

生活垃圾焚烧厂渗滤液生化出水的混凝机理研究

胡晨燕¹, 徐斌², 李光明², 周仰原²

(1. 上海电力学院能源与环境工程学院, 上海 200090; 2. 同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘要: 分别采用 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 FeCl_3 、PAC、PAFC 对垃圾焚烧厂渗滤液生化出水进行混凝研究, 并建立混凝处理模型. 结果表明, 在 pH 值为 6 时, 单独投加 500 mg/L 的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 FeCl_3 、PAC、PAFC 时, COD 去除率分别为 20%、17%、30%、40%. 焚烧厂渗滤液生化出水中有机物主要是由相对分子质量小于 2 000 的可溶性物质组成; 通过透射电镜扫描技术(TEM)和 Zeta 电位分析, 发现中和及网捕桥联是渗滤液混凝处理的主要作用机理; 相比无机盐混凝剂, 聚合物混凝剂具有较强的电中和以及网捕架桥功能.

关键词: 混凝; Zeta 电位; 分子量分布; TEM; 渗滤液; 生活垃圾焚烧厂

中图分类号: X705; R123.6 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)11-2574-06

Mechanism of Coagulation Treatment to Leachate from MSW Incineration

HU Chen-yan¹, XU Bin², LI Guang-ming², ZHOU Yang-yuan²

(1. College of Energy and Environment Engineering, Shanghai University of Electric Power, Shanghai 200090, China; 2. State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_3 , PAC and PAFC were used to coagulate the effluent of MSW incineration leachate after biochemical treatment, and mathematical models for COD removal were set up as well. The results show that COD removal rates are 20%, 17%, 30% and 40% respectively with addition of 500 mg·L⁻¹ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_3 , PAC and PAFC alone at pH 6. The < 2 000 fraction contains mainly dissolved organics from the leachate after biochemical treatment. Moreover, according to the analysis of Zeta potential and transmission electron microscope (TEM), the main mechanisms of the leachate coagulation can be explained as electrical neutralization, netting and bridging. As a matter of fact, compared to inorganic coagulants, the poly coagulants show higher capacity on these three functions.

Key words: coagulation; Zeta potential; molecular weight distribution; TEM; leachate; MSW incineration

焚烧法是近年来在国内发展起来的新型垃圾处理技术, 相比于传统的填埋法和堆肥法, 优点是占地面积小, 减容化、无害化程度高, 在城郊可用土地日益紧张的现状下, 具有较好的应用前景. 但是焚烧法同样存在着垃圾渗滤液的污染问题, 目前对于填埋场渗滤液处理的研究较多, 对焚烧厂渗滤液处理的研究鲜见报道. 同时由于垃圾处理的机制不同, 其产生的渗滤液性质有所区别, 因此研究此类渗滤液的处理具有一定实际意义.

垃圾焚烧厂的渗滤液经过生化处理后, 有机物被大量去除, 但仍不能达标排放, 余下的有机物难以降解, 需要进行物化处理^[1~5]. 由于混凝沉淀法价格

低廉、运行管理方便, 因此在处理效果较理想的情况下, 应被优先采用^[6~10]. 本实验采用几种有代表性的混凝剂对渗滤液的混凝效果及电动性进行研究, 且结合透射电镜扫描(TEM)和分子量分布试验, 探讨不同种类混凝剂对渗滤液生化处理出水的混凝作用机理及处理可行性.

1 材料与方法

1.1 水质

试验采用温州市临江垃圾焚烧发电厂堆场的渗滤液, 原水经过 UASB 厌氧和 Sharon 好氧生化处理后的水样. 各水质指标如表 1 所示.

表 1 试验采用渗滤液水质

Table 1 Water quality of experimental leachate

水质指标	COD/mg·L ⁻¹	BOD/mg·L ⁻¹	pH	浊度/NTU	色度/倍
原水	39 400 ~ 59 150	29 635 ~ 38 000	3.9 ~ 5.8	515 ~ 993	3 150 ~ 8 800
UASB 出水	2 903 ~ 5 696	2 240 ~ 3 200	7.6 ~ 8.6	162 ~ 410	5 000 ~ 6 250
Sharon 出水(实验水样)	800 ~ 1 200	0 ~ 21	7.5 ~ 8.9	45 ~ 150	200 ~ 1 000

经 A/O 生化处理后垃圾渗滤液 COD 大大降低, 但仍维持在 1 000 mg/L, 同时均为生物难降解物质, 并且水质呈现浊度较低和色度较高等特点.

收稿日期: 2006-12-09; 修订日期: 2007-04-12
基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2003AA644030); 上海市重点学科建设项目(P1304)
作者简介: 胡晨燕(1977~), 女, 博士, 讲师, 主要研究方向为水污染控制, E-mail: huchenyan@126.com

1.2 试验方法

化学絮凝试验是在 500 mL 烧杯中进行的,每次试验水样为 200 mL,用 10% 盐酸溶液、氢氧化钠溶液调节渗滤液的 pH 值,投入不同种类[硫酸铝(AS)、氯化铁(FC)、聚合氯化铝(PAC)、聚合氯化铝铁(PAFC)]、不同量的混凝剂后,采用六联变速搅拌器(搅拌速率 300 r/min,时间 30 s)进行混凝试验.其中 COD 采用国家标准重铬酸钾法测定,Zeta 电位、透射电镜扫描、TOC^[11]、分子量分布^[12]的主要测定仪器如表 2 所示.Zeta 电位测试的预处理搅拌方式同混凝试验,加药量和水样 pH 值的选择视具体情况而定.透射电镜预处理需调节水样的 pH 值至 6,分别加入 100 mg/L 的 PAFC 和 AS,搅拌(搅拌速率 300 r/min,时

间 30 s)后将絮体取出进行透射电镜扫描.

表 2 主要监测仪器

Table 2 Main monitoring apparatus			
编号	测定项目	仪器型号	厂家
1	Zeta 电位	Zetasizer Nano	英国马尔文仪器有限公司
2	透射电镜扫描	S-520	日本日立
3	TOC	TOC-VCPH	日本岛津
4	相对分子质量分布	超滤器	上海原子能研究所

2 结果与讨论

2.1 分子量分布及电动特性

将 A/O 生化处理后渗滤液照表 3 的粒径分布进行分子量分布试验,结果如图 1 所示.

表 3 相对分子质量分布表

Table 3 Molecular weight distribution						
编号	1	2	3	4	5	6
相对分子质量	> 50 000	20 000 ~ 50 000	10 000 ~ 20 000	4 000 ~ 8 000	2 000 ~ 4 000	< 2 000

从图 1 可知,渗滤液 A/O 生化处理出水中的大部分 COD 和 TOC 都由相对分子质量小于 2 000 的小分子量物质构成,可见通过前期的生化处理,大分子量的有机物均被转化为小分子量的富里酸^[13~15],呈可溶态或胶体状态,这一类物质通常具有化学位多样性和可变电荷性,可以通过电中和效应进行混凝处理^[16~18].

- 18 mV,可见未调 pH 值时,该水样中胶体的稳定性较好,在混凝沉淀的适宜 pH 范围内(5 ~ 8),Zeta 电位值为 - 16 ~ - 18 mV,胶体之间的电斥性较大,普通混凝剂难以将其脱稳并混凝沉降.

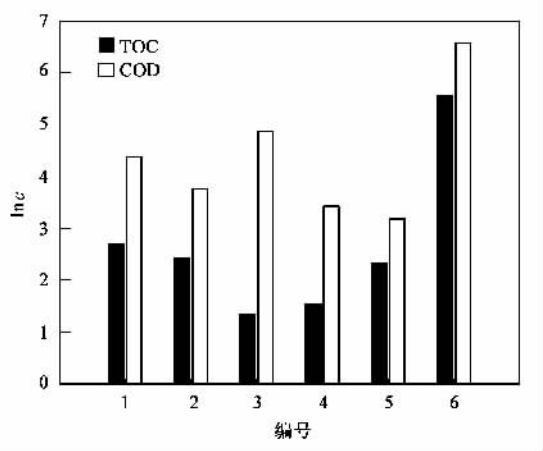


图 1 有机物分子量分布
Fig.1 Molecular weight distribution of organics

Zeta 电位可以反映胶体的表面电荷及电动性.渗滤液随 pH 值变化的 Zeta 电位值如图 2 所示.由图 2 可知,渗滤液的 Zeta 电位在 pH 值为 2 ~ 12 之间的范围内为负值,变化范围较大,在 - 6 ~ 22 mV 之间,pH 值越高电负性越高.同时从 Zeta 电位在渗滤液初始状态即 pH 值为 8 左右时,Zeta 电位为

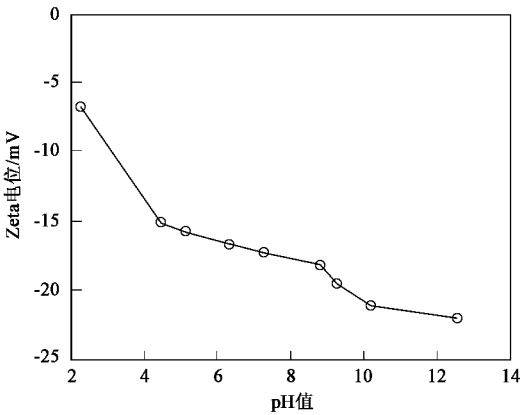


图 2 Zeta 电位随 pH 值变化
Fig.2 Zeta potential varied with pH value

2.2 投加量和 pH 值对不同混凝剂混凝效果影响

通过正交试验初步得出 4 种混凝剂的最佳 pH 值一般都在 5 ~ 6 的范围内,综合考虑工程运行的成本和可操作性,调节水样 pH 值为 6,改变混凝剂的投加量,得出各种混凝剂的投加量对 COD 的去除效果关系,并采用式(1)对数据进行拟合如图 3 所示.

$$\eta = aX^3 + bX^2 + cX + d \tag{1}$$

式中,η 为 COD 去除率(%),X 为混凝剂投加量(mg/L),a、b、c、d 为系数,数据如表 4 所示.

表 4 投加量影响系数
Table 4 Influence coefficient of dosage

处理	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>R</i>
PAFC	-2.444×10^{-7}	3.679×10^{-4}	-0.137 6	50.49	0.971 9
PAC	7.222×10^{-8}	-1.570×10^{-4}	0.111 1	4.343	0.942 1
AS	-3.056×10^{-8}	-1.869×10^{-5}	0.061 39	-4.021 4	0.960 9
FC	8.611×10^{-8}	-1.846×10^{-4}	0.129 5	-13.36	0.965 4

从图 3 可知,4 种混凝剂对有机物的去除效果依次是 PAFC>PAC>AS>FC,各混凝剂对 COD 的最大去除率分别为 50%、32%、21%、16%,混凝剂的对 COD 的去除率都随着加药量的增加而上升,但是 PAFC 和 AS 在投加量大于 700 mg/L 后去除率开始下降.由分子量试验可知渗滤液中的污染物主要呈胶体和溶解态存在.PAFC 和 PAC 为铝的多核羟基聚合物,具有良好的中和胶体颗粒的表面电荷、吸附架桥和网捕的作用^[19-21],因而对 COD 去除效率最高.各无机盐混凝剂(AS 和 FC)对该类型垃圾渗滤液 COD 的效果非常有限.

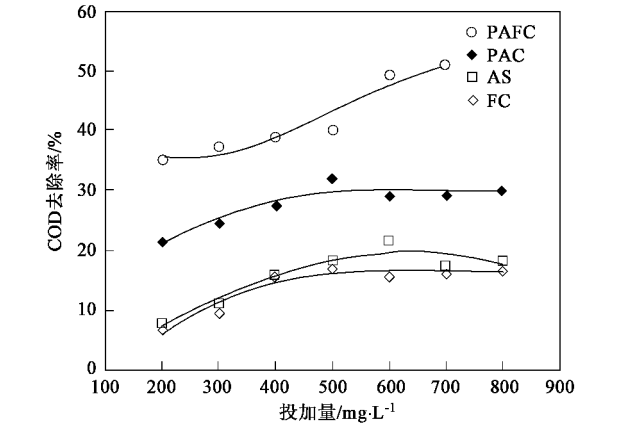


图 3 COD 去除率混凝剂投加量值变化

固定混凝剂投加量为 500 mg/L,改变水样 pH 值,得出 pH 值对 COD 的去除效果关系,并采用式(1)对数据进行拟合如图 4 所示.式中, η 为 COD 去除率(%), X 为 pH 值, a 、 b 、 c 、 d 为系数,数据如表 5 所示.

表 5 pH 值影响系数 Table 5 Influence coefficient of pH value					
处理	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>R</i>
PAFC	0.125 9	-2.551	11.96	31.80	0.986 6
PAC	0	0.144 6	-4.301	50.20	0.992 5
AS	0.366 7	-8.693	64.37	-130.2	0.943 3
FC	3.704×10^{-3}	-0.436 9	6.150	-4.479	0.838 1

从图 4 中可知,PAFC 和 PAC 对 COD 的去除率随

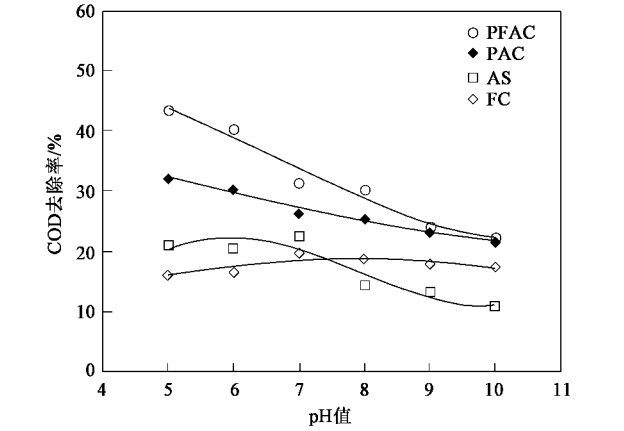


图 4 COD 去除率 pH 值变化

Fig.4 COD removal efficiency varied with pH value
着 pH 值的增高而减小,其下降幅度分别为 20% 和 10%;AS 在 pH 值为 6 和 7 时混凝效果较好;FC 则整体变化不大,对 COD 去除率在 17%~20% 之间.

2.3 PAFC 和 AS 混凝处理数学模型建立

聚合物类混凝剂的价格远高于无机盐混凝剂,因此综合考虑整体去除效果和加药费用,分别选取 PAFC 和 AS 配合使用以提高去除效果.以 PAFC 和 AS 的投加量和 pH 为影响因子,采用数学统计的方式,对于在这些影响因素下的 COD 去除效果进行多元非线性拟合,选用包含各因子的指数的数学方程进行模拟,数学模型如式(2)、(3)所示.

$$\eta = a(-2.444 \times 10^{-7} X_1^3 + 3.679 \times 10^{-4} X_1^2 - 0.137 6 X_1 + 50.59)^b \times (0.125 9 X_2^3 - 2.551 X_2^2 + 11.96 X_2 + 31.80)^c \quad (2)$$

式中, X_1 为 PAFC 投加量(mg/L), X_2 为 pH 值, a 、 b 、 c 为系数.

$$\eta = a(-3.056 \times 10^{-8} X_1^3 - 1.869 \times 10^{-5} X_1^2 + 0.061 39 X_1 - 4.021 4)^b \times (0.366 7 X_2^3 - 8.693 X_2^2 + 64.37 X_2 - 130.2)^c \quad (3)$$

式中, X_1 为 AS 混凝剂投加量(mg/L), X_2 为 pH 值, a 、 b 、 c 为系数.

然后采用多元非线性拟合函数 Nlinfit,分别进行 PAFC 和 AS 的处理生活垃圾焚烧厂渗滤液的数

学模型求算,拟合结果如表 6 所示.

表 6 数学模型系数				
Table 6 Coefficient of model				
处理	a	b	c	R
PAFC	0.012 7	1.055 7	1.127 1	0.968 7
AS	0.091 7	1.100 3	0.697 6	0.900 7

以 pH 值和混凝剂投加量为影响因素,分别作出 PAFC 和 AS 的 COD 去除率三维网格图,如图 5、图 6 所示.

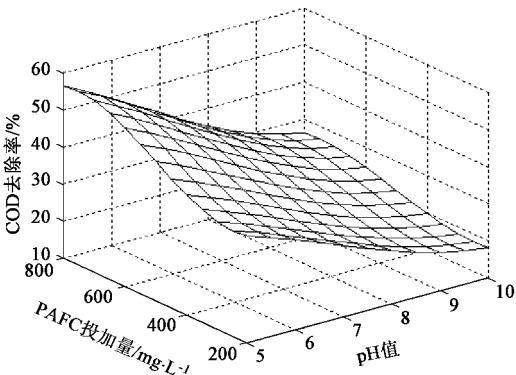


图 5 COD 去除率随 pH 值和 PAFC 投加量变化曲线
Fig.5 Removal rate of COD varied with pH value and dosage of PAFC

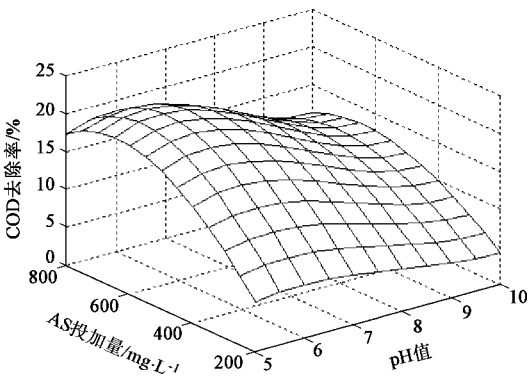


图 6 COD 去除率随 pH 值和 AS 投加量变化曲线
Fig.6 Removal rate of COD varied with pH value and dosage of AS

从图 5 可知,PAFC 对 COD 的去除率随 pH 值和投加量的曲面前高后低,左高右低.混凝效果随着投加量的增高和 pH 值的降低而增高,在 pH 值为 5,投药量接近 800 mg/L 时最高可达 57%.因为 pH 值的影响较大,所以当 pH 值较高时,曲面较平缓,去除率普遍偏低,即使增加投加量也不能使去除率大幅增高;而在投加量较低的情况下,pH 值对去除率的影响仍较为明显.从图 6 可知,AS 对 COD 的去除率随 pH 值和投加量的曲面为前高后低,左高右低的凸面.混凝效果基本上随着投加量的增高和 pH 值

的降低而增高,但是在 pH 值为 6,投药量接近 600 mg/L 处有一个明显的凸面,去除率最高可达 22%.综合分析图 5、图 6 认为,调节 pH 值为 6,同时投加 200 mg/L 的 PAFC 和 500 mg/L 的 AS 可以有效提高处理效果和节省加药费用.

2.4 投加量和 pH 值对电动性影响

将水样 pH 值调节到 6,改变混凝剂的投加量以测定 Zeta 电位值,直至水样胶体的电荷性接近零电位,由负变正,如图 7 所示.在投药量低于 700 mg/L 时,对 Zeta 电位的改变程度由小至大依次为 PAFC、PAC、AS、FC,这说明 PAFC 对于胶体的脱稳能力最大,所以对于有机物的去除率最高,这与图 3 的结果相符合.

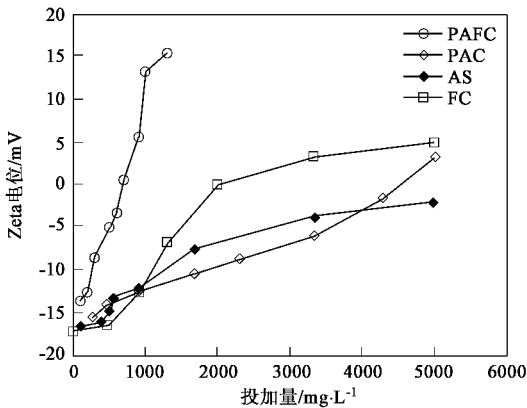


图 7 Zeta 电位随混凝剂投加量值变化
Fig.7 Zeta potential varied with coagulant dosage

调节水样 pH 值,同时投加 200 mg/L 的 PAFC 和 500 mg/L 的 AS,作出随 pH 值变化的 COD 去除率和 Zeta 电位如图 8 所示.2 条曲线的规律较为符合,pH 值越低则 COD 去除率越高^[22],同时 Zeta 电位趋向等电点.这说明混凝剂对于渗滤液的作用机理主要是通过中和胶体表面电荷,使得胶体脱稳相互凝聚.

2.5 透射电镜扫描

调节水样的 pH 值至 6,分别加入 100 mg/L 的 PAFC 和 AS,搅拌后将絮体取出进行透射电镜扫描,图 9 表示的是 PAFC 和 AS 的 2.5 万倍放大照片. PAFC 的絮体呈网状分布,比表面积巨大,絮体结构较为紧密,可见网捕卷扫作用也是 PAFC 的主要作用机理.混凝剂 AS 的絮体呈枝状分布,较为分散,比表面积较 PAFC 絮体小,枝状部分附有团聚颗粒,有吸附架桥功能,未见明显的网捕作用.

混凝剂与水中胶体颗粒的相互作用机理可分为压缩双电层、吸附电中和及架桥网捕作用等几种类型.由于试验的 pH 值是 6,金属离子与胶粒吸附的

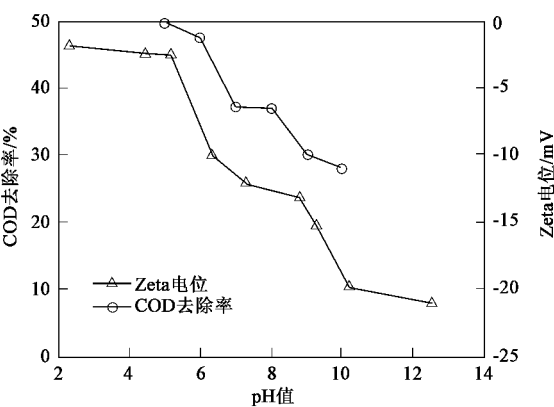


图8 Zeta 电位和 COD 去除率随 pH 值变化
Fig.8 Comparison of Zeta potential and removal rate of COD varied with pH value

正离子发生交换或挤入吸附层,从而压缩双电层,降低 Zeta 电位的作用应该不会太明显.可以认为混凝处理垃圾焚烧厂渗滤液 A/O 出水的主要机理为吸附电中和及架桥网捕作用.首先是改变胶粒的电动性,降低 Zeta 电位绝对值,使得胶粒间的电斥性减小,即电中和作用,使得胶粒脱稳,相互凝聚;第二步骤是聚合物混凝剂的吸附、卷扫、架桥功能使得脱稳凝聚的胶粒相互连接长大,进一步加强混凝效果^[23].由渗滤液 A/O 出水的分子量试验可知,该有机污染物主要是由相对分子质量小于2 000的胶体物质组成,所以对小分子量胶体的去除率高则意味着对 COD 的去除率高,而使这类胶体脱稳则显得至关重要,小分子量胶体能不能脱稳凝聚长大,可能直接妨碍之后的吸附桥联网捕作用^[24,25].

聚合物混凝剂 PAFC 改变电动性的能力高于普通的无机盐混凝剂 AS,这可能是由于水解形态分布

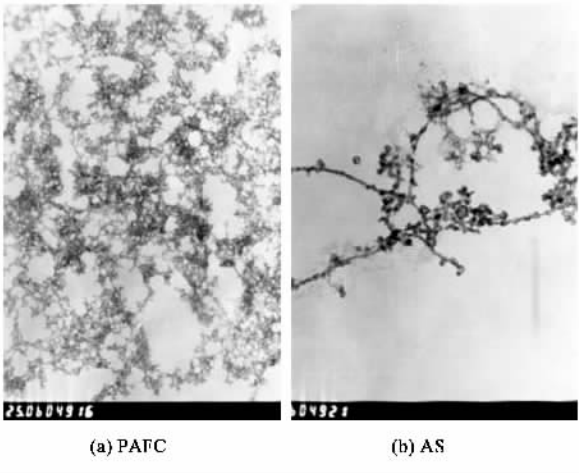


图9 PAFC 和 AS 絮体透射电镜扫描
Fig.9 TEM of PAFC and AS floc

以及氧化铝含量不同造成的.PAFC 由于分子量较大,水解后呈网状分布,具有巨大表面积,并带正电荷,有较高的静电吸附能力;AS 在 pH 值为 6~8 的范围内,容易发生水解作用,产生带正电荷的多核羟基聚合物,也具有一定的吸附电中和能力.从 Zeta 电位的比较图可以看出,聚合物的电中和能力强于无机盐类.从 TEM 图可以看出,铝离子水解聚合,以胶体颗粒为晶核形成链状胶体沉淀物而去除;而聚合物混凝剂的卷扫、架桥功能使得脱稳凝聚的胶体絮体相互连接比表面积增大,比无机盐混凝剂更能加强混凝效果.综合比较电中和及架桥网捕功能,聚合物混凝剂对于渗滤液中胶体的去除率远高于无机盐混凝剂.

3 结论

(1)生活垃圾焚烧厂渗滤液 A/O 生化出水的主要有机物是由分子量小于2 000的可溶性胶体组成.水样中胶体的电斥性较大,随着 pH 值的降低而减小,但是很难脱稳.对于这种水样而言,中和胶体表面电荷使其脱稳是关键作用,之后的吸附桥联作用也受其影响.

(2)通过 Zeta 电位试验证明聚合物混凝剂(PAFC 和 PAC)的电中和能力远高于无机盐混凝剂(AS 和 FC),通过 TEM 证明 PAFC 的架桥网捕能力高于 AS.而电中和及架桥网捕是混凝剂处理生活垃圾焚烧厂渗滤液的主要作用机理.

(3)建立了随混凝剂(PAFC 和 AS)投加量和 pH 值变化的 COD 去除率数学模型,研究其经济有效的工艺参数.在渗滤液生化出水 pH 值为 6 时,投加 500 mg/L 的 PAFC 可以达到 40% 的 COD 去除率,可以有效去除该水样中部分难降解的有机物,为后续的深化处理和达标排放提供必要条件.

参考文献:

[1] 吴根义,杨仁斌,颜智勇,等.城市生活垃圾渗滤液处理工程实例[J]. 中国给水排水,2006,22(18): 58~60.

[2] Ruo H, Shen D S, Wang J Q, et al. Biological Degradation of MSW in a Methanogenic Reactor Using Treated Leachate Recirculation[J]. Process Biochemistry, 2005, 40(12): 3660~3666.

[3] 岳东北,刘建国,聂永丰,等.生活垃圾填埋场渗滤液处理技术研究[J]. 环境污染治理技术与设备,2004,5(6): 59~62.

[4] 李庭刚,李秀芬,陈坚.渗滤液中有有机化合物在电化学氧化和厌氧生物组合系统中的降解[J]. 环境科学,2004,25(5): 172~176.

[5] Baris C, Bulent M, Bulent I. Landfill Leachate Management in Istanbul Applications[J]. Chemosphere, 2005, 59(6): 819~829.

- [6] 张连凯,李悦,闫家怡,等. 混凝吸附-两段 SBR 法处理垃圾渗滤液[J]. 中国给水排水,2006,22(5):92~96.
- [7] 张道斌,吕玉娟,张晖. 化学沉淀法去除垃圾渗滤液中氨氮的试验研究[J]. 环境化学,2007,26(1):62~65.
- [8] 陈胜,孙德智,陈桂霞,等. 厌氧-好氧移动床生物膜反应器串联处理垃圾渗滤液[J]. 环境科学,2006,27(10):2076~2080.
- [9] Kurniawan T A, Lo W H, Chan G Y. Physico-chemical Treatments for Removal of Recalcitrant Contaminants from Landfill Leachate[J]. Journal of Hazardous Materials,2006,129(1-3):80~100.
- [10] Ntampou X, Zouboulis A I, Samaras P. Appropriate Combination of Physico-chemical Methods (Coagulation/Flocculation and Ozonation) for the Efficient Treatment of Landfill Leachates[J]. Chemosphere,2006,62(5):722~730.
- [11] He P J, Qua X, Shao L M, *et al.* Leachate Pretreatment for Enhancing Organic Matter Conversion in Landfill Bioreactor[J]. Journal of Hazardous Materials,2007,142(1-2):288~296.
- [12] 楼紫阳,欧远洋,赵由才,等. 老港填埋场新鲜渗滤液性质研究[J]. 环境污染与防治,2004,26(1):8~11.
- [13] Hossein M, Ian C, Mark M, *et al.* Compound Specific Isotopic Analysis (CSIA) of landfill leachate DOC components[J]. Chemical Geology,2005,218(1):3~13.
- [14] He P J, Xue J F, Shao L M, *et al.* Dissolved Organic Matter (DOM) in Recycled Leachate of Bioreactor Landfill[J]. Water Research,2006,40(7):1465~1473.
- [15] 汤鸿霄,钱易,文湘华,等. 水体颗粒物和难降解有机物的特性与控制技术原理(上卷)[M]. 北京:中国环境科学出版社,2000. 103~104.
- [16] 徐冰峰,王琳,吴国娟. 聚铁预处理垃圾渗滤液研究[J]. 昆明理工大学学报(理工版),2005,30(2):70~74.
- [17] 刘红,王东升,吕春华,等. Al_3 去除水中腐殖酸的混凝作用机理[J]. 环境化学,2005,24(2):124~124.
- [18] Rivas F, Beltrán F, Carvalho F, *et al.* Stabilized Leachates: Sequential Coagulation-Flocculation + Chemical Oxidation Process [J]. Journal of Hazardous Materials,2004,116(1-2):95~102.
- [19] 胡勇有,王占生,汤鸿霄. 显微镜电泳技术研究聚磷氯化铝的混凝特性[J]. 中国环境科学,1995,15(4):289~293.
- [20] 赵宗生,刘鸿亮,袁光钰,等. A^2/O 与混凝沉淀法处理垃圾渗滤液研究[J]. 中国给水排水,2001,17(11):13~16.
- [21] Sarasa J, Llabrés T, Ormad P, *et al.* Characterization and Photo-Fenton Treatment of Used Tires Leachate[J]. Journal of Hazardous Materials,2006,136(3):874~881.
- [22] Zouboulis A I, Chai X L, Katsoyiannis I A. The Application of Bioflocculant for the Removal of Humic Acids from Stabilized Landfill Leachates[J]. Journal of Environmental Management,2004,70(1):35~41.
- [23] 栾兆坤. 混凝基础理论研究进展与发展趋势[J]. 环境科学学报,2001,21(6):1~9.
- [24] Duan J, Wang J H, Graham N, *et al.* Coagulation of Humic Acid by Aluminium Sulphate in Saline Water Conditions [J]. Desalination,2002,150(1):1~14.
- [25] Kretzschmar R, Holthoff H, Sticher H. Influence of pH and Humic Acid on Coagulation Kinetics of Kaolinite: A Dynamic Light Scattering Study[J]. Journal of Colloid and Interface Science,1998,202:95~103.