

叶蜡石粉吸附污水中有害物质原理研究

白佳怡

浙江万里学院文化与传播学院, 浙江 宁波

收稿日期: 2024年9月23日; 录用日期: 2024年10月16日; 发布日期: 2024年10月23日

摘要

随着全球水污染问题的日益严重, 寻找有效且经济的水处理技术成为了环境科学领域的重要研究方向之一。叶蜡石粉, 作为一种天然硅酸盐矿物, 因其独特的物理和化学性质, 被认为是一种具有潜力的吸附材料。本文深入探讨了叶蜡石粉吸附污水中有害物质的原理, 包括其基本特性、吸附机理以及对特定污染物的吸附特性。通过理论分析, 应用Langmuir和Freundlich等温模型对其吸附行为进行了描述, 并通过吸附动力学和热力学分析进一步验证了其吸附效果。研究发现, 叶蜡石粉对重金属离子如铅和镉以及某些有机污染物如染料和农药显示出良好的吸附性能。此外, 本文还讨论了影响吸附效率的因素, 包括pH值、温度、初始浓度和接触时间, 并对叶蜡石粉在污水处理中的应用前景和未来研究方向进行了展望。本研究为叶蜡石粉在环境保护和水资源管理中的应用提供了理论支持和技术参考, 展示了其作为一种高效、经济的吸附材料的潜力。

关键词

叶蜡石粉, 吸附机理, 重金属离子, 有机污染物, 水处理

Study on the Principle of Pyrophyllite Powder Adsorbing Harmful Substances in Sewage

Jiayi Bai

College of Culture and Communication, Zhejiang Wanli University, Ningbo Zhejiang

Received: Sep. 23rd, 2024; accepted: Oct. 16th, 2024; published: Oct. 23rd, 2024

Abstract

With the increasingly serious problem of global water pollution, the search for effective and

economical water treatment technology has become one of the important research directions in the field of environmental science. Pyrophyllite powder, as a natural silicate mineral, is considered as a potential adsorption material because of its unique physical and chemical properties. In this paper, the principle of pyrophyllite powder adsorbing harmful substances in sewage is discussed, including its basic characteristics, adsorption mechanism and adsorption characteristics of specific pollutants. Through theoretical analysis, we applied Langmuir and Freundlich isothermal models to describe the adsorption behavior, and further verified the adsorption effect through adsorption kinetics and thermodynamics analysis. It was found that pyrophyllite powder showed good adsorption properties for heavy metal ions such as lead and cadmium and some organic pollutants such as dyes and pesticides. In addition, the factors affecting the adsorption efficiency, including pH value, temperature, initial concentration and contact time, are discussed. The application prospect and future research direction of pyrophyllite powder in wastewater treatment are also discussed. This study provides theoretical support and technical reference for the application of pyrophyllite powder in environmental protection and water resource management, and demonstrates its potential as an efficient and economical adsorption material.

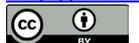
Keywords

Pyrophyllite Powder, Adsorption Mechanism, Heavy Metal Ions, Organic Pollutants, Water Treatment

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

在当前的研究背景下，叶蜡石作为一种具有潜力的吸附材料，已经引起了广泛关注。叶蜡石的层状结构和化学稳定性使其在去除水中的有害物质方面表现出色。研究表明，经过适当加工处理的叶蜡石可以显著提高其表面积和孔隙率，从而增强其吸附能力。此外，叶蜡石资源丰富、成本低廉，这使得它在经济和环保方面具有双重优势。

叶蜡石作为一种新型的层状硅酸盐工业矿物材料，具有耐化学腐蚀、绝缘性、润滑性能好等优点。国内外学者已经对叶蜡石的吸附性能进行了大量研究。周艳[1]等(2010)对叶蜡石原矿粉进行改性处理，制备了酸洗粉、球磨粉、酸洗-球磨粉三种改性粉体，从动力学、热力学两个方面系统研究并比较了叶蜡石原矿粉及其改性粉体对水溶液中亚甲基蓝(MB)的吸附行为。发现叶蜡石对 MB 的吸附动力学曲线符合伪二阶反应模型。陈忠村[2]等(2019)采用分子动力学方法(molecular dynamics, MD)模拟研究了 Cs^+ 在叶蜡石纳米孔隙中的吸附和扩散行为。姚文君[3]等(2008)采用湿法活化工艺选择不同类型的有机活化剂对叶蜡石粉体进行了活化处理，并进行了对水中极性有机物对苯二酚的吸附实验，还利用 XRD、IR 和 SEM 等分析方法测试了改性前、后叶蜡石粉体的结构，并探讨了叶蜡石的活化机理。

叶蜡石的应用前景广阔，它不仅在污水处理中作为捕收剂，能有效去除有机悬浮物、重金属离子和有机污染物，还在环境净化和工业吸附剂方面展现出潜力[4]。例如，叶蜡石被用于制备环境清洁剂和工业吸附剂，以及在油水分离和气体吸附等领域的应用。本研究主要重点进一步提高叶蜡石的吸附效率，开发新型改性方法，以及探索叶蜡石在更多领域的应用。同时，研究者也在关注如何降低生产成本和实现可持续发展，以促进叶蜡石在环境保护工程中的更广泛应用。

2. 叶蜡石粉的基本特性与吸附机理

2.1. 叶蜡石粉的化学与物理特性

叶蜡石是一种属于黏土矿物的硅酸盐类，具有良好的层状结构和高度的离子交换能力。其化学成分主要为 SiO_2 、 Al_2O_3 和水分，结构中的硅和铝之间的比例可以影响其表面特性如酸碱性和离子交换能力。叶蜡石的层状结构为其提供了较高的比表面积，这一点是叶蜡石作为吸附剂的一大优势。高的比表面积意味着更多的吸附位点，从而增强其对污染物的吸附能力。

2.2. 吸附机理概述

吸附机制主要分为物理吸附和化学吸附两种，叶蜡石粉中通常两者并存。

2.2.1. 物理吸附(Physisorption)

物理吸附涉及到的是弱的范德瓦尔斯力(Van der Waals forces)，这种力是由分子或原子在近距离内的偶极相互作用产生的[5]。物理吸附的特点是吸附过程可逆并且吸附能较低(通常低于 40 kJ/mol)。物理吸附示意图：

固体表面（叶蜡石） 污水中的污染物分子

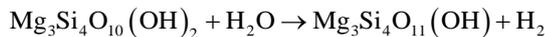


在此图中，方框表示叶蜡石表面的活性位点，污染物分子通过弱的物理力被吸附。

2.2.2. 化学吸附(Chemisorption)

化学吸附涉及到更强的化学键的形成，如共价键或离子键。这种吸附通常是不可逆的，吸附能更高(通常高于 40 kJ/mol)，意味着更强的吸附力和更稳定的吸附状态。

叶蜡石主要成分为含水硅酸镁，具体化学吸附的反应涉及表面羟基和水中污染物之间的反应式(1)：



在此化学反应中，叶蜡石的羟基(OH)可能与污染物发生反应，形成更稳定的化合物。

3. 吸附理论

3.1. 吸附等温模型

针对叶蜡石粉的吸附特性，依据其物理和化学性质选择合适的等温模型，主要的两个模型是 Langmuir 模型和 Freundlich 模型。

3.1.1. Langmuir 吸附模型

Langmuir 模型假设吸附层是单分子层，吸附发生在固定的吸附位点上，并且各吸附位之间无相互作用。吸附达到饱和后，不会有更多的吸附发生。该模型的数学表达式为式(2)：

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (2)$$

其中， q_e 是单位质量吸附剂的平衡吸附量(mg/g)， C_e 是平衡时溶液中的浓度(mg/L)， q_m 是单层吸附时的最大吸附量(mg/g)， b 是 Langmuir 常数(L/mg) [6]。

叶蜡石粉具有固定的吸附位点和比表面积, Langmuir 模型适用于描述其对单一分子层吸附的情况。对于叶蜡石粉, 其最大吸附量 q_m 反映了其在理想状态下的吸附能力, 而 Langmuir 常数 b 揭示了吸附亲和力和。在实验中, 通过调整不同浓度的溶液可以得到这两个参数, 从而预测叶蜡石粉对特定污染物的吸附性能。

3.1.2. Freundlich 吸附模型

Freundlich 模型适用于表面不均匀、吸附位相互作用的情况[7]。该模型被认为是经验模型, 其数学表达式为式(3):

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (3)$$

其中, q_e 和 C_e 同上, K_f ($\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n}/\text{g}$) 和 n 是 Freundlich 常数, 反映吸附容量和吸附强度。

叶蜡石粉表面可能因自然状态下的不均匀性, Freundlich 模型可以用来描述其对多层吸附的非理想状态。该模型的参数 K_f 和 n 可通过实验数据拟合获得, 其中 n 值表征了吸附过程的非线性程度, K_f 则提供了在单位浓度下的吸附能力的估计。

3.2. 吸附动力学

叶蜡石粉的吸附动力学可以通过以下方程分析其对污染物的快速吸附能力[8]。

3.2.1. 速率控制步骤

实验研究表明, 叶蜡石粉的吸附过程可能由多种动力学机制控制, 包括外部流体阻力和内部孔隙扩散。确定这些步骤对于优化叶蜡石粉的吸附条件和处理时间至关重要。

3.2.2. 模型方程(如 Lagergren 方程)

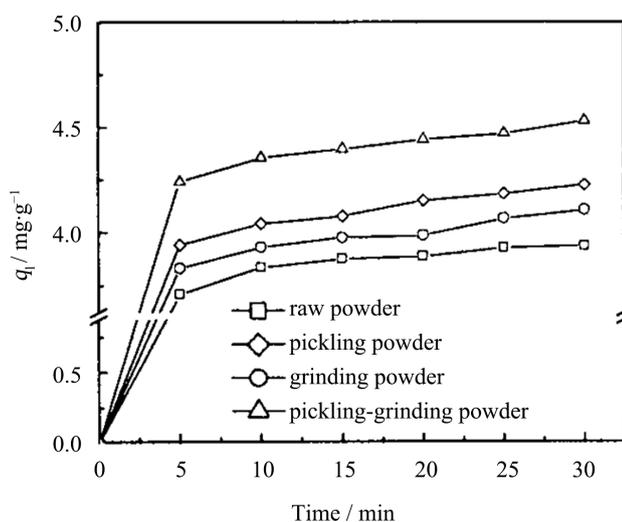


Figure 1. Kinetics of MB onto raw or modified Pyrophyllite powder, respectively

图 1. 叶蜡石原矿粉及其改性粉体的动力学曲线

图 1 为所得吸附动力学曲线, 由图可知, 叶蜡石粉体吸附 MB 存在两个阶段。在吸附反应开始后一个极短的时间内, 吸附速率迅速增大, 并在 5 min 内达到一个相当大的吸附量, 这一阶段称为快速阶段; 在快速阶段之后, 吸附速率又很快变小, 吸附量非常缓慢地增加, 这一过程将维持几十个小时直至反应

达到平衡, 这一阶段称为慢速阶段[9]。对于叶蜡石粉的吸附实验, 可以应用 Lagergren 一级动力学模型式(4)来描述其吸附行为:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (4)$$

其中, q_t 是在时间 t 时的吸附量(mg/g), k_1 是速率常数(1/min)。该方程可以积分得出式(5):

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - k_1 t / 2.303 \quad (5)$$

通过测定不同时间点的吸附量 q_t , 可以计算得到速率常数 k_1 , 从而评估叶蜡石粉对特定污染物的吸附速率[10]。

3.3. 热力学分析

热力学参数提供关于叶蜡石粉吸附过程的自发性和热效应的信息。

3.3.1. 吸附热力学的基本原理

图 2 为吸附等温模型, 应用经典的吸附等温式对等温吸附实验结果进行拟合, 可以从理论上研究 MB 在粉体表面的吸附形式, 为进一步研究和提高粉体的吸附量提供理论依据[11](见图 3)。吸附过程的自发性可以通过 Gibbs 自由能变化 ΔG 来判断[12], 其计算公式为:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

其中, ΔH 是焓变, ΔS 是熵变, T 是绝对温度(K)。

对于叶蜡石粉的吸附过程, 通过实验测定不同温度下的吸附量, 可以计算出 ΔH 和 ΔS , 进而得到 ΔG [13]。这有助于理解吸附过程的热力学本质, 判断其吸附是吸热还是放热。

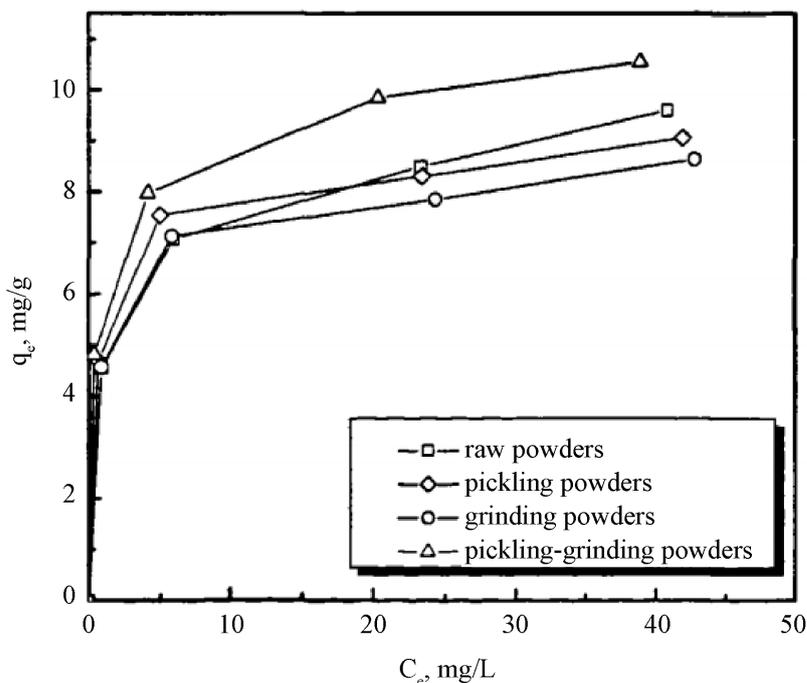


Figure 2. Adsorption isotherms for adsorbing MB onto raw and modified pyrophyllite powders

图 2. 叶蜡石原矿粉及其改性粉体的吸附等温线

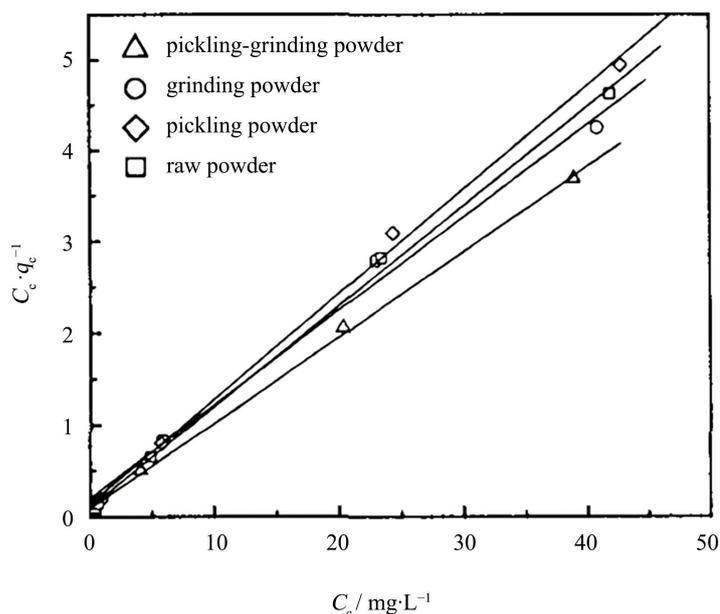


Figure 3. Langmuir plots for adsorbing MB onto raw and modified pyrophyllite powders, respectively

图 3. 叶蜡石原矿粉及其改性粉体吸附 MB 的 Langmuir 拟合图

3.3.2. 可逆与不可逆吸附过程

通过分析 ΔG 的值, 可以判断叶蜡石粉的吸附过程是否自发[14]。一般来说, 如果 $\Delta G \leq 0$, 则吸附过程是自发的, 这意味着叶蜡石粉具有良好的自然吸附潜力[15]。

4. 叶蜡石粉对特定污染物的吸附特性

4.1. 重金属离子的吸附

4.1.1. 铅(Pb)

铅是一种常见的工业污染物, 对环境和人体健康具有极大的危害[16]。研究表明, 叶蜡石粉对铅离子的吸附能力可以通过其独特的层状结构和高比表面积得到优化[17]。张娜等(2016)通过批式实验的方法研究了 pH、离子强度等对铀在叶蜡石上吸附行为的影响, 结果表明, 铀在叶蜡石上的吸附受 pH 影响较大, 受离子强度影响较小[18]。实验结果显示, 叶蜡石粉对铅离子的吸附容量随着溶液 pH 值的增加而增加, 最佳吸附 pH 值为 5 [19]。在最佳条件下, 叶蜡石粉对铅离子的吸附容量达到 92.5 mg/g, 远高于未改性叶蜡石粉的吸附容量[20]。通过动力学研究, 铅离子的吸附过程符合伪二级动力学模型, 表明吸附过程涉及化学吸附[21]。这表明叶蜡石对不同重金属离子的吸附效果受到多种因素的影响, 因此研究经表面改性的叶蜡石对开发叶蜡石作为一种吸附材料具有现实意义。

4.1.2. 镉(Cd)

镉离子具有高度的毒性和持久性[22]。叶蜡石粉对镉的去除作用类似于其对铅的处理, 即通过物理和化学机制实现吸附[23]。李国华等研究了硅烷偶联剂与叶蜡石在不同比例下的改性效果, 并且研究了改性叶蜡石与还原铁粉在不同配比的情况下对水中重金属离子的去除效果, 最终结果表明, 在 60°C、pH 为 6.5、加入占叶蜡石质量 1.6%的硅烷偶联剂反应 60 min 时, 所得到的叶蜡石的改性效果最好。改性叶蜡石与还原铁粉质量之比为 14:1 时去除效果最好。当重金属离子浓度在 500 mg/L 以内时, 处理率可以达

到 94% 以上[24]。通过等温模型分析, 镉离子的吸附过程更符合 Freundlich 模型, 表明叶蜡石粉对镉离子的吸附过程是多分子层吸附。

4.1.3. 其他重金属

除了铅和镉, 叶蜡石粉也显示出对其他如铬(Cr), 汞(Hg), 和锌(Zn)等重金属的良好吸附性。将叶蜡石与氢氧化铈混合研磨, 加入 2-羟基乙氨溶液密封加热搅拌, 再加入苯乙酮溶液, 高温超声处理, 搅拌至干, 煅烧后得到过滤材料。该过滤材料对于水中三价砷和五价砷具有高效吸附固定功能, 同时对于铅、镉、汞、铬离子也具有 90% 以上的去除效率, 应用于水和废水过滤, 可重复循环利用, 操作简单。

4.2. 有机污染物的吸附

4.2.1. 染料

叶蜡石粉对于有机染料的去除同样表现出色。特别是对于带负电的染料, 如偶氮染料和三苯甲烷染料, 叶蜡石粉可以通过电荷相互作用实现高效吸附。通过改性叶蜡石粉, 例如引入阳离子基团, 可以增强其对带负电染料的静电吸附能力。此外, 吸附过程中 pH 值的调节对于染料的去除率同样至关重要, 因为染料的电荷特性随 pH 的变化而变化。

4.2.2. 农药

农药残留是当前水处理领域面临的另一个挑战。叶蜡石粉对某些极性农药如敌敌畏和甲胺磷等具有良好的吸附性能。通过物理吸附和/或化学反应, 叶蜡石粉能够从水体中移除这些有害化学物质。路建美等通过将叶蜡石置于无机强酸或无机强碱中密封静置多日、洗涤、干燥、烘干后粉碎得到改性后的叶蜡石, 应用于水体除磷, 其饱和吸附量可达到 3.96 mg/g, 吸附效果较未改性的叶蜡石大大提升[25]。

4.3. 影响吸附效率的因素

pH 值、温度、初始浓度和接触时间对叶蜡石粉的吸附效率有显著影响。实验结果表明, 较低的 pH 值有利于重金属离子的吸附, 而较高的 pH 值有利于有机污染物的吸附。温度的升高有助于提高吸附效率, 初始浓度的增加和接触时间的延长也有助于提高吸附量[26]。

4.3.1. pH 的影响

pH 值是影响叶蜡石粉吸附性能的重要因素[27]。对于重金属离子和染料的吸附, pH 值影响了水中污染物的电荷状态和叶蜡石粉表面的电荷。通常, 低 pH 值有利于阳离子的吸附, 而高 pH 值更有利于阴离子的吸附。

4.3.2. 温度的影响

温度不仅影响吸附反应的动力学, 还可能影响吸附平衡[28]。一般来说, 温度升高会增加吸附容量, 这可能是由于温度提高导致叶蜡石粉表面吸附位点的活性增加。

4.3.3. 初始浓度和接触时间

初始浓度越高, 吸附过程的驱动力越大, 吸附量通常也会增加。接触时间对于确保吸附达到平衡同样重要, 过短的接触时间可能导致吸附未达到平衡, 而过长的接触时间则可能无益于提高吸附效率[29]。

5. 结论

本文综合分析了叶蜡石粉吸附污水中有害物质的原理和机制。研究表明, 叶蜡石粉具有良好的物理和化学特性, 使其成为一种有效的吸附材料。通过 Langmuir 和 Freundlich 等温模型的应用, 详细探讨了叶蜡石粉对重金属离子和有机污染物的吸附特性, 揭示了其吸附过程具有高效和可预测的特点。此外,

吸附动力学和热力学分析进一步证实了叶蜡石粉在处理特定污染物时的可靠性和稳定性。深入探讨了叶蜡石粉在污水处理中的应用潜力，特别是在去除重金属离子和有机污染物方面的有效性。叶蜡石粉因其独特的物理化学特性，如高比表面积和层状结构，表现出优异的吸附性能。通过改性处理，叶蜡石粉的吸附能力得到了进一步提高。实验结果表明，叶蜡石粉对铅、镉、铬、汞、锌等重金属离子以及偶氮染料和农药等有机污染物具有高效的吸附能力。它的低成本和广泛可用性使其成为环境修复和水处理的有力候选材料。吸附过程受到 pH 值、温度、初始浓度和接触时间等因素的影响，这些因素的优化可以显著提高叶蜡石粉的吸附效率。通过动力学和等温模型的分析，本研究为叶蜡石粉在水处理中的应用提供了理论依据。叶蜡石粉在实际应用中可能需要面对如饱和和再生问题，这些都是未来研究和应用中需要解决的挑战。

未来的研究可以进一步探索叶蜡石粉的改性方法，以提高其对特定污染物的选择性吸附能力，并研究其在实际水处理过程中的应用效果。此外，叶蜡石粉的再生和循环利用也是未来研究的重要方向，以实现其在环境保护和水资源管理中的可持续发展。

基金项目

国家级大学生创新创业训练项目：“Replace+”叶蜡石——环境污染治理净化者(202310876002X)。

参考文献

- [1] 周艳, 谢佑南, 张俭, 李涓, 盛嘉伟. 叶蜡石及其改性粉体对亚甲基蓝吸附行为的研究[J]. 高校化学工程学报, 2010, 24(1): 47-51.
- [2] 陈忠村, 赵耀林, 杨琳. 铈在叶蜡石孔隙中吸附与扩散的分子动力学研究[J]. 中国科学: 化学, 2019, 49(1): 65-70.
- [3] 姚文君, 张培萍, 马丽艳, 孙乙庭. 叶蜡石的有机活化及其对对苯二酚的吸附[J]. 应用化学, 2008, 25(6): 689-692.
- [4] 李朝良. 基于深度学习的异源图像变化检测[D]: [硕士学位论文]. 西安: 西安电子科技大学, 2018.
- [5] 李恒娟. 聚丙烯酰胺聚合物提高采收率的原理及应用前景[J]. 石化技术, 2021, 28(7): 37-38.
- [6] 李静萍, 薛田田, 苏可心, 等. $\text{TiO}_2\text{-WO}_3\text{-ATP}$ 复合吸附剂对 Pb(II) 的吸附性能研究[J]. 兰州交通大学学报, 2021, 40(6): 124-132.
- [7] 王志强, 方正, 徐艺铭, 等. 计及重要用户失负荷风险的多端智能软开关优化配置方法[J]. 高电压技术, 2020, 46(4): 1142-1153.
- [8] 杨威, 李斌, 霍美娴, 等. 载人航天任务二氧化碳吸附技术现状与发展[J]. 石化技术, 2020, 27(2): 209+212.
- [9] 李业锋, 李涓, 吴艳芬, 张捷, 盛嘉伟. 低品质叶蜡石的煅烧-酸洗增白研究[J]. 无机盐工业, 2008, 40(5): 31-3244.
- [10] 许浪, 单倩, 郑至远, 等. 功能化氮化硼微球的制备与应用[J]. 中国粉体技术, 2022, 28(3): 23-32.
- [11] 宋慧平, 李鑫钢, 孙津生, 武振华, 尹晓红. 厌氧活性污泥处理含金废水的研究[J]. 高校化学工程学报, 2007, 21(5): 853-858.
- [12] 叶顺云, 邓华, 胡乐宁, 等. 富微孔型生物炭对 2,4-二氯苯酚的吸附性能[J]. 环境工程, 2024, 42(8): 25-34.
- [13] 管佳男, 刘少静, 刘晓, 等. 磺化改性聚羧酸减水剂吸附行为的分子动力学模拟[J/OL]. 硅酸盐学报, 2024: 1-8.
- [14] 刘圳, 刘忠, 邹淑云, 等. 基于能量-熵特征和改进堆叠降噪自编码器的水轮机空化状态识别方法[J/OL]. 发电技术, 2024: 1-9. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/33.1405.TK.20240902.1035.002.html>, 2024-09-03.
- [15] 杜培鑫, 袁鹏. 叶蜡石在超硬材料等关键矿物材料领域的研究和应用[J]. 矿产保护与利用, 2019, 39(6): 87-92.
- [16] 张巍. 叶蜡石在环境污染治理中的应用与进展[J]. 环境工程技术学报, 2018, 8(1): 109-116.
- [17] 姚文君. 叶蜡石的有机活化及对对苯二酚的吸附[D]: [硕士学位论文]. 长春: 吉林大学, 2007.
- [18] 张娜, 张陶娜, 蒋京呈, 等. 叶蜡石对水溶液中铀的吸附研究[J]. 中国科学: 化学, 2016, 46(4): 409-416.
- [19] 徐培军, 鲍阳阳, 郑明, 等. 普施安红 MX-5B 的电子束辐照降解[J]. 上海大学学报(自然科学版), 2015, 21(6): 694-700.
- [20] 张莉丽, 林峰, 吕智, 等. 我国叶蜡石的开发研究及其应用现状(下) [J]. 超硬材料工程, 2014, 26(4): 43-46.

- [21] 刘海涛, 童艳玉, 陈晨, 等. 液相沉积法纳米二氧化硅修饰叶蜡石粉体的抗酸腐蚀研究(英文) [J]. 稀有金属材料与工程, 2012, 41(S3): 98-101.
- [22] 严俊. 叶蜡石矿物学特征及其应用研究[D]: [博士学位论文]. 杭州: 浙江工业大学, 2012.
- [23] 程伟. 应用层状硅酸盐矿物制备多孔材料及其吸附性能研究[D]: [硕士学位论文]. 长沙: 中南大学, 2011.
- [24] 李国华, 任晓青. 一种去除废水中重金属离子的专用装置及方法[P]. 中国专利, CN103523969A. 2014-01-22.
- [25] 路建美, 蒋军, 李华. 一种叶蜡石的改性方法及其作为水体除磷吸附剂的应用[P]. 中国专利, CN103446998A. 2013-12-18.
- [26] 李勇进, 王公善. 不同偶联剂对叶蜡石表面的改性研究[J]. 江苏化工, 1998, 26(3): 23-26.
- [27] 石志恒, 陈加加, 李云霞, 褚玉婷. 钠基蒙脱石和叶蜡石吸附水溶液中的铜离子研究[J]. 广州化工, 2019, 47(4): 51-54.
- [28] 谭敢闯, 冯晓鹏, 刘方方, 张世欣. 多功能叶蜡石码垛执行器的开发[J]. 设备管理与维修, 2021(7): 94-95.
- [29] 李瑞, 马红安, 贾晓鹏. 叶蜡石塑性本构模型的初探[J]. 超硬材料工程, 2006, 18(1): 14-18.