



Sveučilište u Zagrebu
Građevinski fakultet
Zavod za hidrotehniku
Katedra za zdravstvenu hidrotehniku i okolišno inženjerstvo



PROJEKT:

USPOSTAVNI ISTRAŽIVAČKI PROJEKT

**REUSE OF SEWAGE SLUDGE IN CONCRETE INDUSTRY – FROM
MICROSTRUCTURE TO INNOVATIVE CONSTRUCTION
PRODUCTS (RESCUE)**

BROJ PROJEKTA:

7927

PROJEKT FINANCIRA:

HRVATSKA ZAKLADA ZA ZNANOST

ELABORAT:

IZVJEŠTAJ BR.9 –

**FIZIKALNE I KEMIJSKE KARAKTERISTIKE PEPELA DOBIVENOG
SPALJIVANJEM MULJA**

VRSTA ELABORATA:

TEHNIČKI IZVJEŠTAJ

UGOVOR:

120-050/14

GODINA ISTRAŽIVANJA:

2 (01.09.2015. – 31.08.2016.)

DATUM:

Kolovoz, 2016.

IZRAĐIVAČ:

GRAĐEVINSKI FAKULTET SVEUČILIŠTA U ZAGREBU

AUTORI:

Dražen Vouk, doc.dr.sc.

Domagoj Nakić, mag.ing.aedif.

Mario Šiljeg, doc.dr.sc.

Lidija Valek Žulj, dr.sc.

Vilko Mandić, dr.sc.

DEKAN GRAĐEVINSKOG FAKULTETA

SVEUČILIŠTA U ZAGREBU

prof. dr. sc. Neven Kuspilić, dipl. ing. grad.





Napomena:

Ovaj Izvještaj direktno se nastavlja na Izvještaj br. 3 „ Fizikalne i kemijske karakteristike pepela“ iz kolovoza 2015. godine. Sve metode korištene prilikom fizikalnih i kemijskih analiza provedenih na različitim pepelima iz muljeva s uređaja za pročišćavanje otpadnih voda opisane su u prethodno navedenom Izvještaju, a u nastavku će se dati prikaz rezultata dobivenih istim fizikalnim i kemijskim analizama do sada obrađenih pepela tijekom druge godine istraživanja provedenih u sklopu projekta „RESCUE“ i to za svaki pepeo zasebno (ovisno o uređaju, temperaturi spaljivanja i eventualnim dodacima u slučaju suspaljivanja) te međusobna usporedba dobivenih rezultata.



Fizikalne i kemijske karakteristike pepela dobivenog spaljivanjem mulja

1. Fizikalne karakteristike pepela

Fizikalne karakteristike pepela analizirane u sklopu ovog istraživanja odnose se na ispitivanja gustoće i granulometrijskog sastava.

1.1 Gustoća pepela

Budući da se dobiveni pepeo u ovom istraživanju koristi kao zamjena za dio cementa u cementnim mortovima i betonu, prilikom određivanja gustoće pepela korištena je metoda specificirana za određivanje gustoće cementa – ASTM C-188.

U tablicama u nastavku dane su gustoće pepela analiziranih tijekom druge godine istraživanja u sklopu projekta „RESCUE“.

Tablica 1 Gustoća analiziranih pepela (kg/cm^3)

Pepeo (lokacija UPOV-a)	Gustoća (kg/dm^3)			
	700°C	800°C	900°C	1000°C
Karlovac	-	2.560	2.640	-
Varaždin	-	2.520	2.660	2.940
Zagreb	2.630	2.697	2.704	2.891

Tablica 2 Gustoća pepela dobivenih spaljivanjem mulja s UPOV-a Zagreb uz dodatak gline (kg/dm^3)

Udio dodane gline u odnosu na masu osušenog mulja	Gustoća (kg/dm^3)	
	800°C	1000°C
10 %	2.694	2.806
20 %	2.640	2.730



Tablica 3 Gustoća pepela dobivenih spaljivanjem mulja bez vapna (bez dodatka vapna u procesu obrade mulja) s UPOV-a Zagreb

Gustoća (kg/dm ³)		
800°C	900°C	1000°C
2.320	2.670	2.650

Gustoća pepela dobivenog spaljivanjem mulja različitih starosti s UPOV Zagreb na 800°C određena je za sve dobivene pepele s vrijednosti: **2.600 kg/dm³**.

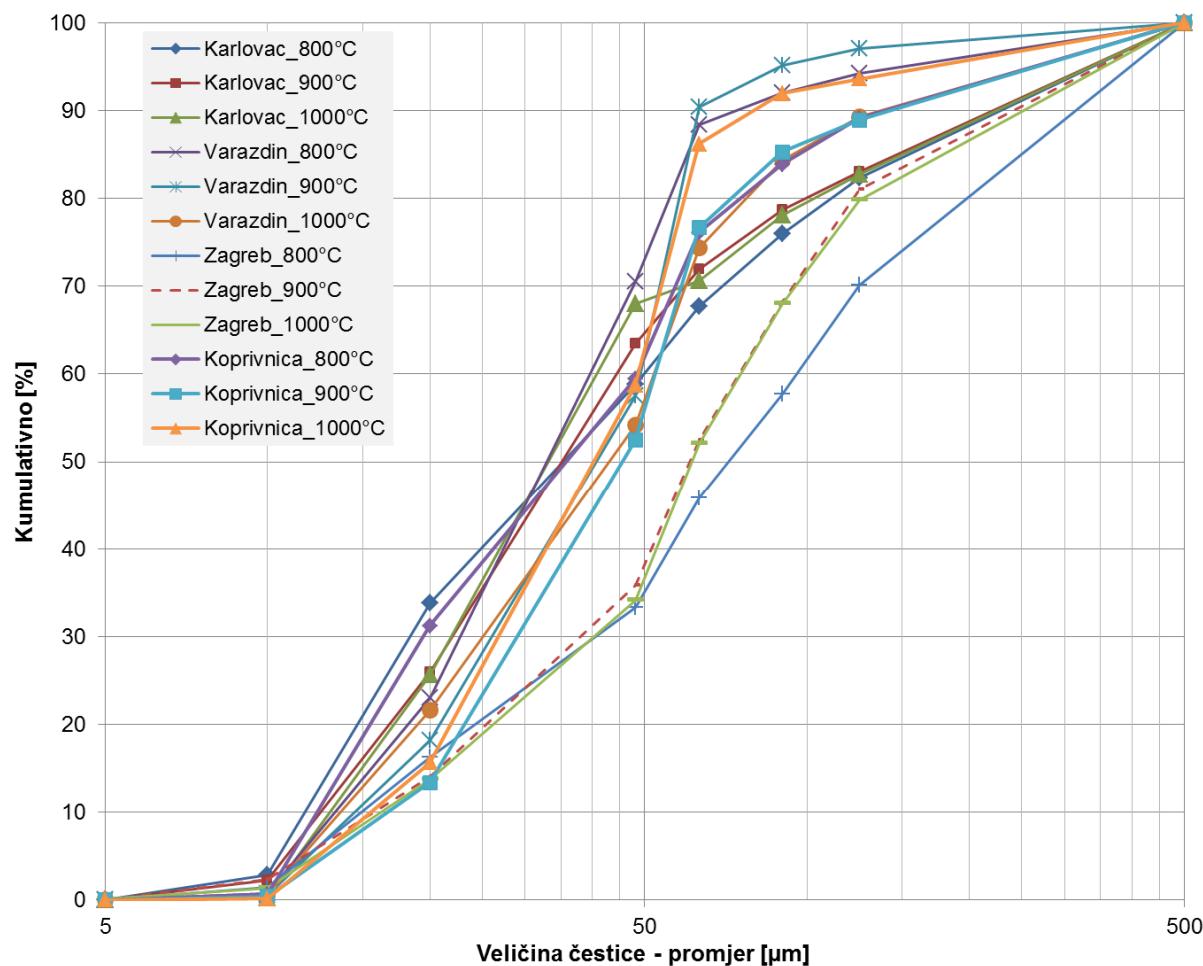
Iz prikazanih rezultata analiziranih uzoraka očito je da je gustoća dobivenih pepela uglavnom nešto manja od gustoće cementa. Također, zamjetan je trend porasta gustoće pepela s porastom temperature spaljivanja mulja.

Potrebno je naglasiti i da se gustoće svih dobivenih pepela nalaze unutar raspona gustoća pepela dobivenog spaljivanjem mulja s različitim UPOV diljem svijeta, na temelju pregleda literature dosadašnjih svjetskih istraživanja vezanih uz ovu tematiku, a koji se kreće 2,3 – 3,2 g/cm³.

1.2 Granulometrijski sastav pepela

Za potrebe ovog istraživanja, određen je granulometrijski sastav dobivenih pepela na temelju norme HRN EN 933-10:2009 za razvrstavanje punila (filera) sijanjem, odnosno strujanjem zraka.

Rezultati prosijavanja pepela obrađenih tijekom druge godine istraživanja u sklopu projekta „RESCUE“ dani su u nastavku u grafičkom obliku.



Slika 1 Granulometrijski sastavi analiziranih pepela dobivenih iz mulja s UPOV-a

Iz prikazanih rezultata analiziranih uzoraka pepela tijekom druge godine istraživanja (12 uzoraka) vidljivo je da nema značajnih odstupanja u granulometrijskim sastavima pepela u ovisnosti o primjenjenoj temperaturi spaljivanja mulja. Nešto veća odstupanja prisutna su pri uspoređivanju pepela iz različitih izvora (različiti UPOV). Pritom je najveći udio čestica pepela dobivenog iz mulja s UPOV Zagreb veći od 48 μm, dok se za ostale pepeo najveći udio čestica nalazi u rasponu 20 – 48 μm. Ipak, značajno je istaknuti da se raspon čestica analiziranih pepela podudara s rasponom čestica pepela prema rezultatima svjetskih istraživanja (1-100 μm).



2. Kemijski sastav pepela

Određivanje kemijskog sastava pepela u okviru istraživanja obuhvaćenim projektom „RESCUE“ bazira se na analiziranju udjela pojedinih oksida iz praškastog materijala. Ispitivanja oksida dobivena su naručenim analizama od strane akreditiranog laboratorija *CEMTRA d.o.o.* za tehničko ispitivanje i analize u području kontrole kvalitete, zaštite okoliša i ekotoksikološka ispitivanja.

Drugi dio kemijskih analiza odnosi se na sljedeće analize: Cl⁻, PO₄³⁻, F⁻, S²⁻, SO₃²⁻, TDS (ukupne rastopljene krutine), pH, TOC (ukupni organski ugljik), DOC (otopljeni organski ugljik), TN (ukupni dušik), P₂O₅ i K₂O rađene u vodenom eluatu i na analize sadržaja metala rađene u zlatotopci. Ovaj dio ispitivanja dobiven je naručenim analizama u suradnji s Laboratorijem za geokemiju okoliša Geotehničkog fakulteta u Varaždinu (Sveučilište u Zagrebu). U nastavku će se prikazati rezultati kemijskih analiza do sada obrađenih uzoraka pepela dobivenih tijekom druge godine istraživanja provedenih u sklopu projekta „RESCUE“.

Tablica 4 Kemijski sastav pepela dobivenog spaljivanjem mulja s UPOV-a (maseni udio pojedinih oksida u pepelu) – uzorci analizirani tijekom druge godine istraživanja

			UPOV Karlovac	UPOV Koprivnica		UPOV Zagreb		
Izgled uzorka:			tamno sivi prah	bijeli prah		svijetli prah		
Kemijski spoj	Metoda	Mjerna jed.	900°C	900°C	ne spaljeni	900°C	bez vapna 800°C	bez vapna 1000°C
Gubitak žarenjem	HRN EN 15169:2008	% mas	-	-	29.50	-	-	-
Cao	HRN EN ISO 11885:2010	% mas.	34.79	83.13	64.83	53.09	18.05	19.31
SiO ₂		% mas.	22.46	0.86	1.26	12.51	26.74	29.31
Al ₂ O ₃		% mas.	14.10	0.88	1.27	8.75	9.79	9.73
Fe ₂ O ₃		% mas.	5.69	0.39	0.33	4.69	5.90	5.86
MgO		% mas.	3.13	0.55	0.45	2.60	4.05	3.98
TiO ₂		% mas.	0.59	0.03	0.03	0.72	0.43	0.63
Na ₂ O		% mas.	0.43	0.10	0.05	0.35	0.34	0.51
K ₂ O		% mas.	0.67	0.55	0.10	0.57	0.87	0.47
SO ₃		% mas.	5.46	0.87	0.73	8.18	4.38	4.55
P ₂ O ₅		% mas.	10.78	0.45	0.93	2.62	8.84	9.67
Ostalo	računski	% mas.	1.90	12.19	0.52	5.92	20.62	15.99



Tablica 5 Analize sadržaja teških metala u pepelu rađene u kiselom eluatu – zlatotopci,

Parametar	Jed. mjere	KA 900°C	KC ne spaljeni	ZG 900°C	KC 900°C
Cu	mg/L	8.9	2.0	2.2	28.8
Zn	mg/L	21.05	5.96	5.11	24.00
Ni	µg/L	2658	84.76	94.67	2819
Cd	µg/L	21.98	18.03	12.51	3.34
Pb	µg/L	2577	112	92.2	333.7
Cr	mg/L	0.883	0.183	0.080	0.560
Co	mg/L	0.91	0.60	0.82	0.86

3. Ispitivanje izluživanja iz uzoraka pepela i kategorizacija analiziranih uzoraka na temelju kriterija propisanih Pravilnikom o načinima i uvjetima odlaganja otpada, kategorijama i uvjetima rada za odlagališta otpada

Tablica 6 Rezultati ispitivanja izluživanja iz uzoraka pepela

Parametar	Jed. mjere	KA 800°C	KA 900°C	KA 1000°C	ZG 800°C	ZG 900°C	ZG 1000°C	KC 900°C	KC ne spaljeni
Cl ⁻	mg/L	23.8	215	322	58.5	220	26	14	10
F ⁻	mg/L	0.55	0.90	0.70	0.04	0.35	0.65	<DL	1.41
S ²⁻	µg/L	900	211	840	41	11	1085	1	6
Cu	mg/L	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	0.21
Zn	mg/L	0.004	<DL	0.009	0.004	<DL	0.014	0.018	0.012
Ba	mg/L	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	0.036	<DL	<DL
Pb	µg/L	<DL	<DL	<DL	1.21	<DL	8.08	1.00	0.10
Cd	µg/L	<DL	0.021	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
Ni	µg/L	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	51.85
As	µg/L	1.935	2.870	0.908	0.705	<DL	2.236	<DL	4.318
Cr	µg/L	56.0	39.33	184.0	16.0	4.425	234.0	3.596	8.918
Se	µg/L	3.52	6.211	2.27	3.97	14.805	1.92	1.258	1.779
Co	µg/L	-	<DL	-	-	<DL	-	<DL	0.451
Mo	µg/L	681.0	169.8	1012.0	394.0	114.28	657	50.43	114.28
Hg	µg/L	0.038	-	0.031	0.039	-	0.044	-	-
Sr	µg/L	-	19.20	-	-	-	-	3.595	51.35

*DL- manje od granice detekcije



Tablica 7 Granične vrijednosti za kategorizaciju otpada

Parametar	Jed. mjere	Kategorija otpada		
		Inertan	Neopasan	Opasan
Cl ⁻	mg/L	800	15000	25000
F ⁻	mg/L	10	150	500
SO ²⁻	mg/L	1000	20000	50000
Cu	mg/L	2	50	100
Zn	mg/L	4	50	200
Ba	mg/L	20	100	300
Pb	µg/L	0.5	10	50
Cd	µg/L	0.04	1	5
Ni	µg/L	0.4	10	40
As	µg/L	0.5	2	25
Cr	µg/L	0.5	10	70
Se	µg/L	0.1	0.5	7
Mo	mg/L	0.5	10	30
Hg	µg/L	0.01	0.2	2

Na temelju prikazane kategorizacije, svi analizirani uzorci mogu se kategorizirati u kategoriju „opasan otpad“ prvenstveno zbog visokih udjela selena, kroma i arsena.



4. Studija uzoraka pepela iz termički obrađenog mulja s UPOV-a metodama rendgenske difrakcijske analize i pretražne elektronske mikroskopije

Ovaj dio ispitivanja dobiven je naručenim analizama u suradnji s Fakultetom kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. U nastavku će se dati prikaz studija do sada obrađenih uzoraka pepela.

4.1 Uzorci i mjerjenje

Na analizu su dostavljena praškasti uzorci pepela s UPOV-a Koprivnica i Zagreb (pepela dobivenog spaljivanjem mulja), termički obrađenog pri različitim temperaturama (800, 900, 1000 °C) te uzorak ne spaljenog praškastog mulja s UPOV-Koprivnica. Uzorci su četvrtanjem smanjeni na količinu potrebnu za analizu, smješteni u nosač te podvrgnuti rendgenskoj difrakcijskoj analizi (XRD) na difraktometru Shimadzu XRD-6000 sa CuK α zračenjem, uz ubrzavajući napon od 40 kV i struju 30 mA, u području 5 – 80 2 θ ° s korakom 0.02 2 θ ° i vremenom zadržavanja od 0,6 sekundi. Kvalitativna analiza provedena je korištenjem ICDD baze difrakcijskih podataka i literaturnih podataka te računalnog programskog paketa X'PertHighScore Plus. Rezultati su grafički prikazani kao funkcija intenziteta difrakcijskih maksimuma o kutu difrakcije. Morfologija uzorka ispitana je elektronskom mikroskopijom. Prikladna količina uzorka smještena je na ljepljivu traku te potom na nosače. Kako bi bili vodljivi uzorci su napareni zlatom/paladijem u plazmi argona korištenjem naparivača Quorum SC 7620. Potom je morfologija uzorka ispitana metodom pretražne elektronske mikroskopije (SEM) na uređaju Tescan Vega 3. U nastavku su prikazani XRD difraktogrami te selektirani mikrografi.

4.2 Rezultati

XRD analize

Za sve uzorce sa različitih pročistača otpadnih voda i to termički obrađenih pri različitim temperaturama uviđaju se difraktogrami karakteristični za kompleksne uzorce sa velikom količinom kristalnih faza i sa znatnom količinom amorfne faze. Iako se u konačnici većina kristalnih faza sa različitim lokacija pročistača vode poklapa, brojnost te udio pojedinih kristalnih faza kao i amorfne faze ipak daju značajno različite difraktograme. Suprotno tome uzorci sa pojedinih lokacija pročistača otpadnih voda bez obzira na različite temperature obrade ipak daju poprilično slične difraktograme. Naime većina faza i udjela je u uzorcima obrađenima na različitim temperaturama poprilično slična.



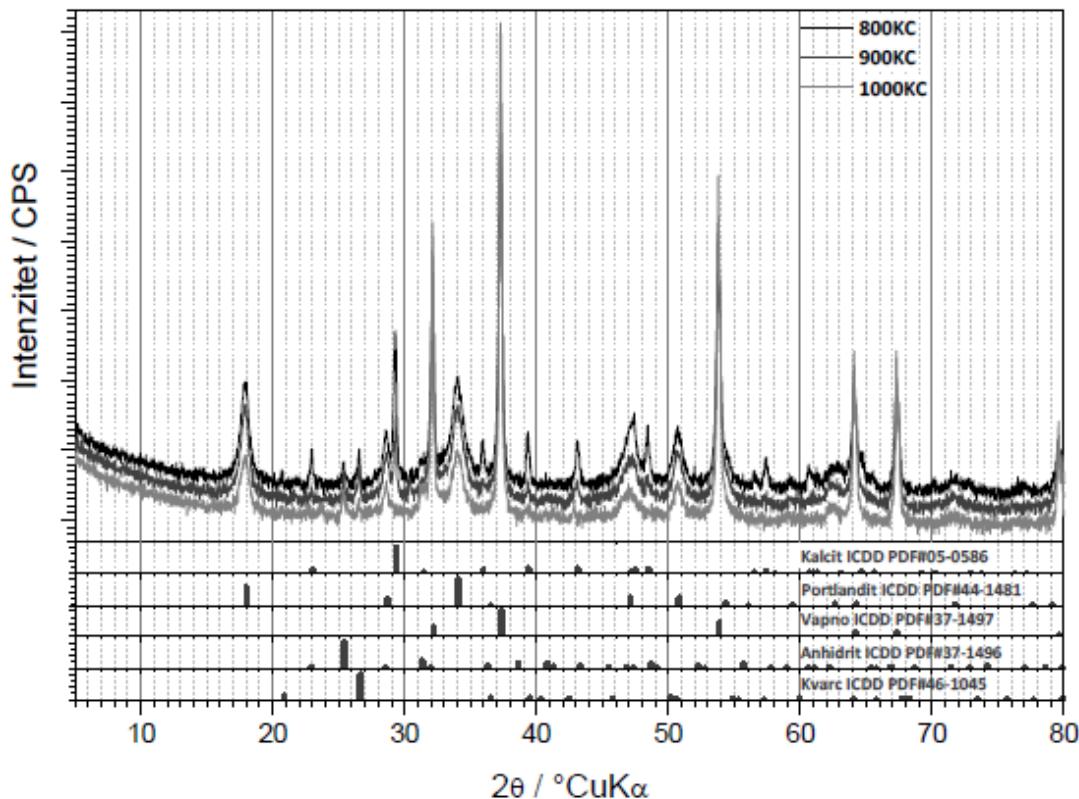
Za uzorke sa **lokaliteta pročistača Koprivnica na XRD difraktogramima** uočavaju se dobro izraženi maksimumi koji ukazuju na nekoliko kristalnih faza. Također amorfna faza je prisutna u vrlo maloj količini. Primarno se uzorci mogu razlikovati tek u različitim udjelima prisutnih faza.

Uzorak termički obrađen pri 800 °C kao glavne faze daje portlandit, vapno, i kalcit. Kao minorne faze uočeni su kvarc i anhidrit. Kristalni sastav je u skladu sa kemijskim sastavom bogatim na kalciju te nema neasigniranih kristalnih faza. Uzorci obrađeni na temperaturama 900 i 1000 °C iskazuju uvelike identičan kristalni sastav kvalitativno i kvantitativno. Ipak uočava se značajno smanjenje udjela kalcita pri termičkoj obradi na 900°C, dok pri termičkoj obradi na 1000 °C kalcita više nema.

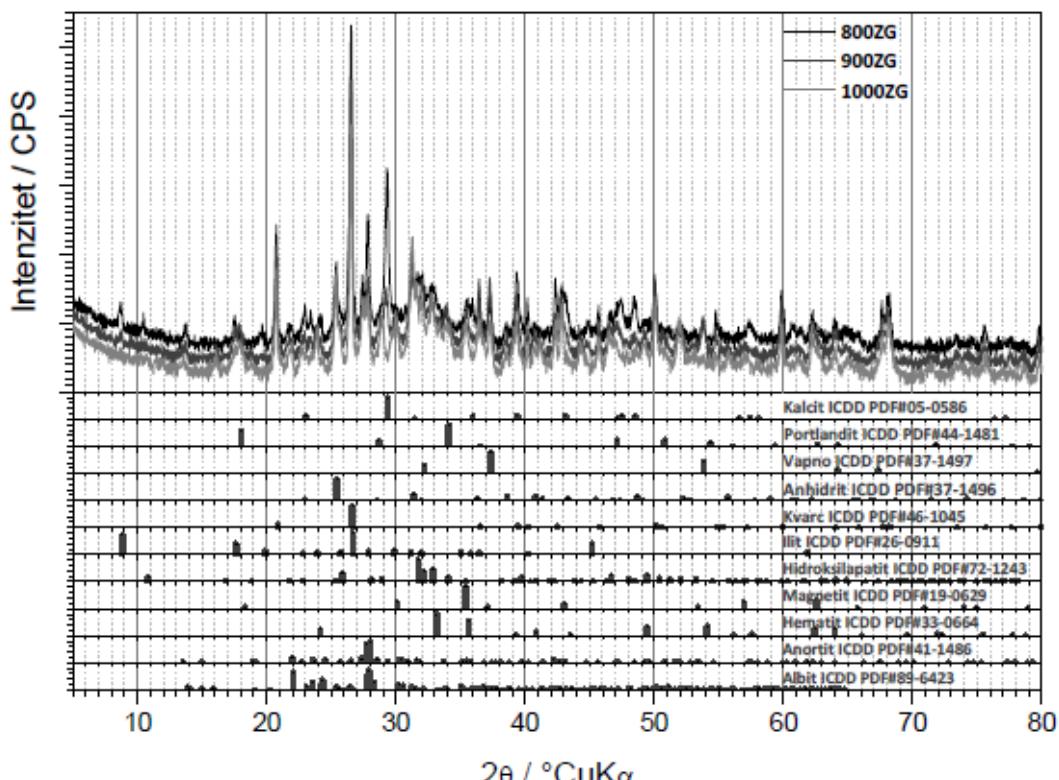
Za uzorke sa **lokaliteta pročistača Zagreb na XRD difraktogramima** se uočava velik broj maksimuma sa značajnim stupnjem preklapanja što ukazuje na izraženu kompleksnost uzorka tj. na velik broj kristalnih faza. Amorfna faza je prisutna u maloj količini. U uzorcima se mogu uočiti kvalitativne i kvantitativne različitosti u prisutnim fazama. Uzorak termički obrađen pri 800 °C kao glavne faze daje kalcit i kvarc. Kao minorne faze nalaze se vapno i anhidrit. Sve ostale faze nalaze se u minornim količinama: portlandit, ilit, anortit, albit, magnetit, hematit, i HAP.

Kristalni sastav je u skladu sa kemijskim sastavom, a s obzirom na stupanj preklapanje maksimuma nije moguće isključiti da neke faze koje su prisutne u tragovima nisu asignirane. Uzorci obrađeni na temperaturama 900 i 1000 °C iskazuju poprilično sličan kvalitativni sastav no s temperaturom termičke obrade dolazi do značajnijih kvantitativnih različitosti. Povišenjem temperature dolazi do smanjivanja kalcita, nadalje do nastanka portlandita te potom i njegova smanjivanja. Vapno se također pojačava pa smanjuje. Anhidrit raste, HAP također no u manjoj mjeri. Ilit se pak smanjuje. Magnetit nastaje, a hematit nestaje.

Za uzorke sa **lokaliteta pročistača Zagreb sa dodanim vapnom na XRD difraktogramima** se opet uočava velik broj maksimuma sa značajnim stupnjem preklapanja što ukazuje na izraženu kompleksnost uzorka tj. na velik broj kristalnih faza. Amorfna faza je prisutna u maloj količini. U uzorcima se mogu uočiti kvalitativne i kvantitativne različitosti u prisutnim fazama. Uzorak termički obrađen pri 800 °C kao glavne faze daje kalcit i kvarc. Kao minorne faze nalaze se vapno i anhidrit. Sve ostale faze nalaze se u minornim količinama: portlandit, ilit, hematit, i HAP. Kristalni sastav je u skladu sa kemijskim sastavom, a s obzirom na stupanj preklapanje maksimuma nije moguće isključiti da neke faze koje su prisutne u tragovima nisu asignirane. Može se reći da su svi maksimumi asignirani kristalnim fazama stoga ostale kristalne faze ili nisu prisutne ili se nalaze u udjelima nedostatnim za asignaciju. Naime nedvosmislena asignacija minornih komponenata bila bi otežana je i zbog prisutnosti velikog broja maksimuma relativno slabog intenziteta pri čemu znatno preklapanje maksimuma dolazi do izražaja. Također zbog izostrukturne sličnosti pojedinih kristalnih faza lako je moguće da dolazi do stvaranja čvrstih otopina sa drugim metalnim ionima koji su prisutni u sustavu u manjim udjelima, pogotovo kao posljedica promjene temperature termičke obrade. Uzorci obrađeni na temperaturi 1000 °C prvenstveno iskazuje značajno smanjenje kalcita i značajno pojačanje portlandita. U ostalome je oba uzorka iskazuju poprilično sličan kvalitativni i kvantitativni sastav.



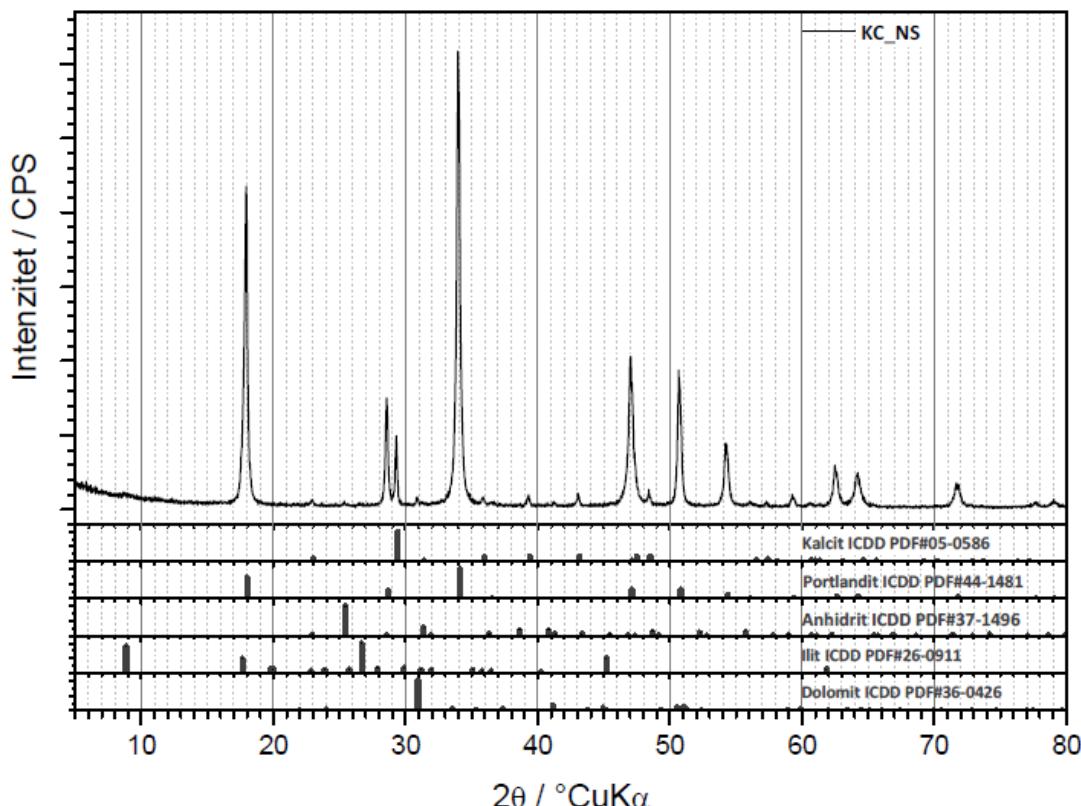
Slika 2 XRD difraktogrami uzorka pepela: 800Kc, 900Kc te 1000Kc; kristalni sastav pojedinih uzorka



Slika 3 XRD difraktogrami uzorka pepela: 800Zg, 900Zg te 1000Zg; kristalni sastav pojedinih uzorka



Uzorak mulja s UPOV Koprivnica koji nije termički obrađen sastoji se od finih čestica koje daju poprilično jednostavan kristalni sastav. Dobro definirani maksimumi ukazuju na velike kristalite te izostanak amorfne faze. U uzorku su glavne kristalne komponente pripisane fazama kalcita i portlandita, što je u skladu sa kemijskim sastavom bogatim na kalciju, te sporedne anhidritu, ilitu te dolomitu. Nema neasigniranih faza.



Slika 4 XRD difraktogram ne spaljenog mulja s UPOV Koprivnica; kristalni sastav

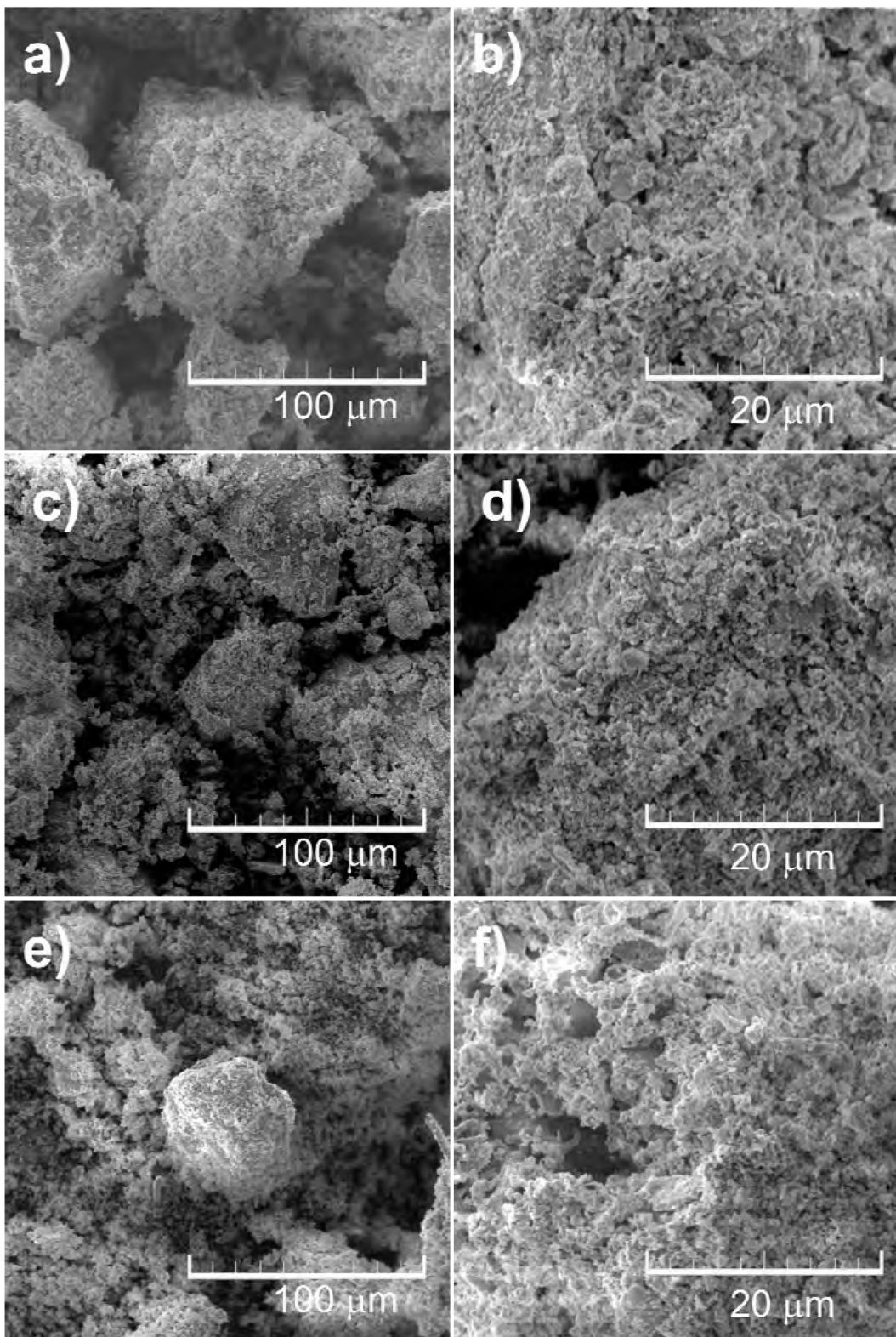
Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)

Morfologija praškastih uzoraka ispitana je pretražnom elektronskom mikroskopijom. Za sve uzorce mulja sa pročistača otpadnih voda termički obrađenih pri različitim temperaturama mikrografi iskazuju sličnu morfologiju. Uočavaju se polidisperzna zrna. Čestice su prisutne u širokom rasponu raspodjele veličina, nepravilne u obliku, no pretežno izotropne. Uočljiva je i značajna razina aglomeracije. Sa povišenjem temperature, tj. pri najvišoj temperaturi obrade uočavaju se bolje definirana zrna te (oštiri bridovi). Područja različitog kemijskog sastava nisu dobro uočljiva što ukazuje da je raspored kristala različitih faza u uzorcima homogen te da su ti kristali vrlo malih dimenzija. Na osnovu istog nije moguće uočiti značajnije razlike u morfologiji uzoraka termički obrađenih pri različitim temperaturama.

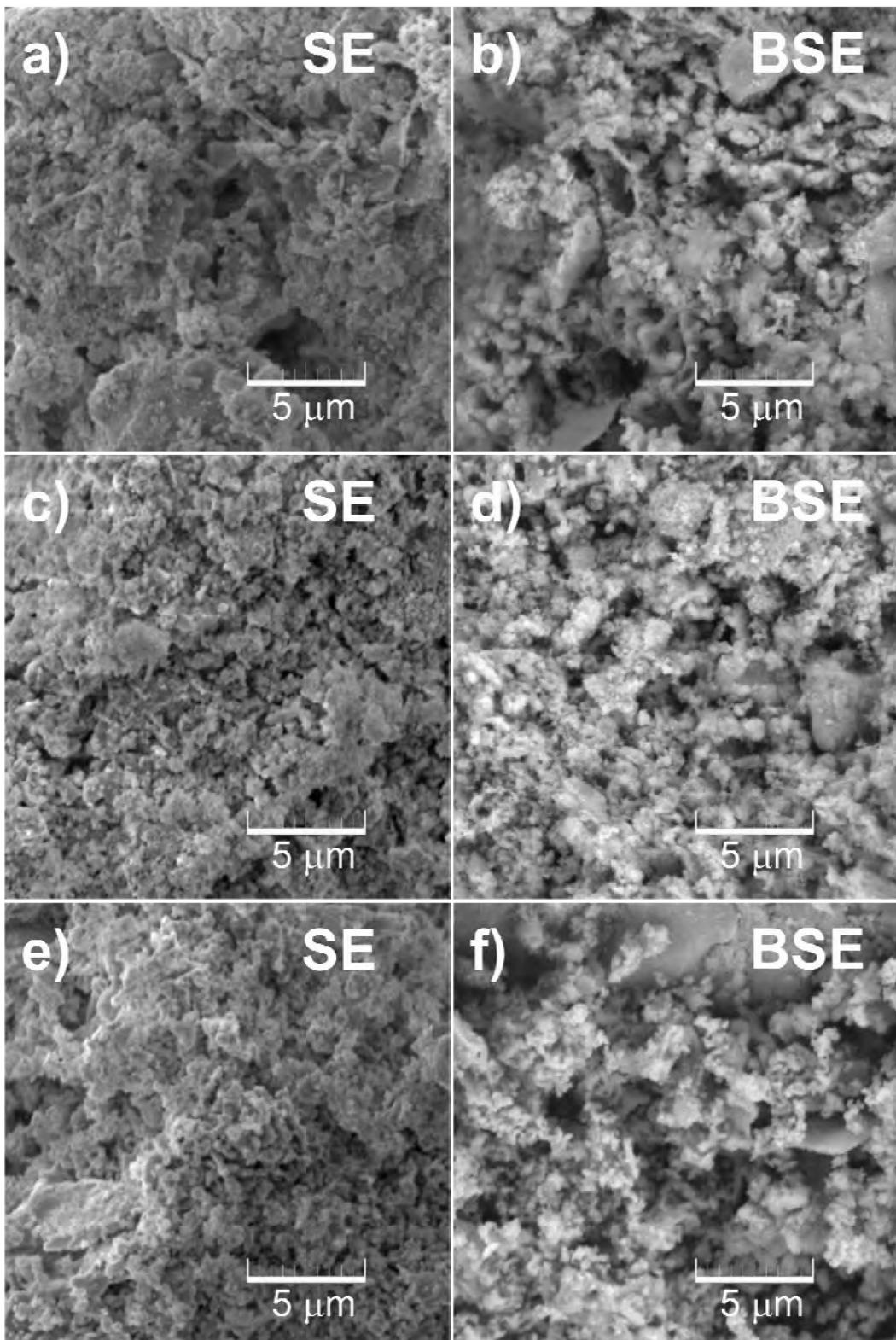


Osušeni uzorak mulja (bez spaljivanja) s UPOV Koprivnica iskazuje morfologiju u kojoj dominiraju polidisperzna zrna, različita i po obliku i po veličini. Raspon raspodjele veličina čestica nije prevelik i većina čestica bi stala u raspon $0.2 - 1 \mu\text{m}$. Čestice su podosta aglomerirane i čine poroznu podostu izomorfnu masu. Kemijski se sastav kroz uzorak ne mijenja značajno. Uzorak u kojem je osušeni mulj sa lokacije Koprivnica termički obrađen pri temperaturi od 900°C iskazuje donekle sličnu morfologiju. Stupanj aglomeriranosti se čini nešto veći, a porozni izgled aglomerata je nešto manje izražen. Razlike se prvenstveno očituju u više uniformnom obliku čestica i u poprilično uskoj raspodjeli veličina, oko $0.5 \mu\text{m}$. Kemijski sastav se i dalje kroz uzorak ne mijenja značajno.

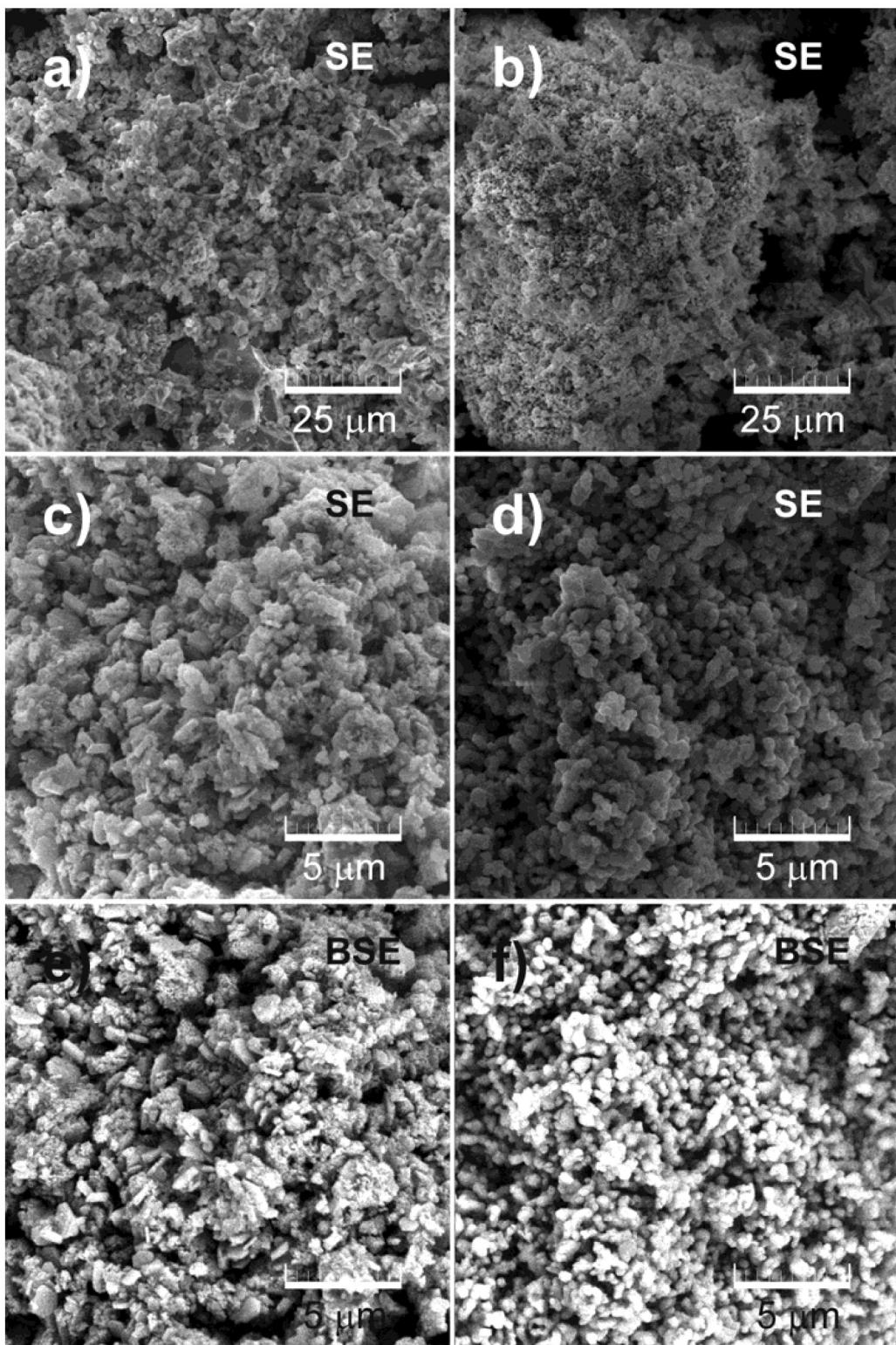
Uzorak mulja sa pročistača otpadnih voda Zagreb termički obrađen pri 800°C iskazuje kompleksnu morfologiju u kojoj se nalaze čestice nepravilnih oblika, pravilnih oblika, pločastog oblika i sl. i to u vrlo širokom rasponu raspodjele veličina. Uz to vrlo je primjetna visoka razina aglomeriranosti. Sve navedeno doprinosi vrlo visokoj poroznosti. Razlike u izgledu uzorka koji je termički obrađen pri 1000°C praktički nema. Izdvojiti se mogu tek minimalno veća razina aglomeriranosti i minimalno veće čestice, do čega dolazi uslijed boljeg sinteriranja. U oba uzorka različitosti u kemijskom sastavu kroz uzorak nisu značajne.



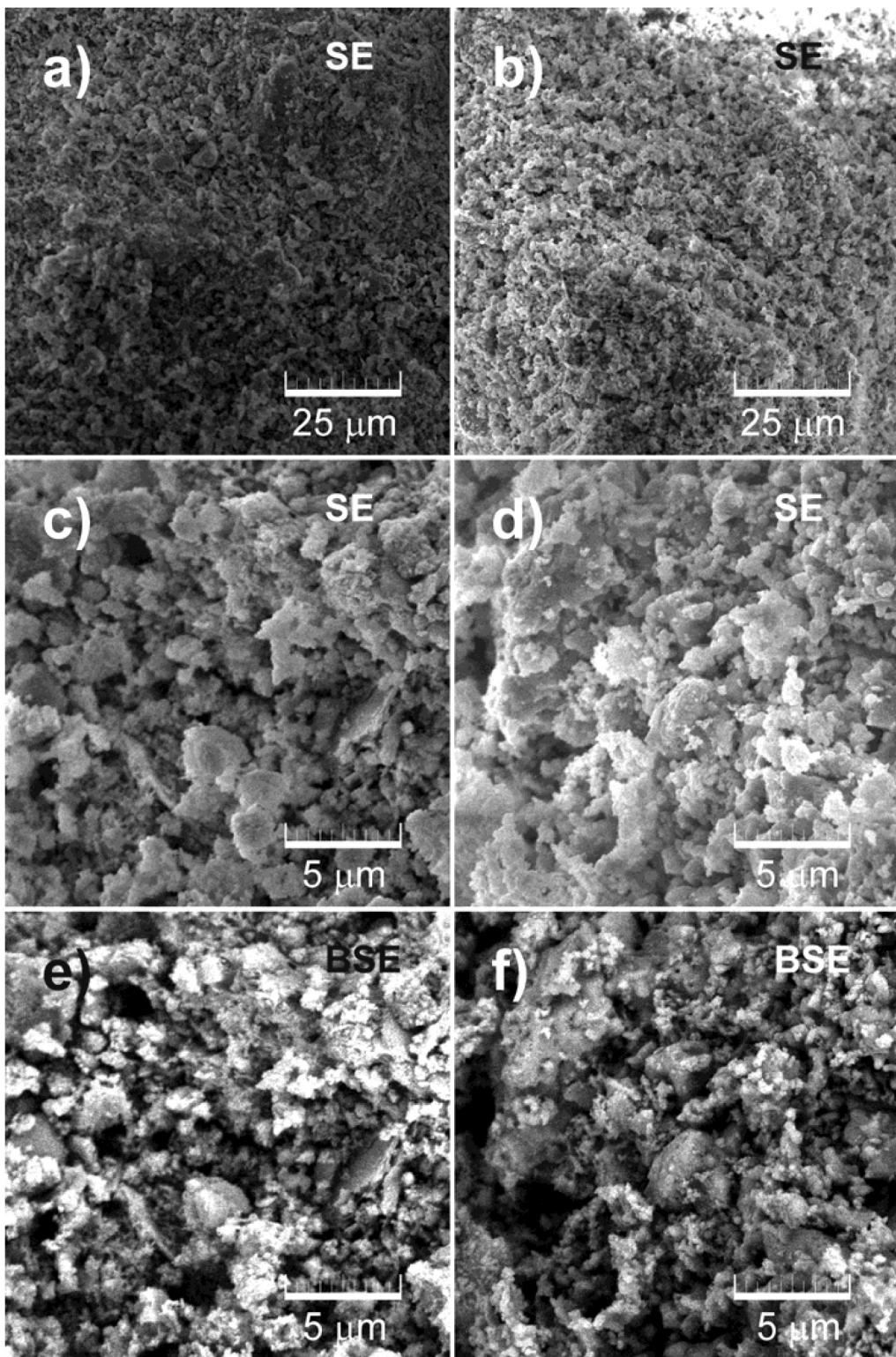
Slika 5 SEM mikroografi uzoraka s lokacije UPOV Koprivnica; snimke sekundarnim elektronima a,b) uzorak 800Kc ;c,d) uzorak 900Kc; e,f) uzorak 1000Kc



Slika 6 SEM mikroografi uzorka s lokacije UPOV Koprivnica; snimke sekundarnim (SE) i povratno raspršenim elektronima (BSE): a) SE 800Kc; b) SE 900Kc; c) SE 1000Kc; d) BSE 800Kc; e) BSE 900Kc; f) BSE 1000Kc



Slika 7 Mikroografi uzoraka s lokacije UPOV Koprivnica; snimke sekundarnim elektronima a,c) ne spaljeni mulj Kc; b,d) Uzorak 900Kc; snimke povratno raspršenim elektronima: e) ne spaljeni mulj Kc, f) uzorak 900Kc



Slika 8 Mikroografi uzorka termički obrađenog mulja s UPOV Zagreb; snimke sekundarnim elektronima a,c uzorak 800Zg; b,d) uzorak 1000Zg; snimke povratno raspršenim elektronima: e) uzorak 800Zg, f) uzorak 1000Zg



5. Zaključak

Iz prikazanih rezultata očito je da se spaljivanjem muljeva iz različitih izvora (s različitih UPOV) koji koriste različite tehnologije obrade mulja generiraju pepeli bitno različitih fizikalnih karakteristika i kemijskog sastava. Također, potvrđeno je i da temperatura spaljivanja mulja utječe na svojstva generiranog pepela.

U nastavku istraživanja predviđa se provesti dodatne fizikalne i kemijske analize preostalih uzoraka pepela, čime će se dobiti mogućnost provođenja detaljnijih usporedbi i povezivanja pojedinih procesa, prvenstveno porijekla mulja i temperature njegova spaljivanja, s karakteristikama rezultirajućeg pepela.