



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

2008년 2월

碩士學位論文

添着活性炭을 利用한 水中의
암모니아 除去에 關한 研究

朝鮮大學校 大學院

環境生命工學科

鄭 雨 戌

添着活性炭을 利用한 水中的
암모니아 除去에 關한 研究

A Study on the Removal of Ammonia in the Wastewater
by Impregnated Active Carbons

2008년 2월

朝鮮大學校 大學院

環境生命工學科

鄭 雨 戌

添着活性炭을 利用한 水中的
암모니아 除去에 關한 研究

指導教授 申 大 允

이 論文을 工學碩士學位 申請論文으로 提出함

2007년 10월

朝鮮大學校 大學院

環境生命工學科

鄭 雨 戌

鄭雨戌의 工學碩士學位論文을 認准 함

委員長 朝鮮大學校 教授 崔 炯 一 (印)

委員 朝鮮大學校 教授 鄭 京 勳 (印)

委員 朝鮮大學校 教授 申 大 允 (印)

2007년 11월

朝鮮大學校 大學院

目 次

List of Figures	iii
List of Tables	iv
ABSTRACT	v
I. 서 론	1
II. 이론적 고찰	3
A. 흡착(adsorption)	3
1. 흡착형태	3
2. 흡착반응	5
3. 흡착평형	5
B. 활성탄의 분류	9
1. 침착활성탄	9
2. 침착활성탄의 제조	10
3. 화학흡착 및 화학반응	12

III. 실험 및 분석 방법	14
A. 실험재료	14
1. 활성탄 시료	14
2. 침착제 및 침착용액	14
3. 시료용액	14
B. 실험방법	15
1. 침착활성탄의 제조	15
2. 활성탄의 흡착용량	16
3. 활성탄의 흡착속도실험	16
C. 분석방법	16
IV. 결과 및 고찰	17
A. 침착활성탄의 흡착용량	17
B. 활성탄의 흡착속도	19
C. 등온흡착식에 의한 흡착능 평가	22
1. 침착활성탄의 $1/n$ 값	22
2. 침착활성탄의 K값	23
V. 결론	25
참 고 문 헌	26

List of Figures

Fig. 1. Flow diagram impregnated active carbon make-up	15
Fig. 2. Effect of adsorbent weight on removal for activated carbon	18
Fig. 3. Effect of adsorption time on removal for AC, AA/AC	20
Fig. 4. NH ₃ breakthrough curves of three activated carbons	21
Fig. 5. 1/n-value of NH ₃ according to reaction time and species of impregnated active carbons	23
Fig. 6. K-value of NH ₃ according to reaction time and species of impregnated active carbons	24

List of Tables

Table 1. Physical properties of active carbon	14
Table 2. Effect of adsorbent weight on adsorbed amount for activated carbon treated with various acids	18
Table 3. Effect of ammonia removal efficiency of impregnated active carbons	19
Table 4. Adsorbent concentration of NH ₃ breakthrough curves of	21
Table 5. 1/n-value of heavy metals according to reaction time and species of impregnated active carbons	23
Table 6. K-value of heavy metals according to reaction time and species of impregnated active carbons	24

ABSTRACT

A Study on the Adsorption of Ammonia in the Wastewater by Impregnated Active Carbons

Written by Woo-Sul, Jeong

Advised by professor Dae-Yewn, Shin Ph. D.

Department of Environmental Bio-Engineering

Graduate school of Chosun University

The ammonia are generated in large amount at leather processing plant, sanitary station and water treatment. Among various odor removal techniques, the adsorption has advantage in removing non-continuous, high concentration gases. To increase the removal efficiency at low cost, the activated carbon was impregnated with HNO_3 , H_2SO_4 and CH_3COOH to remove dissolved ammonia. Activated carbon with H_2SO_4 showed higher removal efficiency of ammonia among solution test.

1. Time to reach adsorption equilibrium for impregnated active carbons was 8~34 minutes for NH_3 by impregnating agent. Adsorption equilibrium was reached in the order HNO_3 , H_2SO_4 , and $\text{CH}_3(\text{COOH})$. H_2SO_4 , $\text{CH}_3(\text{COOH})$, HNO_3 -impregnated activated carbons reached adsorption equilibrium more

rapidly than activated carbon, and for NH_3 , adsorption equilibrium of $\text{CH}_3(\text{COOH})$ -impregnated activated carbons were reached slower than H_2SO_4 , HNO_3 -impregnated activated carbon.

3. $1/n$ value of activated carbons was 0.14~0.38 for NH_3 which improved adsorption in liquid phase.

4. As a result of impregnation, the K value of activated carbon for NH_3 increased 298~881%, improving adsorption capacity of activated carbons.

K values of HNO_3 -impregnated activated carbon for NH_3 higher than activated carbon.

I. 서 론

급속한 산업화와 도시화로 인하여 수질오염이 심해지고 있으며 악취 및 휘발성 유기화합물(VOCs)에 의한 오염이 대두되고 있다. 이러한 오염원들은 대기 중에서 이동성이 강하여 악취를 유발할 뿐 아니라, 신경계 독성 물질로 작용하며 발암성을 가지고 있어 환경보건 상 유해하다고 알려져 있다. 악취와 VOCs는 그 특성상 물속에서도 미량으로 존재하기 때문에 이제 더 이상 대기오염원이 아니라 수질오염원으로 부각되고 있다.^{1,2)} 우리나라에서 규제하고 있는 악취물질은 암모니아, 황화수소 등 8종이며, 이러한 악취물질들에 대한 제거방법은 흡수법, 흡착법, 응축법, 연소법, 산화(오존)법, 촉매산화법등이 있다. 이중에서 가장 많이 사용되는 흡착법은 분말활성탄의 넓은 비표면적으로 흡착용량이 크며, 다공성 탄소 재료로서 오염물질의 제거능력이 높을 뿐만 아니라 경제적, 환경적인 측면에서도 유리하여 많은 분야에서 각광을 받고 있다.^{3,4)} 그러나 분말활성탄의 표면은 비극성인 물리적 흡착이기 때문에 황화수소나 암모니아 등 비점이 낮고 극성성분에 대해서는 충분한 흡착성을 갖지 못한다. 따라서 극성물질의 흡착성능을 높이기 위하여 분말활성탄의 기공 표면에 산이나 알칼리를 침착시킨 후, 그 흡착성능을 높여 특정 성분에 대하여 선택적 흡착성을 부여할 수 있다.⁵⁾ 따라서 활성탄의 표면을 개질하여 물리흡착 및 화학흡착의 흡착능을 높이거나 특정 중금속만을 선택적으로 흡착제거하는 침착활성탄을 이용한 흡착법에 대해 관심이 대두되고 있다. 침착활성탄은 일반 활성탄 표면과 세공 내벽에 특정물질을 침착시킴으로서 촉매적 기능 즉, 화학적 활성이 증가하고 특정 성분에 대한 선택적 흡착성을 갖는 활성탄이다.

침착활성탄의 흡착능은 침착제의 종류, 농도 및 시간 등에 따라 달라지며, 특히 침착제의 영향이 매우 크므로 침착제를 선정할 때에는 활성탄에 잘 침착되고 피흡착질과 안정적으로 결합하는지를 고려하여야 한다.⁶⁾

최근에는 활성탄을 다기능성을 가진 여과재질로 활용하기 위해 기존의 활성탄에 금속 또는 금속 촉매가 처리된 활성탄을 개발하고 이를 수처리용 흡착제로 응용하

려는 연구가 활발하게 진행되고 있다. 기존 활성탄만으로는 처리가 가능한 유기물 및 중금속 처리는 물론 처리가 어려웠던 일부 중금속을 함께 효과적으로 제거하기 위한 목적으로 활용하려는 것이다.

본 연구에서는 활성탄에 산을 침착시켜 제조한 산침착 활성탄(Acid-AC)을 사용하여 암모니아 제거를 위한 첫 번째 단계로서 회분식 반응조건에서의 흡착특성을 연구하였으며 산을 침착하지 않은 활성탄(AC)과 흡착특성을 비교 하여 수처리용 여과재질로서의 타당성을 조사하였다.

II. 이론적 고찰

A. 흡착(adsorption)

흡착(adsorption)은 어떤 상에 존재하고 있는 이온이나 분자가 다른 상의 표면 또는 계면에 응축되거나 농축되어 농도가 달라지는 현상을 말한다. 즉 흡착은 기체, 액체와 같은 유체상의 어떤 성분이 고체 흡착제(adsorbent)의 계면에 전달되어 농도가 증가하는 분리현상이며,⁷⁾ 이 때 흡착되는 물질을 흡착질(adsorbate), 흡착하는 고체물질을 흡착제(adsorbent)라고 한다.

일반적으로 흡착은 물리흡착(physical adsorption), 화학흡착(chemical adsorption) 및 교환흡착(exchanged adsorption)으로 구분된다. 물리흡착은 주로 분자간의 상호인력에 의해서 일어나며, 흡착력은 흡착제와 흡착질 간에 London dispersion 인력과 영구쌍극자, 유도쌍극자 등 van der Waals인력으로서 비교적 약하고, 흡착은 가역적이다. 화학흡착은 흡착제와 흡착질이 화학적으로 결합하여 흡착제 표면에 새로운 화합물을 형성하므로 흡착력이 비교적 강하고, 흡착은 비가역적이며, 교환흡착은 흡착제와 흡착질간에 전기화학적 potential에 의해 이온을 교환함으로써 이루어지며, 흡착은 가역적이다.

1. 흡착형태

a) 물리흡착

물리흡착에서 흡착된 분자는 한 곳에 고정되어 있지 않고 계면 내에서 자유로운 2차원 병진운동을 한다. 물리흡착은 기체의 액화현상과 비슷하여 활성화에너지가 거의 없으므로 흡착속도가 빠르고 평형에 도달하는 시간이 짧다. 그러나 흡착제의 세공이 아주 작은 마이크로 미세공인 경우 기체 확산이 느려서 물질전달이 지연된다.

물리흡착의 흡착력은 분자나 흡착제가 본래 가지고 있거나 흡착과정에서 생성된 쌍극자간의 인력이나 분자 또는 원자간의 분산력이므로, 흡착과정에서 분자구조가

변하지 않고 온도에 따라 흡착되며 다층흡착이 가능하다. 흡착능이 흡착제 표면의 구성원소나 화학적 성질보다는 표면의 물리적 구조에 따라 달라지기 때문에 고체의 표면적을 측정하는데 유용하다.

b) 화학흡착

화학흡착은 활성화 과정을 거쳐서 이루어지므로 활성화 에너지가 큰 경우에는 흡착속도가 매우 느려져서 물리흡착과 쉽게 구별된다. 그러나 흡착이 발열반응이면 발생된 흡착열이 계의 온도를 높여주어 흡착속도가 빨라진다.

화학흡착은 흡착제 표면과 흡착된 분자사이에 전자가 이동되어 생성된 이온사이에 나타나는 정기적 인력이나 전자공유로 전자의 밀도 분포가 달라져 화학결합이 형성되어야 일어나기 때문에 흡착되는 물질과 고체표면의 종류에 따라 흡착여부가 결정된다. 또한 화학결합에 의한 흡착이므로 흡착층은 단층이다.

화학흡착의 흡착능은 흡착제 표면의 조성이나 원자배열상태에 따라 결정되므로, 화학흡착은 흡착제 표면의 화학적 성질과 흡착질의 분산상태를 조사하는데 활용된다. 특히, 화학흡착은 금속표면에 수소나 일산화탄소가 선택적으로 흡착되는 성질을 이용하여, 이들의 흡착량을 조사함으로써 금속이 담지된 촉매에서 금속의 분산상태를 예측하는데 응용된다.

c) 교환흡착

교환흡착은 이온교환 방식의 일종으로 흡착질과 흡착제 표면사이에 전기적 인력이 작용하여 흡착되는 현상이다. 이때 물질의 이온이 표면 위의 반대전하 부위로 정전기적 인력에 의해 끌려가서 표면에 농축된다.

교환흡착의 흡착능은 이온의 전하가 크고, 이온 반경이 작을수록 증가한다.

2. 흡착반응

흡착법으로서 수중의 오염물질을 제거하는 공정에서는 흡착질이 고체 흡착질에 흡착되는 속도와 흡착량이 중요하다. 흡착에 의한 오염물질의 제거는 다음 세 단계를 통해 일어난다.⁸⁾

- ① 흡착제 주위의 막을 통하여 흡착질의 분자가 이동하는 단계

(Boundary layer diffusion: Film diffusion)

- ② 공극을 통하여 흡착질이 확산하는 단계

(Intraparticle diffusion : pore-diffusion)

- ③ 흡착제 활성표면에 흡착질 분자가 흡착되면서 흡착질과 흡착제간의 결합이 이루어지는 단계 (Adsorption and Desorption : be adsorbed)

위의 제시한 단계 중 한 가지 또는 여러 가지가 중금속의 흡착속도를 결정하게 된다. 이것은 흡착되는 물질의 일반적 특성과 표면층을 통해 세공 속으로 확산되는 상대적인 속도에 의존한다. 또한 흡착량은 흡착제의 물에 대한 용해도, 흡착질과 흡착제 표면과의 상대적 친화성, 흡착제 표면에서의 이동 정도 및 흡착질의 흡착제 세공내부 확산 여부에 의해 결정된다.

3. 흡착평형

흡착제를 미량의 흡착질이 함유된 수용액 중에 일정한 온도 하에서 장시간 접촉시키면 흡착질은 흡착제의 표면에 농축되기 시작하여 더 이상 흡착되지 않는 평형에 도달하게 된다. 이때 액상의 농도와 흡착제에 흡착된 흡착질의 농도사이에는 일정한 관계가 성립되는데 이것을 등온흡착식이라 한다.⁹⁾ 이 식에서는 단위흡착제 무게당 흡착질의 흡착무게를 흡착질의 농도와 관련시켜 나타낸다.

수중에 오염물질과 분말활성탄, 산 침착활성탄의 이론적인 흡착능은 등온흡착식을 이용하여 구할 수 있다. 일반적으로 흡착된 물질의 양은 일정온도에서 농도의 함수로 나타내어지며 이러한 함수를 등온흡착식이라고 한다. 분말활성탄 같은 다공

성 입자는 내부공극의 표면적이 매우 크기 때문에 농도를 이용하는 대신에 흡착제의 단위 중량 당 흡착과 유체의 농도 사이의 관계로써 흡착평형관계를 표시한다. 특히 Freundlich 등온흡착식은 정수장이나 폐수처리장에서 가장 많이 이용되고 있다.¹⁰⁾

등온흡착식은 흡착제 및 흡착 물질의 종류, 흡착제의 세공분포, 세공경의 크기, 표면상태, 흡착제와 흡착질의 상호작용에 의하여 결정된다. 단일성분의 등온흡착식은 평형실험을 통하여 흡착평형 데이터를 얻고 간단한 수학적 표현을 이용하여 구할 수 있다.¹¹⁾

a) Freundlich 등온흡착식

상수나 하수처리장에서 수처리에 사용되는 활성탄의 흡착특성을 설명할 때 가장 많이 이용되는 경험식이다. 불균일 표면에 대한 흡착량과 흡착열의 관계를 나타낼 때 잘 부합된다고 알려졌다.

$$\frac{X}{M} = KC^{1/n}$$

여기서

X/M : amount of cadmium adsorbed per unit weight of adsorbent(mg/ ℓ)

C : equilibrium concentration remaining in solution(mg/ ℓ)

K : measure of adsorption capacity

$1/n$: adsorption intensity

식의 양변을 대수로 취하면

$$\log \frac{X}{M} = \log K + \frac{1}{n} \log C$$

따라서 C 대 X/M 를 양대수그래프에 plot하면 근사적으로 직선이 얻어진다. $1/n$ 은 기울기이고, K 는 $C=1$ 일 때의 절편이다.

직선의 기울기가 작을 때는 저농도로부터 고농도에 걸쳐 잘 흡착되고, 기울기가

클 때는 고농도에서 흡착량이 많아지는 반면에 저농도 범위에서 흡착량이 현저히 적어지고 특수한 활성탄에서는 중도에서 꺾어질 수도 있다.

b) Langmuir 등온흡착식

Langmuir 등온흡착식은 평형에서 흡착속도와 탈착속도가 같아는 속도론적 관점에서 속도를 구할 수 있도록 다음과 같은 가정 하에서 합리적인 이론에 따라 유도된 식이다.

- ① 흡착제의 표면에 흡착될 수 있는 지점의 개수는 고정되어 있으며 각 지점은 균일한 에너지를 가지고 있다.
- ② 흡착은 가역적이다. 즉, 평형상태에서는 표면에 흡착하는 속도와 탈착하는 속도가 같아진다. 어떤 농도에서 흡착된 양과 그 농도에서 흡착가능한 양의 차이는 평형농도에서 0이다.

$$\frac{X}{M} = \frac{abC}{1 + bC}$$

여기서 X : 흡착된 용질의 양(유입농도-유출농도)

M : 흡착제의 중량

X/M : 단위 중량의 활성탄에 흡착된 물질의 양

a : 흡착제 단위중량당 단분자층 덮개 상수(흡착질 mg/흡착제 g)

b : 평형상수(흡착제³/흡착된 용질 mg), 실험에 의해 구해지는 상수

C : 흡착이 일어난 후 용액중의 흡착질(용질)의 평형농도(mg/l)

이 식을 역수로 하여 선형 식으로 고치면

$$\frac{1}{X/M} = \frac{1}{a \cdot b} \times \frac{1}{C} + \frac{1}{a}$$

여기서 1/(a · b) : 기울기, 1/a : 절편

$\frac{1}{X/M}$ 대 1/C의 그래프를 그리면 직선을 얻을 수 있다.

$$\frac{C}{X/M} = \frac{1}{ab} + \frac{1}{a} C$$

c) B.E.T 등온흡착식(Brunauer-Emmett-Teller equation)

다분자층 흡착에 적용될 수 있는 BET 등온흡착식은 흡착되는 분자와 흡착제 사이에 선택성이 없는 물리흡착에 적용될 수 있고 등온흡착식으로부터 단분자층 흡착량을 쉽게 결정할 수 있어, 흡착제나 촉매의 표면적을 구하는데 널리 이용되고 있다.

BET 등온흡착식은 다음과 같은 가정 하에 유도된다.

- ① 흡착질은 표면에서 고정
- ② 동일 층내의 enthalpy는 동일
- ③ 최초층 아래의 모든 분자는 동일 흡착 energy를 갖는다.
- ④ 한 층이 완성되기 전에 새로운 층이 형성될 수 있다.

$$\frac{C}{v(C_o - C)} = \frac{1}{M \cdot K} + \frac{K-1}{MK} \times \frac{C}{C_o}$$

위 식은 흡착실험 결과로부터 흡착제의 표면적을 측정하는데 널리 이용되고 있다.

여기서 v : the volume of gas actually adsorbed

M : the volume of gas which would be adsorbed if a monolayer were formed

C_o : the saturation pressure of the adsorbate

C : the pressure

$$K = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right)$$

이러한 BET 등온흡착식이 성립하는 흡착계에서 C/C_o 에 대한 $C/v(C_o - C)$ 를 그리면 기울기가 $(K-1)/MK$, 절편이 $1/MK$ 인 직선이 얻어지며 기울기와 절편을 더한 값의 역수가 단분자층 흡착량 M 이다.

B. 활성탄의 분류

활성탄의 흡착특성은 원료나 활성화조건 등 제조방법에 따라 달라진다. 이와 같은 다양성 때문에 활성탄은 특정 용도로 제조되기도 한다. 또 어떤 물질에 대한 흡착능이 저조하더라도 다른 물질에 대해서는 좋은 결과가 나타날 수 있기 때문에 활성탄의 이용성은 증가된다. 활성탄의 제조, 응용, 재생에 있어서 활성탄 종류에 따라 응용방법이 달라지기 때문에 활성탄을 선택할 때에는 몇 가지 기준을 고려하여야 한다.

활성탄은 물리적 형상에 따라 분말활성탄, 입상활성탄 및 활성탄섬유 등으로 분류되고, 기초원료에 따라 식물질, 석탄질, 석유질 등으로 분류된다. 또 흡착능에 따라 단일형(선택성) 및 복합형(다양성)으로 분류되고, 용도에 따라 기상흡착용과 액상흡착용으로 크게 구분되며, 그 외 의약용, 수처리용, 촉매용 등이 있다.

1. 침착활성탄

침착활성탄은 일반 활성탄으로 제거하기 어려운 특정 유해물질의 흡착효율을 향상시키거나 또는 흡착탑의 사용기간을 연장시키기 위해 일반 활성탄에 특수 약품을 세공벽면에 흡착시켜 화학적 활성을 높인 활성탄이다.¹²⁾

활성탄은 저온에서도 활성이 있고 비표면적이 다른 흡착제에 비해 매우 크며 온도에 따라 수축과 팽창하는 폭이 크기 때문에 다양한 분야에 응용되고 있다.⁶⁾ 그러나 물리흡착력이 약하여 운전효과가 그다지 높지 않다. 따라서 기존의 활성탄 표면 및 세공 내벽에 산이나 염기 또는 금속이나 특정한 금속염을 침착시켜 촉매적 기능 즉, 화학적 활성이 강하고 특정 성분을 선택적으로 흡착시킬 수 있는 침착활성탄을 제조하여 사용한다.^{12,13)}

2. 침착활성탄의 제조

a) 활성탄의 선택

활성탄은 자체가 탄소물질을 활성화시킨 것이므로 기계적 성질이 탄소에 비해 약하다. 즉 미세공이 많을수록 기계적 강도는 떨어진다. 그런데 침착활성탄의 제조과정중 침착과정에서 금속염에 의한 침착이 이루어질 때 세공구조가 바뀔 수 있으며, 만약 활성탄의 기계적 강도가 너무 약하면 문제가 발생할 수 있다.¹⁴⁾

활성탄의 물리적 성질은 제조원료의 영향을 받는다. 원료는 주로 야자각과 갈탄이 이용되어 왔다. 야자각 활성탄은 갈탄활성탄에 비해 micro pore가 잘 발달되었고 기계적 성질이 좋은 반면 가격이 비싸다는 단점이 있다.^{14,15)}

침착활성탄의 화학적 성질에 영향을 미치는 한 가지 요인은 침착물질과 활성탄 표면의 간섭작용이다. 일반적으로 활성탄이 담체인 경우 표면의 금속물질과는 화학적으로 무관하다. 그러나 활성탄 내에 존재하는 다른 금속이나 이물질은 침착물질에 나쁜 영향을 미칠 가능성이 높다. 이러한 현상은 갈탄 활성탄에서 종종 나타나며 주로 활성탄 제조과정 중 활성화 공정에 의한 불순물의 영향이 매우 크다.

활성탄의 활성화에 주로 사용되는 약품은 수증기, 일반산소, $ZnCl_2$ 및 CO_2 등이다. 이들 중 $ZnCl_2$ 로서 활성화 한 활성탄은 침착성분의 독성이 큰 것으로 알려져 있는데, 이는 활성탄 표면에 존재하는 Zn의 영향 때문이라고 한다.¹⁶⁾

침착성탄의 기본담체로서 사용되는 활성탄은 다음과 같은 물성을 갖는 것이 좋다.¹⁴⁾

- 1) 미세기공이 잘 발달된 기상용 활성탄일 것(micro pore 70%이상)
- 2) 비표면적이 클 것 ($1,000m^2/g$)
- 3) 기계적 강도가 클 것
- 4) 불순물이 함유되지 않은 순수한 상태일 것

b) 침착용액 및 함침

침착물질은 제거하고자 하는 물질과 화학적으로 반응하여 안정한 화합물을 형성하거나 이온교환하여 무해한 상태로 변화시킬 수 있어야 한다. 활성탄 침착은 보통 수용액 상태에서 이루어지기 때문에 용해성이 좋아야 한다.

Li, Na, K, Rb, Cs 등 알칼리 금속은 촉매로서 형성하기가 쉽고, 고체표면에 증착시켜 사용하기가 용이하다. 또한 화학적으로 이온화포텐셜이 현저히 낮기 때문에 화학 반응성이 격렬하여 침착물질로서 많이 사용된다.¹⁷⁾

침착용액은 활성탄 세공 깊숙이 담지되어야 하므로 함침인자로서는 침착용액의 농도, 점도 및 활성탄과의 친화성 등이 가장 중요하다. 즉 침착물질을 활성탄에 보다 많이 함침시키기 위해서는 침착용액의 농도가 높은 것이 바람직하지만 점도가 상승하므로 용액의 농도가 높으면서도 점도는 낮은 것이 요구된다. 또한 원하는 금속염의 농도를 얻기 위한 시약의 용해성도 매우 중요하다. 침착용액의 농도를 최적화하지 않으면 결정화 할 수 도 있기 때문이다.⁶⁾

c) 침착활성탄의 제조방법 및 조건

침착활성탄의 제조시 일반적으로 이용되는 방법은 함침법이다. 즉 제거하고자 하는 물질에 적합한 침착시약을 선정하여 적당한 농도의 용액을 조제하고 활성탄에 침착시킨 후 건조하여 제조한다. 침착시약이 기공내에 균일하게 분포되어야 하며, 침착용액의 농도, 점도, 친화성, 침착공정, 건조 온도 등이 매우 중요하다.^{17,18)}

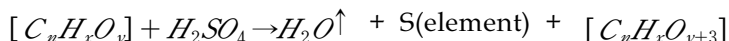
특히 침착활성탄 제조 시 침착용액의 농도와 시간이 매우 중요한데 침착용액의 농도가 높을수록 활성탄 침착율은 증가하지만 활성탄의 micro pore를 막아버리는 pore filling 현상을 일으켜 전체적인 흡착질의 흡착능은 감소된다.

또한 침착시간의 경우에는 일정한 시간이 경과하면 더 이상 침착시키더라도 흡착능은 증가하지 않는다.

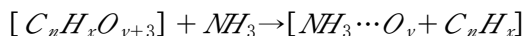
3. 화학흡착 및 화학반응

침착제는 활성탄 표면에 달라붙어 용액 중의 흡착질과 화학적으로 반응하는 약품을 말하며, 본 연구에서 사용하는 침착제의 메커니즘은 다음과 같다.

일반적으로 황산을 화학적으로 활성화시켜 산 침착활성탄 제조과정을 식 (4)에 나타내었다.



식 (4)에 의하면 황산이 반응을 할 때 높은 활성온도에서 활성탄의 기공을 막지 않고 황산의 탈수화 반응에서 생성되는 반응열과 함께 탄화수소의 산화 또는 변성작용을 일으킨다. 이에 활성탄 내부에 다공성을 만들기 때문에 표면이 파괴되거나 확장된다. 이와 같이 제조된 산 침착활성탄은 식 (5)와 같이 암모니아와 수소 결합하여 hydroxyl(H-O), carbonyl(C=O)그룹의 정전기적 특성 변화의 결과를 나타낸다



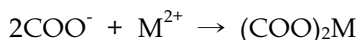
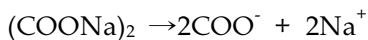
분말활성탄과 산 침착활성탄의 EDX의 원소 분석결과 산 침착활성탄의 산소 함량비율이 증가함으로써 활성탄 표면의 활성화가 더욱 증가하여 암모니아 이온과의 흡착농도가 증가하는 것으로 조사되었다.¹⁹⁾

SCN⁻ 이온은 주기율표의 Ib족 및 Vb족 양이온과 착염을 형성한다.²⁰⁾



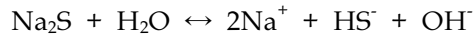
대표적 이온은 Hg(SCN)₄²⁻, Cu(SCN)₄²⁻, Bi(SCN)₆³⁻ 등이며, Hg(II) complex가 가장 안정하다. 또한 제1 천이원소의 금속 이온과도 반응하여 Cr(SCN)₆³⁻, FeNCS²⁺, Co(SCN)₄²⁻ 등의 착염을 형성한다.

Na₂C₂O₄는 수중에서 Na⁺이온과 C₂O₄²⁻이온으로 해리되며, C₂O₄²⁻이온은 3가 금속 및 2가 금속이온과 많은 착염을 형성한다.²¹⁾



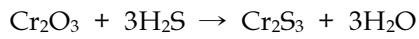
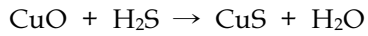
S²⁻이온과 결합한 염은 대부분 매우 난용성이며 유색화합물을 형성한다. S²⁻이온은

수용액에서 염기성인데 그 이유는 다음과 같이 가수분해하기 때문이다.



H_2S 는 달걀 썩는 냄새를 가진 무색의 가스로 물에 용해하여 황화수소염을 형성한다.

NH_3 이온이 침착된 활성탄일 사용하여 용액 중의 S^{2-} 이온을 흡착제거하는 메커니즘은 다음과 같다.



III. 실험 및 분석 방법

A. 실험재료

1. 활성탄 시료

침착활성탄의 제조 시 담체로 사용한 활성탄은 J사의 입상활성탄이며, 증류수로 충분히 세척한 후 105℃에서 48시간 건조한 것을 데시케이터에 보관하여 사용하였다. 활성탄의 물리적 특성을 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Physical properties of active carbon

Property	Granular
Particle size	8*30Mesh
Bulk density	0.4 ~ 0.5g/cm ³
Specific surface area	1,150m ² /g
Pore volume	1.2cm ³ /g

2. 침착제 및 침착용액

침착제인 H₂SO₄, CH₃(COOH) 및 HNO₃은 Junsei사 특급시약을 사용하였으며, 침착용액은 각각 0.5%용액을 조제하여 사용하였다.

3. 시료용액

흡착질로 사용한 암모니아는 용액은 염화암모늄(NH₄Cl)을 이용하여 20ppm을 조제하여 사용하였다.

B. 실험방법

1. 침착활성탄의 제조

입상활성탄을 증류수로 수차례 세척한 후 105℃에서 48시간 건조하였다. 각각 20g을 300ml 삼각플라스크에 넣고 침착용액 200ml를 가하여 진탕기에서 150 rpm으로 5시간 진탕한 후 증류수를 가하여 표면에 묻어있는 시약을 제거하고, 105℃에서 48시간 건조하였다. 데시케이터에 보관하며 사용하였다.

Fig. 2에 침착활성탄 제조 방법을 나타내었다.

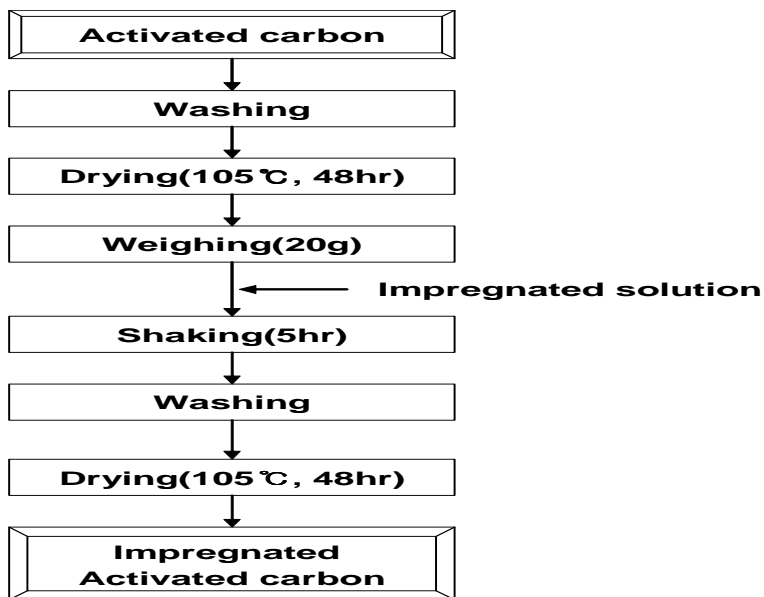


Fig. 1. Flow diagram impregnated active carbon make-up.

2. 활성탄의 흡착용량

암모니아이온이 수산화물로서 침전되지 않도록 암모니아 시료용액의 pH를 4로 조절하여 실험하였다. 300ml 삼각플라스크에 암모니아 시료용액 100ml와 침착활성탄 및 일반 활성탄을 각각 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 및 3.0mg/ℓ 씩 넣고 25℃에서 2시간동안 진탕한 후 여과하여 여액의 암모니아 농도를 측정하였다. 여액의 암모니아 농도로부터 활성탄에 침착된 암모니아의 양을 구하고 흡착제의 흡착용량을 산출하였다.

3. 활성탄의 흡착속도실험

300ml 삼각플라스크에 암모니아 시료용액 100ml와 침착활성탄 2.0mg/ℓ 을 주입하고 24시간동안 진탕하면서 일정간격의 시간별로 채취하여 상등액을 여과하여 암모니아 농도를 측정하여 흡착속도를 산출하였다.

C. 분석방법

수중에 존재하는 암모니아의 농도를 측정하기 위하여 암모니아 정량방법인 인도페놀법으로(Spectrophotometer, Simadz UV-160A)으로 측정하였다. 페놀-니트로프로시드 나트륨용액과 차아염소산 나트륨용액을 가하고 암모늄이온과 반응하여 생성하는 인도페놀류의 흡광도(640nm)를 측정하여 암모니아를 정량하였다.

IV. 결과 및 고찰

A. 침착활성탄의 흡착용량

Table 2와 Fig. 2에 활성탄 표면의 관능기를 증가시키기 위한 방법으로, 정제된 활성탄을 황산, 질산 및 초산 수용액으로 처리한 활성탄에 대한 NH_3 의 흡착제거율을 동일한 흡착조건 25°C , pH 4, 접촉시간 2시간, NH_3 농도 $20\text{mg}/\ell$ 인 용액 100ml 에 침착활성탄을 $0.1\sim 0.3\text{g}/\ell$ 주입할 때 NH_3 의 흡착용량을 나타내었다.

각 활성탄별 흡착용량은 침착하지 않은 일반활성탄과 산침착활성탄의 차이는 2배정도로 나타났다. 흡착용량은 $\text{CH}_3\text{COOH-AC}$ $67\text{mg}/\text{g}$ 으로 가장 높게 나타났고, 일반활성탄은 $35.87\text{ mg}/\text{g}$ 으로 가장 낮은 값을 보였으며, $\text{HNO}_3\text{-AC}$ 과 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-AC}$ 은 각각 54.4 , $65.0\text{mg}/\text{g}$ 으로 나타나 흡착용량으로 비교하면 산용액으로는 황산과 초산이 우세한 것으로 판단된다.

또한 활성탄의 주입량이 증가함에 따라 흡착용량이 감소하는 경향을 나타내었다.

산으로 처리한 활성탄의 제거율이 정제 활성탄에 비하여 높게 나타난 것은 초산으로 처리한 활성탄이 가장 우수하여, 정제 활성탄에 비하여 흡착력이 3배 이상 증가하였다. 황산과 질산의 경우도 크게 증가하였다.

흡착특성은 흡착제의 기공크기, 비표면적, 세공분도 등의 구조적 특성과 함께 흡착제 표면의 화학적 성질에 영향을 받는다. 본 연구의 결과에서 활성탄을 초산으로 처리하면 흡착력이 향상됨을 보이는데 이는 초산 처리활성탄의 경우, 카르복실기 내 C=O 의 신축진동에 기인하는 1700cm^{-1} 부근의 흡수피크가 증가한다.(참고문헌) 그러므로 활성탄을 초산으로 처리하면 구조적인 변화보다는 표면에 카르복실기와 같은 산성 관능기가 증가하여 NH_3 의 흡착량이 증가한 것으로 판단된다.

Table 2. Effect of adsorbent weight on adsorbed amount for activated carbon treated with various acids (Unit : mg/g)

adsorbent weight (g)	AC	HNO ₃ -AC	H ₂ SO ₄ -AC	CH ₃ COOH-AC
0.1	32.00	30.00	44.00	56.00
0.15	35.87	42.67	56.00	60.00
0.2	32.00	52.00	65.00	67.00
0.25	31.20	54.40	63.20	60.80
0.3	28.00	50.00	55.33	54.67

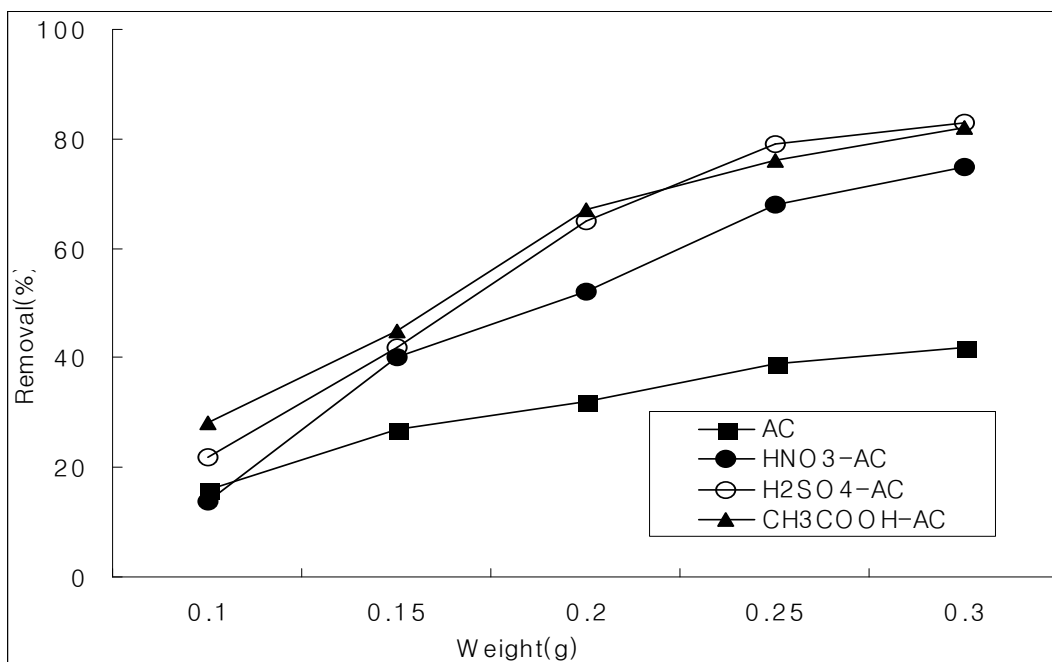


Fig. 2. Effect of adsorbent weight on removal for activated carbon treated with various acids.

B. 활성탄의 흡착속도

Table 3과 Fig. 3에 수온 25℃, pH 4, NH₃농도가 20mg/ℓ 인 용액 100ml에 침착 활성탄 0.25g을 주입하고 흡착시간에 따른 NH₃제거율을 나타내었다.

Table 4와 Fig. 4에 흡착시간에 따른 흡착량을 나타내었다. 침착활성탄들은 반응 시간 8~34분에 흡착평형에 도달하였다. 흡착평형에 도달한 시간은 일반활성탄은 8분, HNO₃-AC 8분, CH₃(COOH)-AC 16분 및 H₂SO₄-AC 30 분의 순으로 나타났다.

CH₃(COOH)-AC과 H₂SO₄-AC 이 일반 활성탄보다 늦게 흡착평형에 도달하였다.

초산처리 활성탄이 흡착력이 큰 이유는 흡착질이 증기공 및 미세공 내부로 확산하는 물질이동 때문에 평형에 도달하는 시간이 길어진 것으로 생각된다.

Table 4. Effect of ammonia removal efficiency of impregnated active carbons

(Unit : %)

Reaction time(min) Items	2	4	8	16	34	48	60	80	100
AC	20	31	42	44	44	44.5	49	46	45
H ₂ SO ₄ -AC	23.2	51.3	56	62	68	68	68.5	68.7	69
HNO ₃ -AC	30	42	49	51	51	51.5	53	52	51
CH ₃ (COOH)-AC	64	75.3	80.8	87.4	87.4	89.1	88	89.6	89.1

* NH₄⁺ Solution : 20mg/ℓ pH : 4 Dosage of active carbon : 2mg/ℓ
 Reaction Temp. : 25℃

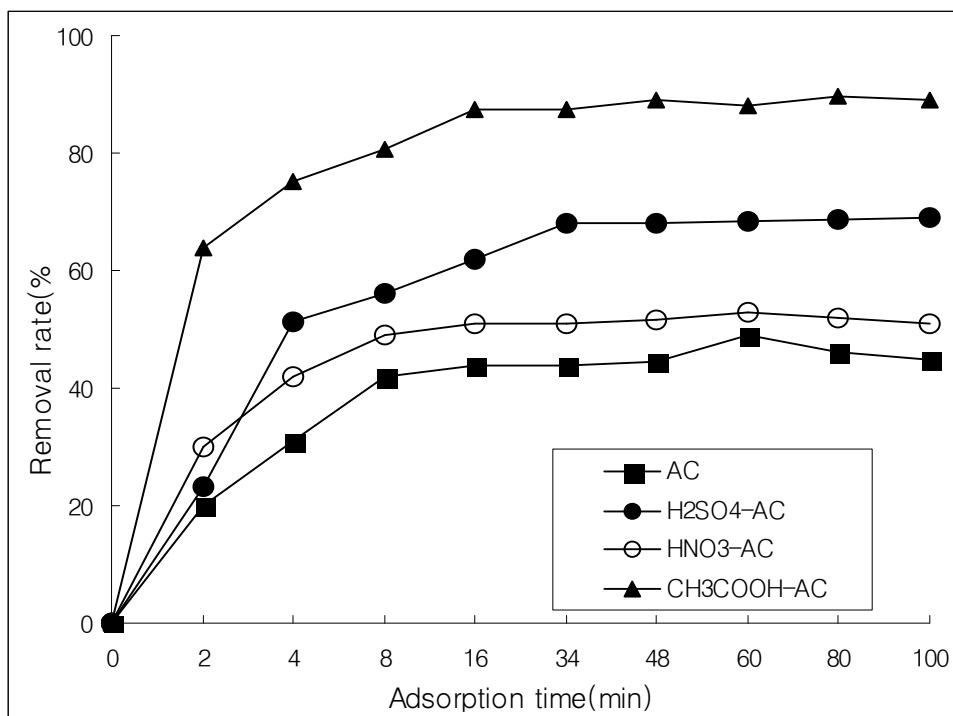


Fig. 3. Effect of adsorption time on removal for AC, AA/AC.

Table 4. Absorbent concentration of NH₃ breakthrough curves of impregnated activated carbons

Time	AC	H ₂ SO ₄ -AC	HNO ₃ -AC	CH ₃ (COOH)-AC
2	0.20	0.23	0.30	0.64
4	0.31	0.51	0.42	0.75
8	0.42	0.56	0.49	0.81
16	0.44	0.62	0.51	0.87
34	0.44	0.68	0.51	0.87
48	0.45	0.68	0.52	0.89
60	0.49	0.69	0.53	0.88
80	0.46	0.69	0.52	0.90
100	0.45	0.69	0.51	0.89

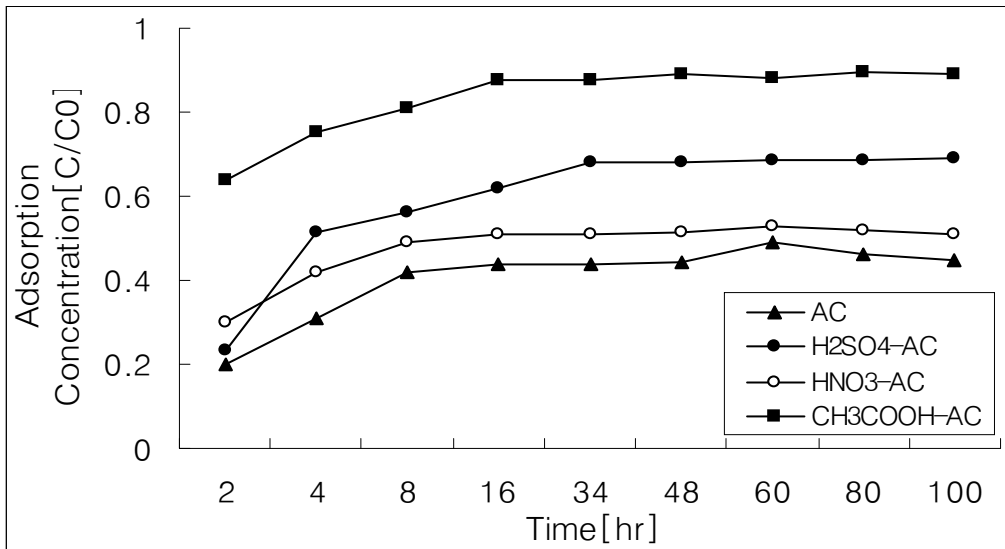


Fig. 4. NH₃ breakthrough curves of three activated carbons.

C. 등온흡착식에 의한 흡착능 평가

Freundlich 등온흡착식에 의한 흡착용량을 대입하여 산출한 침착활성탄의 등온흡착식의 상수를 이용하여 흡착능을 평가하였다.

1. 침착활성탄의 1/n값

Freundlich 등온흡착식의 상수 1/n값은 평형농도에 대한 흡착량의 의존성을 나타내는데 사용되며,^{12,25)} 일반적으로 액상흡착조작에서는 1/n값이 0.1~0.7이면 흡착되기 쉽고 흡착이 오래 지속되며, 1/n값이 2이상이면 비효과적이다.^{26,27)}

Table 6에 등온흡착식들에서 산출한 침착활성탄의 암모니아에 대한 1/n값을 나타내었다.

침착에 의한 암모니아에 대한 활성탄의 1/n값이 0.14~0.38로 일반활성탄 0.37보다 작아져 액상 흡착능이 개선되었으며, 액상 흡착조작에서 양호한 흡착범위인 0.1~0.7 범위에 속하므로 본 연구에서 제조한 침착활성탄의 수중 암모니아흡착능이 우수한 것으로 판단된다.

침착활성탄별 암모니아에 대한 1/n값은 H₂SO₄-AC는 0.14로 가장 작았으며, HNO₃-AC는 0.37로 일반활성탄의 1/n값과 차이가 없었으며 이는 NH₃제거율이 50.6~51.5%로서 낮은 것과 관련된 것이다.

Table 5. 1/n-value of heavy metals according to reaction time and species of impregnated active carbons (Freundlich Model)

Items	AC	HNO ₃	H ₂ SO ₄	CH ₃ (COOH)
1/n	0.37	0.38	0.14	0.33

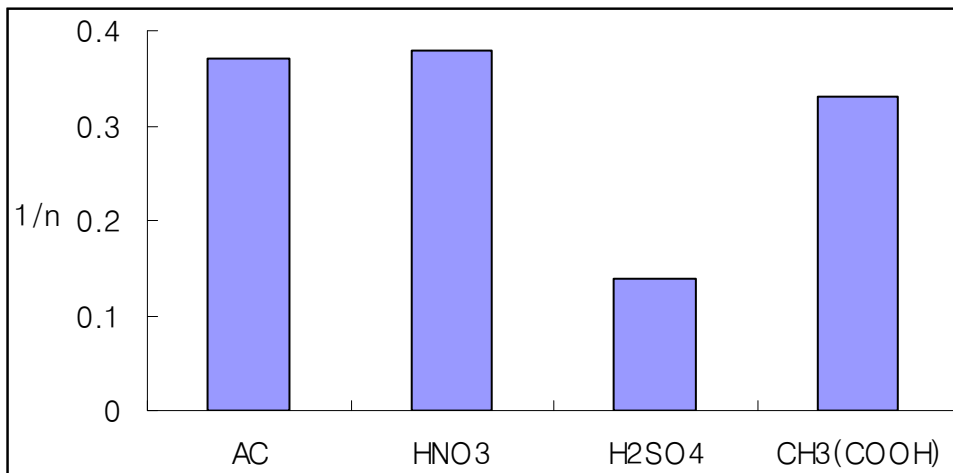


Fig. 5. 1/n-value of NH₃ according to reaction time and species of impregnated active carbons.

2. 침착활성탄의 K값

Freundlich 등온흡착식의 상수 K값은 흡착제의 흡착능을 평가하는데 사용된다.^{12,25)} 일반적으로 K값이 클수록 평형흡착량이 증가하여 흡착에 좋은 조건이 된다.

Table 7에 등온흡착식에 나타난 침착활성탄의 K값들을 나타내었다.

본 연구에서 제조한 침착활성탄의 암모니아에 대한 K값이 일반 활성탄보다 훨씬 크므로 침착에 의하여 활성탄의 흡착능이 크게 개선된 것으로 판단된다.

침착활성탄별 암모니아에 대한 K값은 35.81~105.58로서 HNO₃-AC 105.58,

H₂SO₄-AC 74.95, CH₃(COOH)-AC 35.81로 일반활성탄의 11.98보다 매우 높게 나타났다.

산침착에 의한 암모니아에 대한 K값이 298~881% 증가하여 활성탄의 흡착능이 크게 개선되었으며, HNO₃-AC 가장 높게 나타나 흡착용량과는 다른 양상을 보였다.

Table 6. K-value of heavy metals according to reaction time and species of impregnated active carbons (Freundlich Model)

Items	AC	HNO ₃	H ₂ SO ₄	CH ₃ (COOH)
K	11.98	105.58	74.95	35.81

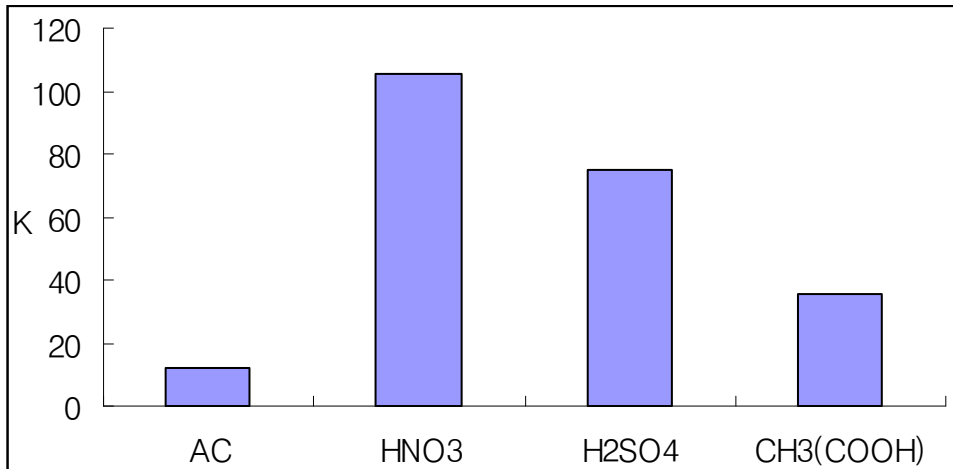


Fig. 6. K-value of NH₃ according to reaction time and species of impregnated active carbons.

V. 결론

입상활성탄을 이용하여 H_2SO_4 , $CH_3(COOH)$ 및 HNO_3 를 침착시켜 침착활성탄을 제조하였으며, 침착활성탄을 이용한 수중의 암모니아 흡착특성을 연구한 결과는 다음과 같다.

1. 활성탄별 흡착용량은 침착하지 않은 일반활성탄과 산침착활성탄의 차이는 2배 정도로 나타났다. 흡착용량은 $CH_3(COOH)$ -AC 67mg/g으로 가장 높게 나타났고, 일반활성탄은 35.87 mg/g 으로 가장 낮은 값을 보였으며, HNO_3 -AC과 H_2SO_4 -AC은 각각 54.4. 65.0mg/g 으로 나타났다.

2. 침착활성탄이 흡착평형에 도달하는 시간은 8~34분에 흡착평형에 도달하였다. 흡착평형에 도달한 시간은 일반활성탄은 8분, HNO_3 -AC 8분, $CH_3(COOH)$ -AC 16분 및 H_2SO_4 -AC 30분의 순으로 나타났다.

$CH_3(COOH)$ -AC과 H_2SO_4 -AC가 일반 활성탄보다 늦게 흡착평형에 도달하였다.

3. 침착활성탄별 Freundlich 흡착식에 대한 $1/n$ 값은 H_2SO_4 -AC는 0.14로 가장 작았으며, HNO_3 가 는 0.37로 일반활성탄의 $1/n$ 값과 차이가 없었다.

$1/n$ 값이 0.14~0.38로 일반활성탄 0.37보다 작아져 액상 흡착능이 개선되었으며, 액상 흡착조작에서 양호한 흡착범위인 0.1~0.7 범위에 속하므로 산침착활성탄의 수중 암모니아흡착능이 우수한 것으로 판단된다.

4. 침착활성탄별 암모니아에 대한 K값은 35.81~105.58로서 HNO_3 -AC 105.58, H_2SO_4 -AC 74.95, $CH_3(COOH)$ -AC 35.81로 일반활성탄의 11.98보다 매우 높게 나타났다. 침착에 의해 K값이 298~881% 증가하여 활성탄의 흡착능이 크게 개선되었다.

참 고 문 헌

- 1) I. K. Wilmaniski and A. N. Bremen, *Water Res.*, 4, 773 (1990).
- 2) R. N. Clark, C. A. Frank, and B. W. Lykins., *J. AAWA.*, 22, 1126 (1998)
- 3) S. J. Gregg and K. S. W. Sing, "Adsorption, Surface area and porosity" Academic press, New York, (1982)
- 4) S. J. Park and W. Y. Jung, *J. Colloid Interface Sci*, 243, 316 (2001)
- 5) R. C. Bansal. J. B. Donnet, and F. Storckli, "Active carbon", Marcel Dekker, New York, (1988)
- 6) 조기철, "Na₂CO₃ 침착활성탄을 이용한 H₂S 제거에 관한 연구" 부산대학교 대학원 석사학위논문, pp. 1~19, 1999.
- 7) R. L. Burwell Jr., *Adv. Catal.*, 26, 1977.
- 8) Organer. Y., and Temur. C., "Adsorption dynamics of Fe(II) from aqueous solution onto activated carbon" , *Journal of Colloid Interface Science*, 205, pp. 241-244, 1998.
- 9) 이성우, 이현동, 한명호, 곽동희, 김충환 "고도상수처리" , 동화기술, p 231, 2004.
- 10) K. H. Lee, *J. of the Korean Society for Environmental Analysis*, 6, 179 (2003)
- 11) 심재운, "핏치계 활성탄섬유를 이용한 다성분(크롬, 구리, 니켈)의 흡착 성분" 충남대학교 대학원 박사학위논문, pp. 1~3, 64~69, 129~130, 2001.
- 12) (주)카엘, "폐침착활성탄 재활용 장치 개발" 과학기술부, pp. 14, 1999.
- 13) 오승배, "인산(H₃PO₄) 침착활성탄에 의한 암모니아가스 흡착효과" , 충남대학교 대학원 석사학위논문, pp. 1~3, 1996.
- 14) 한국화학연구소, "침착활성탄소의 제조와 활용에 관한 연구(II)" , 과학기술처, 1988.
- 15) 한국화학연구소, "기술도입 불가능 핵심공정 기술개발; 기능성 탄소계 흡착제 개발(I)" 과학기술처, 1996.
- 16) A. Ahmadpour and D. D. Do, "The preparation of active carbons from coal

- by chemical and physical activation” , Carbon, 33(4), 1996.
- 17) (주)카엘, “소각로 배출 유해가스(다이옥신, SO_x, NO_x, 악취가스)제거용 침착활성탄 개발” 과학기술부, pp. 45, 2000.
 - 18) 김성현, 유기풍, 민병무, 손현식, “염화제1구리를 함침 시킨 활성탄 흡착제의 CO 및 CO₂ 흡착평형” , 한국화학공학회지, 31(6), pp. 693~700, 1993.
 - 19) 최원경, 신동호, 이용택, “산 침착활성탄과 동적막 공정을 이용한 수중 암모니아 제거”, J. Korean Ind. Eng. Chem., Vol. 17, No.3, pp.310~316 (2006)
 - 20)약품정성분석화학, 약품정성분석화학분회, 보진제, pp 198~209, 1980.
 - 21) 최원경 · 신동호 · 이용택, “산 침착활성탄과 동적막 공정을 이용한 수중 암모니아 제거”, J. KoreanInd, Eng. Chem., Vol. 17, No. 3, pp. 310-3116, 2006
 - 22) 옥삼복, 정용준, 정승원, 강운석, "입상활성탄에 의한 Cu, Zn, Cd의 흡착 특성" 한국환경과학회지 11권(4호) pp. 333~228, 2002.
 - 23) 전귀열, “입상활성탄에 의한 Cr(VI), As(V), Cu(II)의 흡착 및 탈착특성에 관한 연구” , 한양대학교 석사학위논문, pp. 9~28, 1991.
 - 24) 장의덕, 김호성, 원미숙, 윤장희, 박경원, 백우현, “국내산 황토를 이용한 수용액 중의 Pd(II), Cu(II), Cr(II) 및 Zn(II)이온의 흡착 특성” 한국환경과학회지 8(4), pp. 497~502, 1999.
 - 25) 박함용, 신정훈, 김정우, 이창하, 김우식, “입상활성탄과 활성탄소섭유에 의한 수용액상에서의 Cr(II), Pb(II), Ni(II)의 흡착특성” 한국공업화학회지 8(4), pp. 198~204, 1999.
 - 27) 전영신, “망간단괴와 그 침출잔사의 폐수 중 카드뮴 이온 흡착 거동” 이화여자 대학교 대학원 석사학위논문, pp. 10~13, 1998.

저작물 이용 허락서

학 과	환경공학과	학 번	20067208	과 정	석사
성 명	한글 : 정우술 한문 : 鄭雨戌 영문 : Woo-Sul, Jeong				
주 소	광주광역시 광산구 월곡동				
연락처	E-MAIL : wsjung2717@hanmail.net				
논문제 목	한글 : 침착활성탄을 이용한 수중의 암모니아제거에 관한 연구				
	영문 : A Study on the Removal of Ammonia in the Waste water by Impregnated Active Carbon				

본인이 저작한 위의 저작물에 대하여 다음과 같은 조건아래 조선대학교가 저작물을 이용할 수 있도록 허락하고 동의합니다.

- 다 음 -

1. 저작물의 DB구축 및 인터넷을 포함한 정보통신망에의 공개를 위한 저작물의 복제, 기억장치에의 저장, 전송 등을 허락함
2. 위의 목적을 위하여 필요한 범위 내에서의 편집·형식상의 변경을 허락함. 다만, 저작물의 내용변경은 금지함.
3. 배포·전송된 저작물의 영리적 목적을 위한 복제, 저장, 전송 등은 금지함.
4. 저작물에 대한 이용기간은 5년으로 하고, 기간종료 3개월 이내에 별도의 의사 표시가 없을 경우에는 저작물의 이용기간을 계속 연장함.
5. 해당 저작물의 저작권을 타인에게 양도하거나 또는 출판을 허락을 하였을 경우에는 1개월 이내에 대학에 이를 통보함.
6. 조선대학교는 저작물의 이용허락 이후 해당 저작물로 인하여 발생하는 타인에 의한 권리 침해에 대하여 일체의 법적 책임을 지지 않음
7. 소속대학의 협정기관에 저작물의 제공 및 인터넷 등 정보통신망을 이용한 저작물의 전송·출력을 허락함.

동의여부 : 동의(●) 반대()

2008년 2월 일

저작자: 정 우 술

(서명 또는 인)

조선대학교 총장 귀하