

PCB 제조공정에서 발생하는 VOC를 처리하기 위한 흡착제의 흡착특성

Adsorption Characteristics of ACF for the Removal of VOCs in the PCB Manufacturing Process

신 창 섭 · 김 기 환 · 원 정 일¹⁾

충북대학교 안전공학과, ¹⁾충북과학대학 환경공업과

(2000년 8월 28일 접수, 2001년 1월 15일 채택)

Changsub Shin, Ki-Hwan Kim and Jung-il Won¹⁾

Department of Safety Engineering, Chungbuk National University,

¹⁾Department of Environmental Engineering, Chungbuk Scientific College

(Received 28 August 2000; accepted 15 January 2001)

Abstract

In the manufacturing process of PCB, three kinds of VOCs such as aceton, methanol, and 2-methoxyethanol are being used. In this study, adsorption characteristics of activated carbon fibers (ACFs) and active carbon were examined to remove these VOCs.

The experimental results showed that ACF has better adsorption and regeneration efficiency than activated carbon. Phenolic-resin based ACF showed the highest adsorption capacity and the capacity was not decreased after repeated regeneration by steam. On the adsorption and desorption experiments for ternary components, preferential adsorption with roll-over phenomena was appeared. 2-Methoxyethanol was strong adsorbate and it displaced adsorbed methanol and aceton.

Key words : VOC, Activated Carbon Fiber, PCB, adsorption

1. 서 론

휘발성 유기화합물(volatile organic compound : VOC)이란 탄화수소류와 할로겐화 탄화수소, 질소나 황합유 탄화수소 등 상온·상압에서 기체상태로 존재하는 모든 유기성 물질을 통칭하는 의미로 사용되고 있다(WHO, 1989). 이들 물질들은 강한 자외선과 반응하면 오존과 같은 산화성 2차 오염물질을 생성하게 되며, 또한 VOC 오염현상은 산업근로현장

에서의 직업병시비, 중독문제, 인체유해성 등에 대한 논란(Tancrede et al., 1987)과 같은 사회적 문제를 야기하고 있다.

이러한 VOC는 대부분의 화학공장 및 제약공장 그리고 용매 및 세정제를 사용하는 일반 산업체에서 광범위하게 배출되고 있으나 이 중에서도 비교적 많은 양의 휘발성 유기 물질을 배출하는 공정은 전조공정, 도장 및 플라스틱 관련 공정, 유기화합물 제조 공정 등이다.

현재 국내에서는 이들 유기물질 중에서 벤젠, 폐

늘, 포름알데히드 등 몇몇 특정 물질 외에는 모두 탄화수소로 통칭하여 환경 기준치를 설정하여 놓았을 뿐이다. 최근에 들어 휘발성 유기물질에 대한 관심이 증대되고 있으나, 실제로 현장에서의 이들 VOC의 처리는 매우 열악한 상태에 있다고 생각할 수 있다. 국내 고정배출원에 대한 VOC 관리 현황을 보면 1995년 12월 개정된 대기환경보전법에 'VOC의 규제' 규정을 신설하여, 1999년 1월 1일부터 주요 배출시설별로 단계적으로 VOC에 대한 관리 및 규제를 강화하고 있는 실정이다. 따라서 보다 효과적이고 경제적인 휘발성 유기물질 처리를 위한 기술개발이 매우 시급한 실정이다.

D전자에서는 PCB원판을 제조하고 있으며, 여기서 aceton과 methanol, 2-methoxyethanol을 사용하고 있다. 이 공정은 유리섬유에 에폭시수지를 입히는 공정으로 혼합용제속에 유리섬유를 담근 다음 전조 공정에서 이들 휘발성분을 날려보내며, 이 과정에서 발생되는 휘발성분을 배기장치로 포집한 후 3기의 소각로를 사용하여 연소시켜 처리하고 있다. 이에 따라 본 공정에서는 이들 VOC 구입에 막대한 자금을 지출하고 있고, 또한 VOC로 오염된 공기의 소각을 위하여 경유 구입비로도 많은 자금을 지출하고 있다. 소각시 발생되는 열량은 60% 정도 회수하여 공정에 사용하고 있으나 열손실이 많이 발생하고 있는 실정이며, 소각시 많은 양의 CO₂ 등 배출가

스가 발생되어 대기를 오염시키고 있다. 따라서 국 소배기장치로 배출되는 배기중의 VOC를 회수하여 재생 사용할 수 있을 경우 많은 VOC 구입비를 절약할 수 있을 것이며, 환경 보전과 자원 보호에도 큰 도움이 될 것이다.

VOC의 흡착제거에 대한 연구로 김종화(1998)는 MEK, Toluene, n-Hexane의 흡·탈착 특성에 대하여 셀룰로오즈계 활성탄소섬유(activated carbon fiber: ACF)를 이용하여 제거한 결과를 발표하였으며, 김한수 등(1999)은 폐놀제의 활성탄소섬유를 흡착제로 사용하여 방향족계통의 VOCs 중 벤젠, 톨루엔, 크실렌에 대한 흡착온도와 흡착가스의 유속 및 흡착질의 농도에 따른 흡착 및 파괴특성을 고찰하였다.

본 연구에서는 이러한 요구에 따라 PCB 원판 제조공정의 배기중 VOC를 제거하고 이를 회수하여 사용할 수 있도록, 효율이 높고, 재생·반복시에도 흡착성능을 유지하는 흡착제에 관한 연구를 수행하였다. 흡착제로는 지금까지 많이 사용되어온 활성탄과 함께 활성탄소섬유를 사용하였다.

2. 실험장치 및 방법

2. 1 실험장치

ACF 및 활성탄의 흡착 및 재생특성(Eiden and

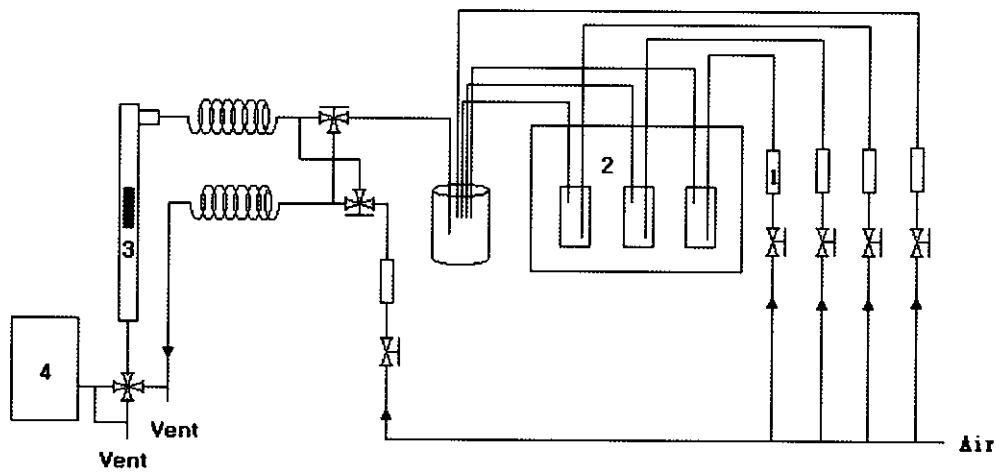
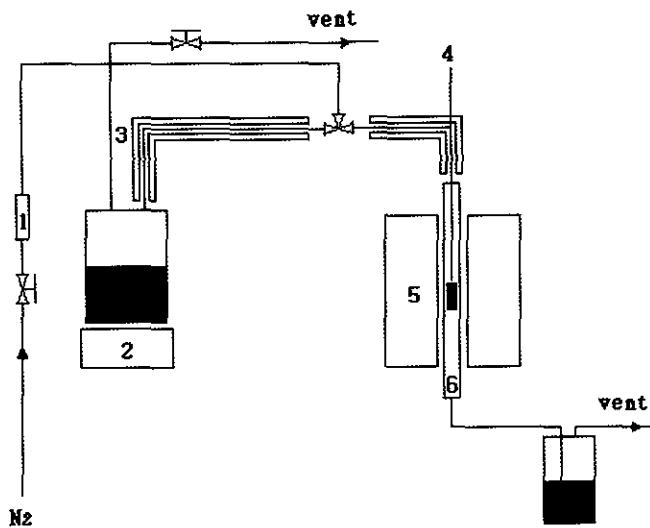


Fig. 1. Schematic diagram of adsorption experimental apparatus.



1. Flowmeter 2. Heater 4. Thermocouple 3. Heating ribbon 5. Furnace 6. Regenerator

Fig. 2. Schematic diagram of regeneration experimental apparatus.

Schlunder, 1992; Klobucar and Pilat, 1992; Friday and Levan, 1982)을 실험하기 위하여 그림 1, 2와 같은 실험장치를 사용하였다.

그림 1은 흡착실험장치로 본 연구의 흡착 대상물질인 aceton (Nitta *et al.*, 1991), methanol, 2-methoxy-ethanol의 농도를 30°C의 항온조 속에 임핀저를 설치하여 통과하는 공기량을 변화시켜 조절하였다. 사용된 흡착관의 내경은 6 mm, 흡착관에 충전되는 ACF와 활성탄의 양은 50 mg으로 유리섬유를 사용하여 고정시켰다.

ACF 및 활성탄의 탈착특성을 실험하기 위한 실험장치는 그림 2와 같다. 재생은 수증기를 이용하였으며, 건조를 위하여 질소를 흘려보냈다. 그리고, 본 연구에서 사용한 ACF는 Cellulose계 (ACF-CEL), Polyacrylonitrile계 (ACF-PAN), Phenolic-resin계 (ACF-PHE)로서 비표면적이 1,500 m²/g 부근의 것을 이용하였으며, 활성탄은 야자각으로 만들어진 비표면적이 1,200 m²/g인 것을 사용하였다.

2. 2 실험방법

흡착실험은 신창섭 등(2000)의 실험방법과 같은 방법으로 ACF와 활성탄은 105°C의 건조기에서 수분을 제거하기 위하여 24시간 이상 건조시킨 다음

사용하였으며, 흡착실험시 각 물질의 농도는 3,000 ppm을 기준으로 하였고, 흡착관을 통과하는 유량은 100 ml/min으로 하여 상온에서 실험하였다.

흡착실험시 aceton, methanol, 2-methoxyethanol의 농도는 항온조 속에 임핀저를 설치하고, 임핀저를 통과하는 공기량을 변화시켜 조절하였으며, 우회관을 통하여 농도가 일정해진 후 흡착관을 통과하도록 하였다. 흡착관을 통과한 혼합가스는 주입밸브를 사용하여 분석기에 주입하였으며, 이때 VOC의 분석은 GC (HP 5890A: FID)로 측정하였다. 실험조건은 다음의 표 1과 같으며, 흡착량은 시간변화에 따라 흡착된 부분의 면적 계산을 통하여 구하였다.

재생은 흡착관을 가열기 중앙부에 위치시킨 후 150°C의 수증기를 흘려주었으며, 다음으로 흡착탑의 수분이 충분히 제거되도록 질소를 통과시켰다.

Table 1. Adsorption experimental parameter.

Parameter	Application
Adsorbent	Activated carbon fiber (ACF), AC
Adsorbates	aceton, methanol, 2-methoxyethanol
Absorption temperature	room temperature (25°C)
Concentration of VOCs	3,000 ppm
Flow rate	100 ml/min

3. 결과 및 고찰

3.1 ACF와 활성탄의 흡착특성 및 성능 비교

ACF는 그 전구물질에 따라 cellulose계, PAN계, phenol계 등으로 나눌 수 있으며, 비표면적, 세공적 경등이 다르기 때문에 각각의 흡착특성이 VOC를

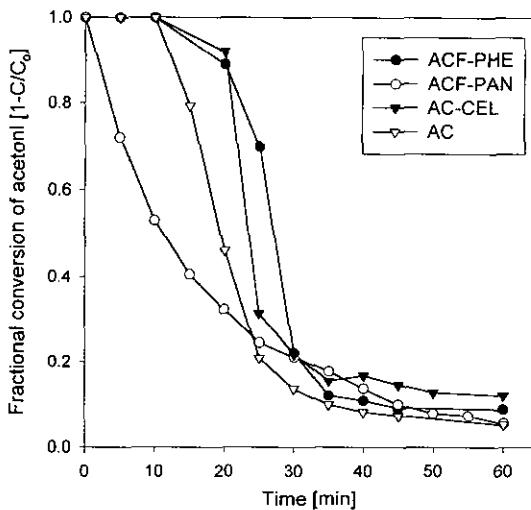


Fig. 3. Adsorption characteristics of aceton on ACFs and AC.

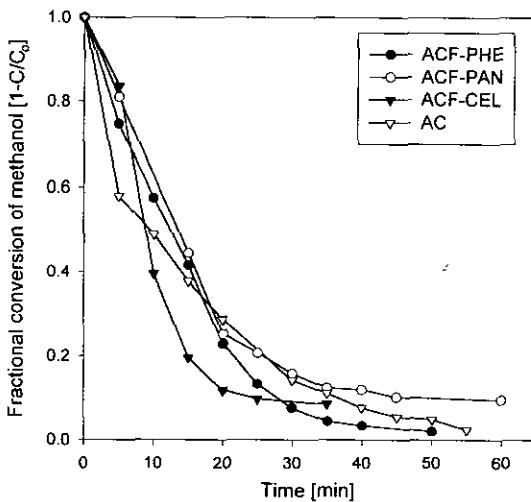


Fig. 4. Adsorption characteristics of methanol on ACFs and AC.

질에 따라 다르게 나타난다.

ACF와 활성탄 각각의 VOC에 대한 흡착특성 및 성능을 비교하기 위하여, 본 연구의 대상물질인 aceton, methanol, 2-methoxyethanol에 대한 제거효율 실험결과를 그림 3, 4, 5에 나타내었다. Aceton의 경우, 그림 3과 같이 ACF-PHE와 ACF-CEL은 활성탄에 비하여 제거효율이 우수하였으나, ACF-PAN은 활성탄보다 낮았다. Methanol의 경우는 그림 4와 같으며, aceton과는 달리 ACF-PAN의 제거효율이 가장 우수하였고, ACF-PHE, AC, AC-CEL 순으로 제거효율을 나타내었다. 2-methoxyethanol은 그림 5와 같이 ACF-PHE와 ACF-CEL가 제거효율이 우수하였고, 특히 ACF-CEL가 매우 효율적이었으며, 활성탄과 비교하여 제거효율의 차이가 크게 나타났다. 또한 ACF-PHE와 ACF-CEL의 파과곡선이 활성탄의 파과곡선보다 기울기가 가파르게 나타났다. 이는 활성탄에는 mesopore와 macropore가 존재하여 세공에서의 확산이동이 흡착시간을 길게 하는 반면에 ACF는 표면세공이 대부분 20Å 이하의 미세공으로 이루어져 있고, 표면에 밀집되어 있는 세공특성에 의하여 세공에서의 확산저항이 없기 때문이다.

전체적으로 aceton, methanol, 2-methoxyethanol 이들 세 물질들을 비교하면 methanol은 분자량이 32.04이나 aceton은 58.08 그리고 2-methoxyethanol은

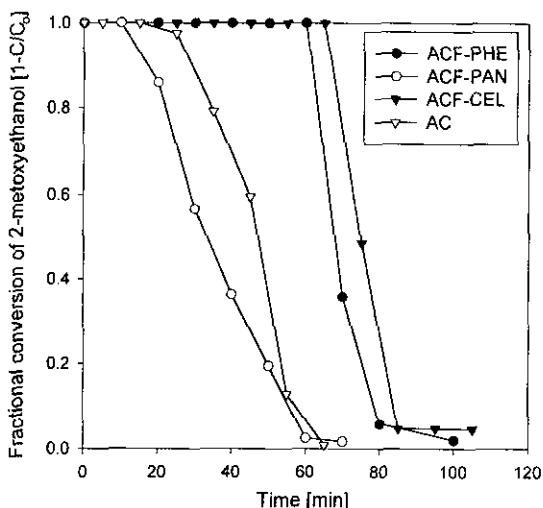


Fig. 5. Adsorption characteristics of 2-methoxyethanol on ACFs and AC.

76.10으로, methanol의 경우는 세공학산의 저항에 따른 ACF와 활성탄의 흡착특성 차이가 적게 나타나고 있으나, 2-methoxyethanol의 경우는 분자량이 크며, 분자구조가 복잡하여 활성탄의 경우 내부 확산저항이 크게 나타나 ACF와 큰 차이를 나타내고 있는 것으로 판단된다.

ACF와 활성탄에 의한 VOC의 흡착량을 비교하면 그림 6에서와 같이 aceton은 ACF-PHE, ACF-CEL, 활성탄, ACF-PAN 순으로 흡착용량이 우수하였는데 각각 g당 451 mg, 344 mg, 344 mg, 259 mg으로 ACF-PHE가 활성탄에 비해 약 1.31배의 흡착성능을 보였다. Methanol에 있어서는 ACF-PAN가 ACF g당 132 mg으로 흡착용량이 가장 좋은 것으로 나타났으며, ACF-PHE, 활성탄, ACF-CEL 순으로 나타났으나, 흡착용량이 차이가 그리 크지 않음을 알 수 있다. 2-methoxyethanol은 흡착용량이 ACF g당 ACF-CEL가 1,428 mg, ACF-PHE가 1,335 mg으로 활성탄의 954 mg에 비하여 각각 1.5배, 1.4배로 흡착용량이 우수하게 나타났다.

이러한 결과는 흡착제와 흡착 물질간의 상호작용, 그리고 흡착물질의 물리적 성질에 기인한 것으로 VOC를 제거할 경우 ACF의 종류에 따라 흡착성능이 다르게 나타나고 있으며, 이행자 등(1993)에 의하면 흡착량은 흡착제의 종류, 흡착질의 분자량, 관능기의 종류 및 위치에 따라 크게 변화됨을 제시하고 있다. 본 연구에서는 aceton과 methanol, 2-

methoxyethanol에서 전체적으로 가장 높은 성능을 보였던 phenol계 ACF를 이용하여 흡착과 함께 재생실험을 실시하였다.

3.2 ACF와 활성탄의 재생특성 및 성능 비교

유기용제 회수장치에 사용되는 흡착제를 선정하고 개발하기 위하여는 재생특성과 재생반복의 영향을 측정하여야 한다. 본 연구에서는 수증기 재생(Thomas and Schweiger, 1996; Thomas *et al.*, 1993)방법을 이용하여 ACF와 활성탄의 재생에 따른 성능변화를 측정하였다.

수증기는 용매회수를 위한 효과적인 재생물질로 많은 에너지를 가지고 있어 흡착질이 흡착된 흡착제의 온도를 빨리 올려 재생시킨다. 더욱이 물은 흡착제에 흡착된 흡착질과 경쟁흡착을 하게되어 재생을 더욱 빠르게 한다.

Aceton과 methanol, 2-methoxyethanol에 대하여 활성탄과 단일성분 중 일정하게 높은 흡착량을 나타내었던 phenol계 ACF와 활성탄의 수증기 재생전·후의 흡착성능을 그림 7, 8, 9에 나타내었다. 재생조건은 150°C의 수증기로 25분 동안 재생시킨 후 질소로 건조과정을 거쳐 사용하였다.

그림에서 보는 바와 같이 활성탄은 aceton과 methanol, 2-methoxyethanol 모두에 있어 재생시 성능의 저하가 나타남을 알 수 있었으나, ACF의 경우에 있

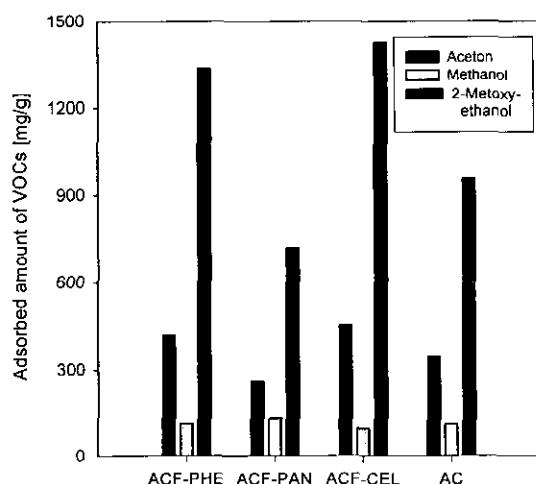


Fig. 6. Adsorbed amount of VOCs on ACFs and AC.

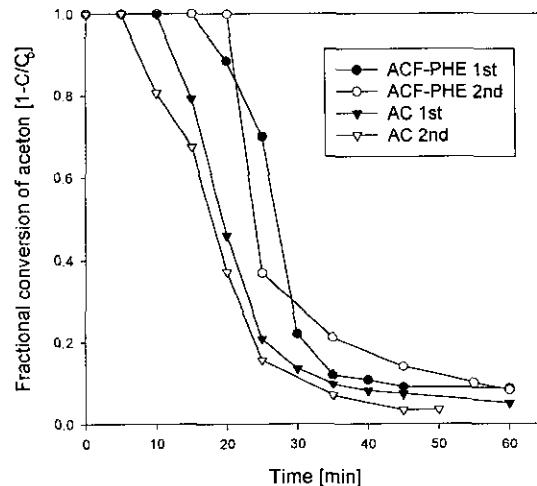


Fig. 7. Effect of regeneration on the adsorption characteristics of aceton.

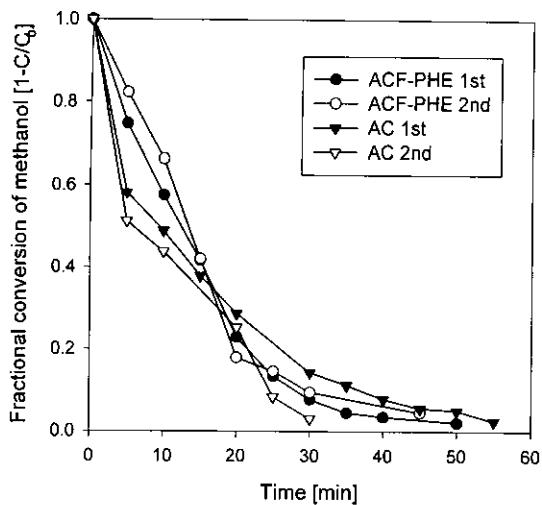


Fig. 8. Effect of regeneration on the adsorption characteristics of methanol.

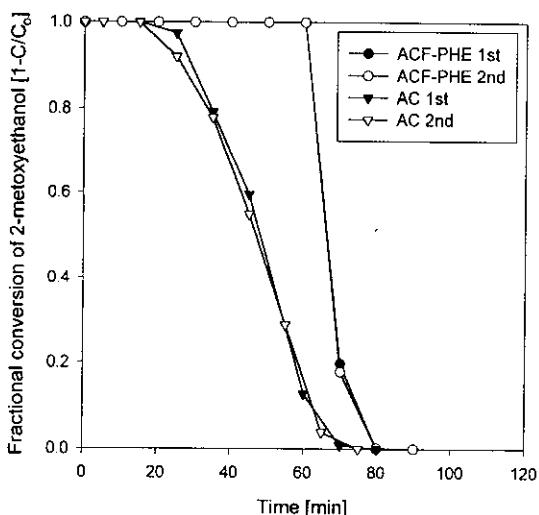


Fig. 9. Effect of regeneration on the adsorption characteristics of 2-methoxyethanol.

에서는 성능의 저하가 거의 없는 것을 알 수 있다. 활성탄의 경우는 탈착이 완전히 일어나지 않았으나, ACF의 경우는 흡착질이 거의 다 탈착되었는데, 이는 미세공만 존재하는 ACF에서는 스템이 세공에 흡착된 흡착질과 치환이 잘되고 흡착질이 쉽게 세공으로부터 탈착되어 나올 수 있기 때문으로 생각된다. 즉, ACF는 표면에 미세공들이 밀집되어 있어

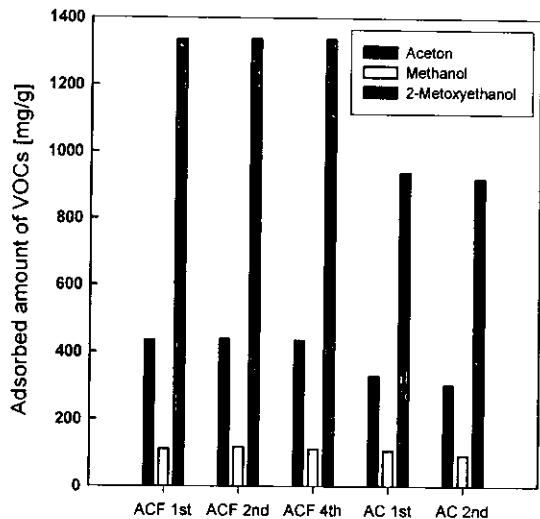


Fig. 10. Total adsorbed amount of VOCs on the adsorbents after regeneration.

Table 2. Total adsorbed amount of VOCs on ACF-PHE after repeated regeneration. (mg/g)

Material Run	Aceton	Methanol	2-Methoxyethanol
First run	434	111	1335
Second run	437	117	1337
Third run	435	113	1331
Forth run	434	111	1336

확산저항 없이 재생이 완전히 이루어지기 때문에 ACF에 활성탄이 비하여 표면에 여러 가지 작용기를 많이 가지고 있어 물리흡착 뿐만 아니라 비가역적인 화학흡착도 일어나기 때문인 것으로 판단된다.

그림 10은 ACF와 활성탄의 재생 후 흡착시의 g 당 흡착량을 나타내고 있다. 처음의 흡착량을 100%로 했을 경우 활성탄은 aceton에 있어서 재생 후의 흡착량이 91.8%로 감소하였고, methanol은 86.7%로 큰 감소를 보였으며, 2-methoxyethanol의 경우는 흡착량이 96.3%로 감소하였다. 그러나, ACF의 경우는 표 2에 나타낸 바와 같이 처음 재생 후 흡착에서 aceton, methanol, 2-methoxyethanol 모두 100%로 나타났으며, 4회 흡착시까지 aceton, methanol, 2-methoxyethanol 모두 수증기 재생을 통하여 재생효율 100%를 유지하였다. 이로써, ACF는 여러번 재생하

여도 재생효율의 변화가 없음을 알 수 있었으며, 활성탄에 비하여 흡착 뿐만 아니라 재생 능력면에서도 우수한 특성을 지니고 있어 이를 VOC의 제거에 적합하다는 것을 알 수 있다.

3. 3 3성분계의 흡착 및 재생특성

VOC 각 성분에 대하여 가장 높은 흡착과 재생효율을 보였던 phenol계 ACF를 이용하여 acetone과 methanol, 2-methoxyethanol 3성분계의 흡착실험을 실시하였다. 실험시 대상물질의 농도는 PCB 원판 제조시 acetone, methanol, 2-methoxyethanol의 혼합비율이 3:2:4인 점을 감안하여 이를 기준으로 하였다.

그림 11은 acetone/methanol/2-methoxyethanol 3성분계 흡착실험으로 각각의 주입농도는 640 ppm, 446 ppm, 808 ppm이었다. 초기 methanol의 파과가 먼저 일어나 배출농도가 주입농도 이상으로 상승하였다가 acetone의 파과가 시작되면서 다시 내려가 주입농도 수준을 유지하였으며, acetone도 파과 후 2-methoxyethanol이 파과되기 전 까지는 주입농도 이상으로 상승하였다가 2-methoxyethanol이 파과가 시작되면서 주입농도 수준을 유지하였다.

이와같이 한 성분이 다른 성분에 비해 선택적으로 흡착이 되는 경우는 평형흡착의 차이와 속도론적인 차이로 설명할 수 있다(Huang and Fair, 1982). 본 실험의 결과는 평형흡착의 차이로 설명될 수 있으며 선택적 흡착이 일어나는 경우, 강하게 흡착되는 흡착질이 먼저 흡착되어 있던 약하게 흡착되는 흡착질을 치환하여 파과곡선에서 주입농도 이상의 배출농도 상승이 일어나게 되며, 이렇게 배출농도가 주입조건을 능가하여 고원현상을 만드는 굴림(roll-over)현상을 그림에서 볼 수 있다. 흡착친화도가 크고 강하게 흡착되는 acetone이 약하게 흡착되는 methanol을 치환하고, 2-methoxyethanol이 다시 acetone을 치환하여 methanol과 acetone의 두 곳에 고원현상이 생겼다. 따라서, 흡착친화도는 2-methoxyethanol, acetone, methanol 순서라는 것을 알 수 있다.

흡착제가 포화되었을 때의 흡착량은 2-methoxyethanol은 ACF g당 1,337 mg이었으나, methanol과 acetone의 경우는 흡착친화도가 낮아 흡착친화도가 높은 2-methoxyethanol에 의하여 모두 치환되어 거의 흡착이 이루어지지 않았다. ACF-PHE 시료의 단일성분 흡착량과 비교하여 볼 때, methanol은 흡착

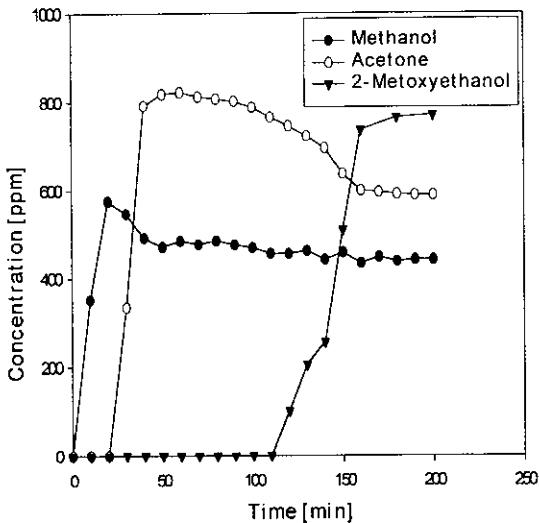


Fig. 11. Adsorption characteristics of methanol/aceton/2-methoxyethanol mixture on ACF.

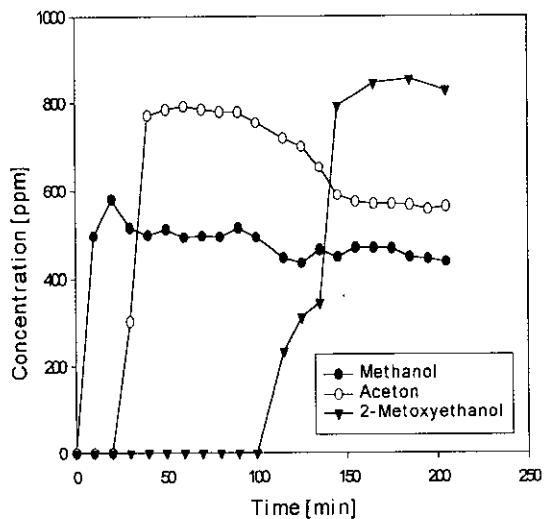


Fig. 12. Adsorption characteristics of methanol/aceton/2-methoxyethanol mixture on ACF after regeneration.

량이 없었고, acetone은 단일성분에 비하여 2.7% 흡착량을 나타내었으나, 2-methoxyethanol의 경우는 100%를 흡착하였다. 따라서 흡착탑의 설계시 흡착시간은 이러한 3성분계의 흡착특성자료를 기준으로 하여 설정하여야 할 것이다.

그림 12는 3성분계 실험 후 150°C에서 수증기로 1시간 재생한 다음 3성분계의 흡착특성을 나타낸 것이다. 이때 aceton/methanol/2-methoxyethanol 각각의 농도는 627 ppm, 472 ppm, 879 ppm이었으며, 흡착 특성은 처음실험과 같은 결과를 나타내었다. 이때의 흡착량은 aceton, 2-methoxyethanol 각각 ACF g당 12 mg, 1,328 mg으로 나타났으며, methanol은 흡착이 이루어지지 않았다. 이로써 재생 후에 있어서도 재생 전과 같은 흡착현상이 나타남을 알 수 있다.

4. 결 론

PCB원판 제조시 사용하고 있는 aceton, methanol, 2-methoxyethanol 세가지 VOC를 제거하기 위하여 ACF와 활성탄을 사용하여 흡착, 재생 실험을 실시한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

배기 중 aceton, methanol, 2-methoxyethanol 3성분계 VOC를 제거하기 위하여는 활성탄을 흡착제로 사용하는 것보다 ACF를 사용하는 것이 효과적이며, ACF 중 전구물질이 phenol계인 경우 가장 높은 흡착효율을 나타내었다.

ACF-PHE의 aceton/methanol/2-methoxyethanol 3성분계에 대한 흡착실험에서 methanol이 처음 파과가 일어나고, 이어서 aceton, 2-methoxyethanol이 파과가 일어났으며 평형흡착의 차이로 인하여 methanol과 aceton에 고원현상이 순차적으로 일어났다.

그리고 이들 VOC의 ACF-PHE에 대한 단일성분 흡착량은 각각 ACF g당 451 mg, 114 mg, 1,335 mg이었으나, 3성분이 혼합된 경우 흡착량은 흡착친화도가 가장 낮은 methanol은 흡착이 이루어지지 않았고, aceton은 12 mg, 2-methoxyethanol은 1,337 mg으로 단일성분에 비하여 aceton은 약 2.7%이었으나, 흡착 친화도가 큰 2-methoxyethanol의 경우는 100%이었다.

ACF와 활성탄의 재생실험 결과, 활성탄은 재생 후 흡착효율이 떨어졌으나, ACF는 재생 후에도 성능의 차이를 보이지 않아, aceton/methanol/2-methoxyethanol 제거공정에 ACF를 사용하는 것이 효율적임을 알 수 있다.

감사의 글

본 연구는 연강재단의 지원에 의한 연구결과이

며, 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

- 김종화(1998) 활성탄소섬유 충전층에서 휘발성 유기물질의 흡착 및 탈착 특성, 석사학위논문, 연세대학교 26-28.
- 김한수, 박영성, 김종원(1999) 활성탄소섬유를 이용한 휘발성유기화합물(VOCs-BTX)의 흡착특성, 한국 대기환경학회지, 15(6), 805-812.
- 신창섭, 김기환, 강영구(2000) 활성탄소섬유가 충전된 유기ガス用 방독마스크 정화통의 흡착특성, 한국 산업안전학회지, 15(2), 84-91.
- 이행자, 최광재, 정영언, 손진언(1993) 입상활성탄에 의한 BTX 및 할로겐화일칼의 기상흡착특성, 동아대학교 대학원 논문집, 18, 425-444.
- Eiden, U. and E.U. Schlunder(1992) Inert Gas Desorption Single Organic Vapours from Activated Carbon, Chemical Engineering and Processing, 31, 63-75.
- Friday, D.K. and D.D. Levan(1982) Solute Condensation in Adsorption Beds During Thermal Regeneration, J. AIChE, 28(1), 86-91.
- Huang, C.C. and J.R. Fair(1982) Study of Adsorption and Desorption of Multiple Adsorbates in a Fixed Bed, J. AIChE, 34(11), 1861-1877.
- Klobucar, J.M. and M.J. Pilat(1992) Continuous flow thermal desorption of VOC's from Activated Carbon, Environmental Progress, 11(1), 11-17.
- Nitta, T., T. Suzuki, and T. Katayama(1991) Gas-Phase Adsorption Equilibria for Aceton, Diethyl Ether, Methanol, and Water on Activated Carbon Fiber, J. Chem. Eng. Japan, 24(2), 160-165.
- Tancrede, M., R. Wilson, L. Zeise, and E.A. Crouch(1987) The Carcinogenic Risk of Some Organic Vapors Indoor: A Theoretical Study, Atmospheric Environment, 21, 2187-2205.
- Thomas, A., J. Schweiger, and M. Douglas LeVan(1993) Steam-Regeneration of Solvent Adsorbers, Ind. Eng. Chem. Res., 32, 2418-2429.
- Thomas A. and J. Schweiger(1996) A Design Method for Adsorption Bed Capacity: team- Regenerated Adsorbers, Ind. Eng. Chem. Res., 35, 1929-1934.
- WHO(1989) Indoor Air Quality: Organic Pollutants, Euro Reports and Studies, No. 111.