

흡착제 세공 특성이 담배연기성분 제거에 미치는 영향

이영택, 김영호, 신창호, 임광수

한국인삼연초연구소 화학부

Effect of Adsorbent Pore Characteristics on the Removal Efficiency of Smoke Components.

Y. T. Lee, Y. H. Kim, C. H. Shin and K. S. Rhim

Division of chemical analysis,

Korea Ginseng & Tobacco Research Institute.

ABSTRACT

The adsorption efficiency of some adsorbents for the organic solvents and gas phase of smoke was investigated.

1. Specific surface area of activated carbon increased to 1900 m²/g with increased activation time.
2. Adsorption efficiency of benzene and acetone increased with increasing total surface area. Adsorption capacity for gas phase such as hydrogen cyanide, aldehyde was proportional to the micro pore surface area under 20A.
3. The removal efficiency of particulate matter of smoke was higher with the adsorbents of relatively higher pore size compared to that of micro pore.

서 론

담배연기중 gas phase의 제거는 주로 활성탄⁴⁾, 제오라이트⁵⁾, 마그네슘 실리케이트^{6,7)}, 실리카 겔⁸⁾ 등의 흡착제와 연관된 연구가 많이 보고 되

어 왔다.

흡착제와 피흡착질과의 흡착메카니즘은 피흡착질의 휘발도, 분자량, 온도 및 흡착제와의 여러 인자가 작용하는 것으로 알려져⁹⁾ 이를 간단히 이론적으로 예측하기는 어려우나 일반적으로 비

표면적이 크고 직경 20A미만의 미세공(micro pore)이 발달될수록 높은 흡착능을 갖는 것으로 알려져 있다.^{4,10,11,12)}

타흡착제에 비하여 이러한 요건을 고루 갖추고 있는 활성탄은 흡착능이 높을 뿐아니라 탈착도 쉽게 일어나지 않는 장점을 보유하고 있어 오래전부터 담배용 흡착제로 사용되어 왔다. 그러나 활성탄이나 다른 흡착제의 비표면적과 세공특성에 따른 연기성분 흡착에 관한 보고는 많지 않으며⁸⁾ 흡착제별 연기성분 흡착능 비교^{9,13)}에서도 세공특성의 연구는 없었다.

따라서 본연구에서는 활성탄, 제오라이트, 실리카겔, 마그네슘 실리케이트 등 흡착제의 비표면적과 세공특성 변화가 유기용매 흡착과 HCN, 알데하이드, 페놀 등의 연기성분 이행량에 미치는 영향에 대하여 비교하고자 한다.

재료 및 방법

1. 재 료

가. 시약 : Pyridine(Kanto 사제)와 diethylacetocarboxylate, P-NPH(Tokyo Kasei 사제) 및 알데하이드류, 페놀류(Fluka 사제) 표준품은 특급을 그 외 시약은 일급시약을 사용하였다.

나. 흡착제 : 이 연구에 사용한 흡착제는 활성탄(유니온 사제), 천연제오라이트(왕표화학사제), 실리카겔(극동규산소다 공업사제) 및 마그네슘 실리케이트(스위스 Bummgartner 사제)로 모두 16-35 메쉬로 체거름하여 105±5℃로 6시간 건조후 시료로 사용하였다.

활성탄은 coconut char를 온도 900℃, 수증기량 1000kg/hr, 원료투입량 400kg/hr으로 고정시킨후 retention time을 3(#A), 4(#B), 5(#C), 6(#D), 10(#E) 시간으로 각각 활성화 하여 제조한 것이다. 이외 유기용제 흡착시험용으로는 시판 활성탄 6종을 추가 사용하였다.

2. 실험방법

가. 측정기기

흡착제의 비표면적과 세공크기 및 분포의 측정에는 표면적측정기(ASAP 2000, micromeritics)를 HCN분석은 분광광도계(Varian-634)를 알데하이드와 페놀은 Smoking machine (Heinebergwaldt, R 5802)으로 직연후 GC(Hewlett packard model 5840 A)로 분석하였다.

나. 필터 및 담배제조

- 필터제조 : 아세테이트와 종이필터 사이

Table 1. The manufacturing of triple filter with various adsorbents as a cigarette filter.

Adsorbents	Bulk density (g/cc)	Used weight (mg/cig)	Adsorbents	Bulk density (g/cc)	Used weight (mg/cig)
Acitvated carbon (#A)	0.52	103			
〃 (#B)	0.50	99	Zeolte	0.98	194
〃 (#C)	0.48	95	Silica-gel	0.70	138
〃 (#D)	0.45	89	Mg-Silicate	0.55	109
〃 (#E)	0.28	55			

의 cavity에 흡착제를 채워 삼중필터를 만들었으며 이때 각 흡착제의 충전밀도를 측정하여 이를 무게로 환산하고 cavity부피의 70%가 되도록 충전하였다.

- 담배제조 : 위에서 만든 삼중필터 중에서 흡인저항 $80 \pm 3 \text{ mmH}_2\text{O}$ 인 것을 골라 88L 막걸린에 부착하였다. 이때 막걸린의 중량은 $760 \pm 10 \text{ mg}$, 흡인저항 $45 \pm 2 \text{ mmH}_2\text{O}$ 이고 제조담배의 흡인저항은 $125 \pm 5 \text{ mmH}_2\text{O}$

였다.

다. 담배연기 분석

HCN, 알데하이드의 gas phase와 TPM중의 페놀 성분은 담배연기 성분 분석법¹⁵⁾에 따라 분석하였다.

결과 및 고찰

1. 세공특성 및 유기용제 흡착능

Table 2. Characteristics of specific surface area and pore volume in the adsorbents.

Adsorbents	Specific surface area (m ² /g)		Pore volume (cc/g)		Average pore diameter(A)
	total	micro	total	micro	
# A	740	650	0.31	0.25	16.8
# B	830	720	0.36	0.28	17.4
# C	1070	960	0.48	0.38	17.4
# D	1220	1040	0.53	0.40	17.3
# E	1920	970	1.00	0.41	20.8
Zeolite	90		0.12		4*
Silica-gel	720	—	0.56	0.01	30.9
Mg-Silicate	130	33	0.38	0.003	120

* : From the reference by 前田和生

활성화 조건이 서로 다른 활성탄과 그 밖의 천연 제오라이트, 실리카겔 및 마그네슘 실리케이트에 대한 흡탈착 동온식을 얻어 이 식으로부터 비표면적, 세공용적 및 평균세공경 등을 계산하였다.

표 2에서 활성화 조건에 따라 활성탄의 비표면적이 증대되면 총 세공용적과 평균 세공경도 함께 증가되었지만 micro pore에 의한 비표면적이나 세공용적은 어느 정도 이상에서는 증가되지 않고 일정한 수준을 유지하였다.

또한 흡착력 동온식을 이용한 비표면적과 아세톤, 벤젠 용제 흡착능과의 관계는 표 3과 그

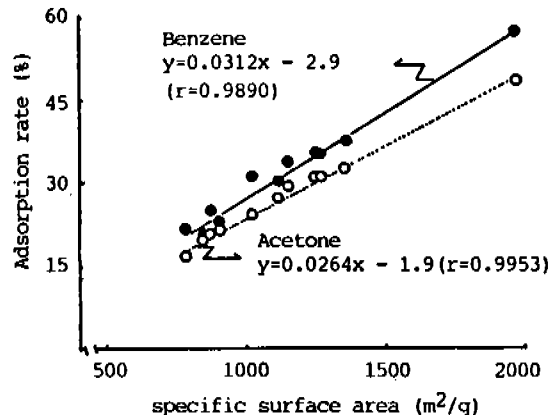


Fig. 1. Relationship between specific surface area and adsorption ability of acetone and benzene in activated carbons.

Table 3. Comparison of specific surface area and solvent adsorption ability on various adsorbents.

Adsorbents	Specific surface area (m ² /g)	Adsorption rate(%)	
		Acetone	Benzene
# A	740	16.3	21.2
# B	830	19.3	24.0
# C	1070	26.5	29.8
# D	1220	30.4	34.5
# E	1920	48.1	56.9
# 1	800	18.9	19.5
# 2	869	21.8	22.4
# 3	991	24.2	30.5
# 4	1100	29.0	33.5
# 5	1200	30.0	34.1
# 6	1311	32.2	37.4
Zeolite	90	0.8	2.6
Silica-gel	720	20.9	24.0
Mg-Silicate	130	6.2	5.6

#1~#6: Activated carbon(domestic)

림 1에서 같이 총 비표면적에 따라 계속 증가되는 것으로 보아 세공용적 보다는 비표면적과 선형의 관계에 있음을 알 수 있었다.

2. 담배연기성분 흡착능

세공특성이 서로 다른 흡착제로 제조된 시제 담배에 대한 알데하이드, HCN의 gas phase 성분과 페놀 성분에 대한 필터의 흡착능을 분석하여 흡착제의 비표면적과 세공특성이 이들 성분제거에 미치는 영향을 검토하였다.

가. Aldehyde

표 4에 나타낸 흡착제에 의한 알데하이드 이행을 보면 활성탄이 타흡착제에 비하여 높은 흡착능을 나타냄을 알 수 있었다.

특히 총비표면적과 총세공용적이 흡착능에 영향을 미치기 보다는 미세공(micro pore)이 발달된 흡착제일수록 흡착능이 높아지는 경향이 뚜렷하였는 바 이러한 제거능의 차이는 총세공용적 보다는 미세공이 발달된 흡착제가 비교적 저급의 화합물을 흡착한다는 이론과^{7,14)} 같은 결과

Table 4. Effect of adsorbents on delivery of carbonyl compounds.

(ug/cig)

Adsorbent	Form-aldehyde	Acet-aldehyde	Acetone	Propion-aldehyde	Isobutyl-aldehyde
# A	18.1	603.2	240.1	22.2	83.5
# B	15.5	503.9	198.9	13.6	63.6
# C	13.6	479.0	195.7	13.0	56.2
# D	12.7	476.9	182.3	12.1	51.0
# E	17.8	481.4	201.5	15.5	71.2
Zeolite	21.2	680.2	321.3	25.0	140.1
Silica-gel	18.9	665.8	272.0	23.7	127.4
Mg-Silicate	20.0	651.7	250.1	24.1	133.9

이었다. 제오라이트의 알데하이드에 대한 낮은 흡착능은 세공경이 너무 작아 연기성분의 세공 내 확산속도가 늦어져서 흡착능이 낮아 진다는 前全和生과 그의 공동 연구자들의 제안⁵⁾을 잘 뒷받침 해 주는 것이다.

나. Hydrogen cyanide

삼중필터에 의한 HCN 제거능과 필터를 제외한 흡착제 만의 HCN 제거능을 알기 위하여 삼중필터 충전량과 동일한 양으로 충전된 유리관의 흡착능을 분석하여 표 5에 나타내었다. 필터의 흡착능과 유리관의 흡착능을 비교한 결과 유리관에서의 연기유속이 늦기는 하였지만(Puff duration 4sec) 활성탄에서 4배 정도 차이가 나는 것은 담배연기가 필터내의 흡착제와 충분히 접촉하지 못한채 통과하는 것으로 판단된다.

세공특성 차이가 뚜렷한 실리카겔 및 활성탄(D, E)의 세공분포를 그림 2에 나타낸 결과 세공경이 작은 제오라이트와 macro pore가 발달된 #E, 마그네슘 실리케이트 및 실리카겔의 흡착능이 알데하이드와 마찬가지로 낮게 나타나 gas

phase흡착에 관여하는 주요 인자는 총 표면적이 나 총 세공용적보다는 직경 20A이하의 micro pore임을 알 수 있었다.

Table 5. Hydrogen cyanide analysis between glass tube and triple filter following the adsorbents.

Adsorbents	Smoke delivery (ug/cig)	
	Used filter	Used glass tube
# A	92.0	21.0
# B	76.0	14.7
# C	80.8	22.0
# D	73.1	12.1
# E	90.4	19.8
Zeolite	137.1	133.2
Silica-gel	158.1	155.5
Mg-Silicate	136.8	129.3

다. Pheonol

이번에는 흡착제의 세공특성 및 비표면적이 TPM흡착에 미치는 영향분석을 위해 페놀 제거능 및 TPM 이행량을 표 6에 나타내었다.

표 6에서 페놀 제거능은 흡착제의 비표면적이 나 세공용적에 의해 영향받지 않음을 보여 주고 있으며 TPM의 경우 20A이상의 meso나 macro pore를 가진 실리카겔과 #E에서 다소 높은 흡착능을 보여주었으나 그 차이는 매우 적었다.

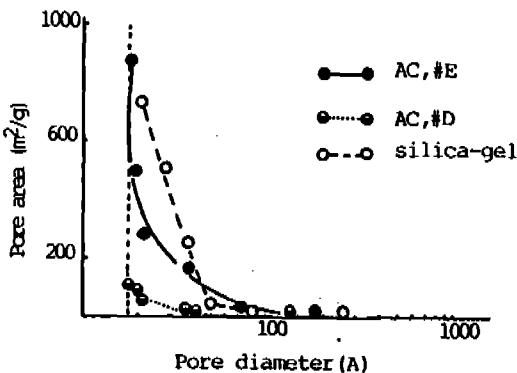


Fig. 2. Comparison of cumulative desorption pore area and pore diameter on adsorbents.

결 론

활성화 조건을 변경하여 제조한 활성탄과 몇

Table 6. Removal efficiency of phenolic components by the adsorbents.

Adsorbent	Phenol	m,p-Cresol	3,4-dimethyl phenol	Pyroca-tecol	2-t-butyl-4-methyl phenol	TPM (mg/cig)
# A	70.5	63.8	60.7	48.8	36.4	16.0
# B	71.2	63.1	59.0	40.9	30.0	15.5
# C	70.9	61.5	57.2	43.1	32.0	15.8
# D	70.0	59.7	54.2	46.9	30.8	15.3
# E	73.1	66.3	60.2	50.0	42.9	15.0
Zeolite	68.7	61.3	55.0	32.2	33.3	16.5
Silica-gel	69.5	65.2	57.1	42.7	31.4	15.0
Mg-Silicate	72.1	65.5	50.8	50.0	53.3	15.4

가지 흡착제 세공특성과 연기성분 흡착능을 비교한 결과

1. 활성탄의 비표면적은 활성화 조건에 따라 1900 m^2/g 까지 계속 증가하였으나 micro pore volume은 0.40 cc/g정도 이상은 발달되지 않았다.
2. 흡착제에 대한 아세톤 벤젠 등 유기용제 흡착능은 총 비표면적과 선형의 관계를 나타내며 연기중 HCN, 알데하이드의 gas phase 제거에 영향을 미치는 주요 인자는 20A미만의 micro pore에 의한 비표면적이었다.
3. 연기중 입자상 물질 제거능은 meso나 macro pore를 가진 비교적 세공이 큰 것들이 다소 높은 값을 보여 주었으나 그 차이는 매우 적었다.

참고문헌

1. Williamson, J.T., J.F.Graham and D.R.Allman, Beitr. Tabakforsch., 3 : 233(1965)
2. Newsom, J.R., V.Norman and C.H.Keith, To-

3. Ceshimi Von P., Beitr. Tobakforsch., 6 : 220 (1972)
4. Hassler J.W., Activated carbon. Chem. Pub. CO. N.Y.(1970)
5. 前全和生 等 “たほこり イ ルター用 活性炭의 選定試驗”, 日本專賣中央研究所, No.115 : 33(1973)
6. U.S Pat., 2834354(1958)
7. Baumgartner Papiers S.A., Catalogue : 12(1980)
8. Collins.P.F et al, “A trapping system for the combined determination of total HCN and total gas phase aldehydes in cigarette smoke.” Beitr. Tobakforsch., 7 : 2(1973)
9. 柳井弘. 活性炭 讀本. 室蘭工業大學.
10. Kirk-othmer, “Encyclopedia of Chemical Technology, 4, John Wiley Sons. Inc.(1964)
11. Mcketta J.J., W.A.Cunningham, “Encyclopedia of chemical proceeding and design.” 6, Marcel Dekker, Inc., N.Y.(1977)

12. Gregg S.J., K.S.W.Sing, Adsorption, Surface area and porosity, Academic press, N.Y.(1967)
13. 양광규, 송치현, 김찬호, 煙草學會誌. 2(1) : 8 (1980)
14. Williamson J.T., O.R.Allman, Bull. Inform. Coresta. 1 : 7(1964).
15. 담배成分 分析法. 韓國人蔘煙草研究所(1991)