.2 g, 温度为 15~60 ℃, 吸附时间为 15 min, 实验结果如表 6 所示. 实验结果表明, 当温度低于 25 ℃ 时, 13X 沸石对 Ni²⁺ 的吸附率低于 99%, 滤液的 Ni²⁺ 质量浓度高于我国污水综合排放标准 GB 8978—1996; 温度高于 25 ℃ 时, 对 Ni²⁺ 的吸附率达到 99% 以上. 在交换反应过程中, 温度变

表 5 吸附时间对 13X 沸石吸附 Ni²⁺ 离子效率的影响
Table 5 Effects of time on adsorption efficiency of the 13X zeolite

实验号	时间/min	滤液 $\rho(\text{Ni}^{2+})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$E/\%$
LX4-1	5	1.339 6	97.32
LX4-2	10	0.755 5	98.49
LX4-3	15	0.427 5	99.14
LX4-4	20	0.438 0	99.12
LX4-5	30	0.200 3	99.60

表 6 温度对 13X 沸石吸附 Ni²⁺ 离子效率的影响
Table 6 Effects of temperature on adsorption efficiency of the 13X zeolite

实验号	温度/℃	滤液 $\rho(\text{Ni}^{2+})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$E/\%$
LX5-1	15	1.108 7	97.78
LX5-2	25	0.464 4	99.07
LX5-3	35	0.162 4	99.67
LX5-4	45	0.166 6	99.67
LX5-5	60	0.216 3	99.56

化会引起反应平衡常数的改变. 在低温下, 平衡常数小, 不利于沸石的离子交换反应. 据 Ames(1964) 研究, 对于沸石的离子交换反应 $2\text{Na}-\text{Z}+\text{M}^{2+} \rightarrow \text{M}-\text{Z}_2+2\text{Na}^+$, 其标准自由能与标准焓数值是等符号的, 因而属热力学上容易进行的放热反应. 在高温下, 沸石对 Ni²⁺ 吸附率增大的机理, 可能是 Ni²⁺ 扩散速度相应提高和离子活度的增大使 Ni²⁺ 得以进入沸石的超笼结构.

2.2 吸附等温线

取不同初始 Ni²⁺ 质量浓度的废水 50 mL, 调 pH 值至中性, 加入 13X 沸石吸附剂 0.4 g, 温度为 25 ℃, 吸附时间为 15 min, 实验结果如表 7 所示. 由表 7 可见, 本项研究中合成的 13X 沸石对 Ni²⁺ 具有良好的吸附性能, 其吸附容量高达 49.72×10^{-3} 沸石, 显著高于天然沸石对 Ni²⁺ 的吸附容量 (29.5×10^{-3} 沸石)^[1], 因而是一种高效的重金属离子吸附剂.

根据固液吸附经验公式, 选用 Freundlich 和 Langmuir 等温吸附式对上述吸附结果进行拟合. Freundlich 的等温吸附经验公式:

$$Q = k\rho^{1/n}.$$

式中的: n 大于 0; Q 为吸附量 (10^{-3}); ρ 为吸附达到平衡时的离子质量浓度 (mg/L); k 和 n 为 Freundlich 常数. 式(2)取自然对数得:

表 7 剩余质量浓度与吸附量的关系
Table 7 Relation of remaining Ni²⁺ concentration in the solution and adsorptive quantities

实验号	$\rho_{\text{B}}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	滤液 $\rho(\text{Ni}^{2+})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	吸附量/ 10^{-3}
LX6-1	20	0.024 7	2.469
LX6-2	50	0.061 1	6.242
LX6-3	100	0.116 9	12.485
LX6-4	200	0.272 6	24.966
LX6-5	300	0.536 2	37.433
LX6-6	400	2.288 0	49.721

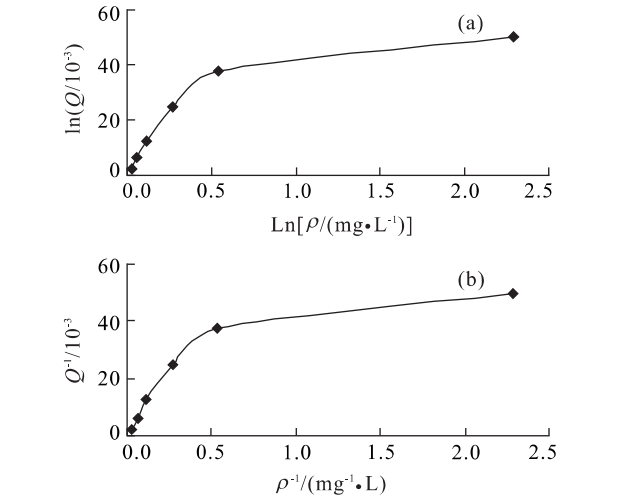


图 1 13X 沸石吸附 Ni²⁺ 的 lnρ—lnQ (a) 和 1/Q—1/ρ (b) 图
Fig. 1 lnρ—lnQ and 1/Q—1/ρ plots on absorption of 13X zeolite for Ni²⁺

$$\ln Q = 1/n \ln \rho + \ln k.$$

实验结果如图 1a 所示. 根据 Freundlich 吸附等温经验模型, k 值直接反映吸附量的大小. $1/n$ 值代表了吸附剂的平衡吸附量随质量浓度的增大而增高的幅度. 当 $1/n < 0.5$ 时, 表明固体吸附剂不但在浓溶液而且在稀溶液中都能较强地吸附溶液中的吸附质^[6]. 由 $\ln \rho$ 对 $\ln Q$ 拟合, 求得拟合曲线的相关系数: $R = 0.918 2$. 由图 1a 可见, $\ln \rho$ 对 $\ln Q$ 之间明显呈非线性关系.

按照单分子层吸附模型——Langmuir 等温方程式^[5,7]来描述:

$$Q = Q_{\max} k\rho / (1 + k\rho).$$

式中的: Q 为平衡吸附量 (10^{-3}); $Q_{\max}$ 为饱和吸附量即吸附容量; ρ 为吸附达到平衡时的离子质量浓度 (mg/L); k 为吸附平衡常数. 由式(4)变换可得:

$$1/Q = 1/Q_{\max} + 1/(Q_{\max} k\rho).$$

实验结果如图 1b 所示. 在图 1b 中, 由 $1/Q$ 对 $1/Q$ 拟合, 求得拟合曲线相关系数: $R=0.9978$. 由拟合曲线的相关系数可知, 13X 沸石对 Ni^{2+} 具有良好的吸附性能, 在给定的质量浓度范围内, 其静态等温线更符合 Langmuir 等温方程.

2.3 对含 Ni^{2+} 电镀废水的吸附实验

选用广东某电镀厂的电镀废水, $pH=2.5$, 废水含 Ni^{2+} 质量浓度为 128.7 mg/L , Cu^{2+} 为 53.79 mg/L , Zn^{2+} 为 7.96 mg/L . 由于废水的重金属离子质量浓度过高, 因而采用预先加入适量硫化钠的方法以降低其初始质量浓度. 实验结果如表 8 所示, 为使重金属离子充分沉淀, 硫化钠添加量应在 1.15 当量以上; 但若硫化钠的添加量过多, 则不仅不能显著地改善处理效果, 反而会引起废水的酸度下降和二次污染, 对后续的沉淀和吸附过程不利. 继之采用上述实验方法, 加入 13X 沸石吸附剂, 以静态吸附法进行净化处理. 结果表明, 对于质量浓度高达 130 mg/L 的含 Ni^{2+} 废水, 辅之以加入硫化钠预处理, 对 Ni^{2+} 的去除率高达 94% 以上, 反映了 13X 沸石具有良好的吸附重金属离子的性能. 尽管如此, 对 Ni^{2+} 的处理结果仍未达到我国污水综合排放标准 GB 8978—1996, 原因可能是 Ni^{2+} 与其他阴离子生成了更加稳定的大半径络合物, 致使沸石难以进行吸附或离子交换.

2.4 13X 沸石吸附 Ni^{2+} 的机理讨论

13X 沸石对重金属离子的吸附机理是很复杂的. 从交换反应的热力学来看, 温度的变化会引起反应平衡常数的改变. 对于沸石的离子交换反应, 其标准自由能与标准焓数值是等符号的, 是热力学上容易进行的放热反应^[12].

从交换反应的动力学来看, 吸附过程包括外扩散和内扩散. 前者即 Ni^{2+} 通过液体扩散至吸附剂颗粒表面而被吸附; 后者则指 Ni^{2+} 在吸附剂孔中扩散和沿孔壁表面的扩散, 方向都是指向吸附剂颗粒的中心, 孔扩散和表面扩散是同时发生的. 沸石的吸附量等于外表面和内表面吸附量之和. 对于沸石这种大孔道结构的吸附剂, 笔者认为可能以内扩散机理为主.

13X 沸石的结构在很大程度上决定其吸附性能. 沸石晶体骨架中的 Si^{4+} 被 Al^{3+} 替代, Na^{+} 、 K^{+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等阳离子补偿过剩电荷, 因而在溶液中这些阳离子易与重金属离子进行交换; 且沸石颗粒表面可形成水合氧化物覆盖层, 导致表面呈负电性,

表 8 某电镀厂废水的静态吸附实验结果
Table 8 Results of static adsorption of Ni^{2+} in electroplating wastewater

离子种类	$\rho_B/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	ρ_1	ρ_2	$E/\%$
Ni^{2+}	128.70	24.13	7.40	94.24
Cu^{2+}	53.79	0.04	0.01	99.97
Zn^{2+}	7.96	0.08	0.06	99.25

ρ_1 . Na_2S 处理后溶液质量浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); ρ_2 . 13X 沸石处理后溶液质量浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

有利于络合吸附重金属离子. 沸石具有很大的比表面积, 对重金属离子有一定的物理吸附, 但主要吸附形式应为离子交换吸附和表面络合吸附^[1].

3 结论

13X 沸石具有良好的吸附 Ni^{2+} 的性能. 在实验范围内, 其静态等温线符合 Langmuir 等温方程. 提高温度有利于吸附, 吸附过程具有较快的动力学速度, 吸附时间仅为 15 min, 吸附过程同时存在离子交换吸附和表面络合吸附. 沸石对 Ni^{2+} 的最大吸附量为 49.7×10^{-3} 沸石 (初始质量浓度为 400 mg/L).

13X 沸石是一种高效的重金属离子吸附剂. 以 13X 沸石净化含 Ni^{2+} 废水, 其效果颇佳, 与天然沸石相比, 其试剂用量少, 吸附量大, 因而具有重要的实用价值. 实验中对实际电镀废水的 Ni^{2+} 处理不够理想, 其原因尚待进一步研究.

参考文献:

[1] 宋和付, 夏畅斌, 何湘柱, 等. 天然沸石对 $Pb(II)$ 和 $Ni(II)$ 离子的吸附作用研究[J]. 矿产地质, 2000, (4): 276—278.
SONG H F, XIA C B, HE X Z, et al. Study on adsorption of natural zeolite for $Pb(II)$ and $Ni(II)$ [J]. Mineral Resources and Geology, 2000, (4): 276—278.
[2] 高效江, 戎秋涛. 麦饭石对重金属离子的吸附作用研究[J]. 环境污染与防治, 1997, 19(4): 4—7.
GAO X J, RONG Q T. Study on adsorption of medicinal tone “Maifanshi” for heavy-metal ions [J]. Environmental Pollution and Prevention, 1997, 19(4): 4—7.
[3] 胡艳海, 王继库, 邵淑华. 活性沸石对重金属离子的吸附及再生性研究[J]. 无机盐工业, 1997, (2): 5—6.
HU Y H, WANG J K, SHAO S H. Study on regeneration and adsorption of activated zeolite for heavy metals [J]. Inorganic Chemicals Industry, 1997, (2): 5—6.

- [4] 霍爱群,姜华. 改性天然沸石用于饮用水体除铅机理探讨[J]. 无机盐工业,1998, 30(2): 14—15.
HUO A Q, JIANG H. Mechanism on adsorption of lead in drinking water with natural zeolite [J]. Inorganic Chemicals Industry, 1998, 30(2): 14—15.
- [5] 夏畅斌. 麦饭石对 Pb^{2+} 离子吸附的动力学研究[J]. 环境化学,2000, 19(5): 436—440.
XIA C B. Kinetics of the adsorption of Pb^{2+} ion with medicinal stone “Maifanshi” in aqueous solutions [J]. Environmental Chemistry, 2000, 19(5): 436—440.
- [6] 张兆春,刘兴沛,管清佩,等. 活性矽吸附剂处理含磷废水的研究[J]. 山东煤炭科技,1995, (1): 51—53.
ZHANG Z C, LIU X P, GUAN Q P, et al. Study on purifying phosphate in drinking water with activated coal waste adsorbent [J]. Coal Science and Technology of Shandong, 1995, (1): 51—53.
- [7] 王鲁敏,邓昌亮,殷军港,等. 硝化褐煤对铬离子溶液的吸附研究[J]. 环境化学,2001, 20(1): 54—58.
WANG L M, DENG C L, YIN J G, et al. Study on adsorption of nitrify lignite for chromium ion in solution [J]. Environmental Chemistry, 2001, 20(1): 54—58.
- [8] 王万金,白志民,马鸿文. 利用不溶性钾矿提钾的研究现状及展望[J]. 地质科技情报,1996, (3): 59—63.
WANG W J, BAI Z M, MA H W. Preparation of potassium compounds from insoluble potassium ores: developments and prospects [J]. Geological Science and Technology Information, 1996, (3): 59—63.
- [9] 马鸿文,白志民,王万金,等. 用钾长石制取沸石分子筛的工艺[P]. 中国专利:ZL96120734. 5. 2000—03—17.
MA H W, BAI Z M, WANG W J, et al. A technique for synthesizing zeolite molecular sieve from potassium feldspar powder [P]. Chinese Patent, ZL 96 1 20734. 5. 2000—03—17.
- [10] 杨静,马鸿文,王英滨,等. 皖西霞石正长岩合成沸石分子筛及提钾的实验研究[J]. 现代地质,2000, (2): 153—157.
YANG J, MA H W, WANG Y B, et al. Synthesizing zeolite molecular sieve and preparing potassium carbonate from nepheline syenite of western Anhui Province [J]. Geoscience, 2000, (2): 153—157.
- [11] 马鸿文,陶红,杨静,等. 13X沸石用于处理含重金属废水并回收金属的技术[P]. 中华人民共和国专利公告, No. 39, 公开号:CN1267641A. 2000—09—27.
MA H W, TAO H, YANG J, et al. A technique for purifying wastewater with heavy metal ions using 13X zeolite molecular sieve and recovering the metals [P]. Bull of Chinese Patent, No. 39, Public No. CN1267641A. 2000—09—27.
- [12] 张铨昌. 天然沸石离子交换性能及其应用[M]. 北京: 科学出版社,1978.
ZHANG Q C. Ion exchange capabilities of natural zeolite, with practical applications [M]. Beijing: Science Press, 1978.

Adsorption of 13X Zeolite on Ni^{2+} in Wastewater: An Experimental Study

XIAO Wan, MA Hong-wen, YANG Jing, WANG Ying-bin

(National Laboratory of Mineral Materials, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract: The absorbability of 13X zeolite on Ni^{2+} in wastewater was experimentally studied. The absorption rate, isotherms, capacity and effects of such factors on the absorbability as pH value, Ni^{2+} concentration in the wastewater, temperature, time and dosage of wastewater were characterized separately. The mechanism for adsorption of 13X zeolite on Ni^{2+} was also studied. The results show that at ambient temperature, the adsorption capacity of 13X zeolite on Ni^{2+} in wastewater was 49.7 mg/g zeolite in 15 minutes. The adsorption isotherm for the process exhibits Langmiur behavior, and the ion exchange and surface complex were suggested to be the major adsorption mechanisms in the experiments.

Key words: 13X zeolite; wastewater bearing Ni^{2+} ; mechanism of adsorption.