

## 담배필터용 흡착제에 관한 연구

제 1 보. 흡착제의 종류와 동공특성이 담배연기성분 제거능에 미치는 영향

박태무 · 이영택 · 김성한 · 오영일

한국인삼연초연구소 화학부

### Studies on the Adsorbents for Cigarette Filter

#### I. Effect of Pore Voume Distribution and Specific Area of Adsorbents on the Removal Efficiency of Smoke Components by Triple Filter

Tae Moo Park, Young Taeg Lee, Sung Han Kim, Young ILL Oh

Division of Chemical analysis, Korea Ginseng & Tobacco Research Institute

(Received May.10,1988)

#### ABSTRACT

Cigarettes were made using a triple filter with several porous materials in its cavity. The removal effect of the adsorbents on carbon monoxide and hydrogen cyanide in cigarette smoke was investigated with the variation of their surface area and pore volume distributions. Several attempts were made to activated coconut shell based char under the fixed steam purging rate.

1. The specific surface area increased in number of micropore. It was found for transitional pore to have a little effect on the total surface area.

2. A Small amount of the particulate matter adsorbed on the adsorbents with transitional pores. Zeolite showed a little effect on the carbon monoxide adsorption though its small pore volume, but there was no significant difference in the adsorption capacity zeolite and the others.

3. In the adsorption for hydrogen cyanide as a vapor phase in cigarette smoke, the adsorption effect of the adsorbents increased remarkably with increasing their surface area and number of micropore.

It was considered that the adsorbents with small pore volume like molecular seive 4A, in which the capillary diffusion of adsorbates could not be able, would not be effective for the adsorption of hydrogen cyanide.

## 서 론

담배의 필터에는 흔히 흡착제가 사용되고 있음을 보게 되는데 흡착제로는 activated carbon (A.C), silica gel (SiG), magnesium silicate (MgSi)<sup>1,2)</sup>, clinoptilolite, mordeite, faujasite 등의 zeolite 광물 (ZeO), quartz porphyry (Q.P), diatomaceous earth (D. E)<sup>3)</sup> 등 많은 흡착제를 들 수 있으며 이 중에서는 A.C의 이용이 가장 크고 그외의 다른 흡착제들은 단독으로 사용되기도 하지만 보조흡착제로 사용되는 경우가 대부분이다. A.C가 다른 흡착제에 비하여 흡착력이 큰 것은 specific surface area (SSA)가 클 뿐만 아니라 잘 발달된 미세한 세공이 많기 때문이다. 이와같이 A.C는 pore size distribution (PSD)이 큰 탓으로 분자량이 작은 증기상<sup>4-6)</sup>은 물론 비교적 분자량이 큰 방향족 탄화수소<sup>2)</sup>도 흡착하므로 직연시 향기 성분마저 흡착하여 담배의 향각미에 영향을 줄 수 있다. 일부 국가에서 A.C를 사용하면서 A.C 이외의 보조흡착제를 사용하고 있는 것도 이때문이다. 흡착제가 연기성분을 흡착, 제거하는 능력은 흡착제의 세공 특성에 따라 달라지는 바<sup>4,7)</sup> 담배 연기에서는 증기상 성분에 대한 흡착효과가 크지만 CO나 NOx와 같은 영구기체에 대한 흡착능은 거의 없다<sup>6)</sup>. 반면에 작은 세공을 가지고 있는 Zeolite는 CO를 흡착하는 것으로 알려져 있다<sup>8)</sup>. 그러나 흡착제의 연기성분에 대한 흡착능을 비표면적이나 세공, 특성과 관련한 연구보고는 많지 않다. 前田 등<sup>7)</sup>은 세공의 크기가 ZeO 정도인 5~6Å의 A.C를 가지고 삼중필터를 만들어 담배연기를 흡착했을 때 연기성분중 분자크기가 5~6Å보다 큰 입자는 물론 흡착되지 않겠지만 5~6Å보다 작은 입자도 흡착이 일어나지 않는다고 하였다. 이는 세공내로의 확산속도가 느려지기 때문이며 연기성분의 흡착이 세공크기가 10Å보다 큰 세공에서는 비교적 흡착이 잘

일어난다고 하였으나 구체적인 데이터의 제시가 없고 흡착제의 종류에 따라 연기성분에 대한 흡착능의 비교<sup>7,8)</sup>에서도 세공 특성의 연구는 없었다.

따라서 흡착제의 세공특성에 따라 흡착능의 연구가 필요하며 특히 담배연기에 대하여 유해성분과 세공의 특성과의 연구가 절실하다.

본 연구는 세공 특성이 서로 다른 AC, ZeO, QP, MgSi, DE 등의 흡착제를 이용하여 담배연기중에서 우선 CO와 HCN 그리고 TPM에 대한 제거능을 검토하였으며 이들의 세공 특성에 따른 최적 흡착조건을 찾으려는 것이다. 또한 가공하기 쉬운 A.C는 활성화방법에 따른 세공 특성을 연기성분의 흡착능에 대하여 비교하려는 것이다.

## 재료 및 방법

### 1. 재 료

시약: MeOH와 chloramine T는 Fluka 사제 특급이며 pyridine (Kanto 사제)와 diethyl-3-oxyglutar (Tokyo Kasei 사제)는 특급을, 그 외 시약은 모두 Ep grade를 사용하였다.

흡착제: 이 연구에 사용한 흡착제는 맥반석 (전북 금지광업소), Lark (미국 Liggett & Myers Tobacco Company 사제)용 활성탄, Mg-silicate (스위스, Bumgartner 사제)와 molecular sieve 4A (Union Carbide 사제)이며 천연 제오라이트 (경북 영일군 구룡포읍 구룡포리)와 AC (coconut shell based char, 일본산)은 열처리 후 분쇄하여 사용하였다.

### 2. 실험방법

#### 가) 측정기기

본 실험실에서 제조한 부활로 (삼우공업)를 사용하여 coconut char를 활성화하였으며 표면적과 세공의 크기 및 분포의 측정에는 표면적측정

기 (sorptomatic 1800, carlo Elba)를, TPM (Total Particulate Matter)은 smoking machine (Heinerborgwaldt, R5802)를, HCN 분석은 분광광도계 (Varian-634)를 각각 사용하였으며 CO는 IR spectrophotometer (Heinerborgwaldt B-31-01)로 분석하였다.

나) A.C 제조 : coconut char 에 120 °C의 수증기를 3g/char.g.hr 의 속도로 통하면서 800, 900 그리고 950 °C 에서 4시간 가열하고 850 °C에서는 4시간과 5시간 각각 열처리한 char 를 데시케이터에 넣어 상온으로 냉각하여 연기성분 흡착을 위한 시료로 사용하였다.

Table 1. Triple filters manufacturing.

Adsorbent	Bulk density (g/cc)	Used weight (mg/cig.)	Adsorbent	Bulk density (g/cc)	Used weight (mg/cig.)
# 1	0.6382	125	# 6	0.5881	116
# 2	0.5987	118	Molecular seive 4A	0.7743	153
# 3	0.5629	111	Mg-Silicate	0.5413	107
# 4	0.5182	103	Clinoptilolite	0.9866	195
# 5	0.5046	100	Qurtz porphyry	1.3710	271

제오라이트 : 천연제오라이트를 물로 씻은 후 230 °C에서 2시간 가열하여 데시케이터에서 상온으로 냉각하고 흡착시료로 하였다.

Mg-silicate : 20~40 메쉬로 체거름하고 120 °C에서 2시간 가열하여 데시케이터에서 상온으로 냉각한 후 흡착시료로 사용하였다.

다) 삼중필터와 담배제조

삼중필터제조 : 아세테이트와 종이필터 사이의 cavity 에 흡착제를 채워 (Table 1) 삼중필터를 만들었으며 이때 각 흡착제의 충전밀도를 측정하여 이를 무게로 환산하고 cavity 부피의 70%가 되도록 충전하였다.

담배제조 : 위에서 만든 삼중필터중에서 필터의 흡인저항이  $80 \pm 3 \text{ mm H}_2\text{O}$ 인 것을 풀라 솔담배 막필련에 부착하였다. 이때 막필련의 흡인저항은  $40 \pm 2 \text{ mm H}_2\text{O}$ 이고 흡착제 시험용 담배의 흡인저항은  $120 \pm 5 \text{ mm H}_2\text{O}$ 였다.

라) 비표면적 및 세공크기 분포

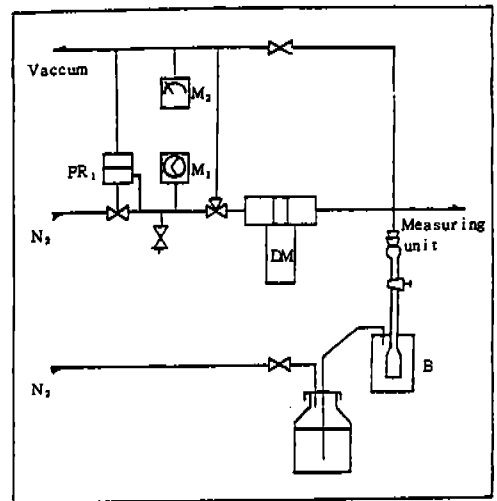


Fig. 1. Block diagram of surface analyzer

- PR<sub>1</sub> : Absolute pressure regulator
- M<sub>1</sub> : Absolute pressure indicator
- M<sub>2</sub> : Vaccum pump indicator
- DM : Injection removal unit
- B : Sample burette

뷰렛에 일정량의 시료를 넣고 300°C,  $5 \times 10^{-2}$  torr에서 12시간 degassing 한 후  $5 \times 10^{-2}$  torr로 감압한 표면적 측정기의 뷰렛을 액체질소에 담그고 뷰렛의 콕크를 열어 미리 조정된 행정에 따라 일정량의 질소기체를 유입하고 각 행정(그림 1)의 평형압을 측정하였다. 흡착 행정으로 뷰렛안이 포화압에 도달한 후 탈착행정으로 이어져 각 탈착과정에서의 평형압을 측정하였다.

이 실험에서 흡착과 탈착과정으로 부터 비표면적은 BET<sup>13)</sup> 식으로, 세공용적분포는 BJH<sup>14)</sup> 식으로 각각 계산하였다.

#### 마) 담배 연기성분 분석

담배 연기성분중 TPM과 CO, HCN의 gas phase는 담배 연기성분 분석법<sup>15)</sup>에 따라 각각 정량하였다.

## 결과 및 고찰

### 1. 흡착제 시료의 특성분석

분석에 사용된 흡착제는 활성화 조건이 서로 다른 활성화탄시료, 미국의 Lark에 사용된 활성화탄 및 천연 Zeolite, 맥반석, Molecular sieve 4A와 Magnesium silicate였다.

비표면적과 세공용적 분포가 다른 활성화탄을 얻기 위하여 여러가지 조건의 활성화 온도, 활성화 시간, 수증기량에서 얻어진 시료에 대하여 흡착등온선을 그린 결과 그림 2와 같은 흡착특성이 구분되는 몇가지 시료를 얻을 수 있었으며 이들의 등온탈착 값으로 부터 그림 3과 같은 세공용적 분포 곡선(pore volume distribution curve)을 얻을 수 있었다. 이들 두 그림을 비교하여보면 흡착 등온선상의 어떤 상대압 A에서의 흡착량이 다른 또 하나의 상대압 B에서 보다 높은 값을 나타내면 세공용적 분포곡선에서도 탈착 상대압의 함수로 계산되는<sup>13, 14, 16)</sup> 세공반경(pore radius)에 대한 누적 세공용적(cumulative pore vol-

ume)도 A 점에 해당되는 것이 B 점에 해당되는 것보다 거의 같은 정도로 크다는 것을 알 수 있다. 이것은 흡착등온선 만으로도 세공특성을 예측할 수 있음을 말해 주는 것이다. 다시 말하면 낮은 상대압에서 흡착량이 많다면 이것은 곧 작은 세공쪽으로 더 발달 되었다고 생각할 수가 있다.

물론 세공용적분포 곡선상의 어느 세공에서 누

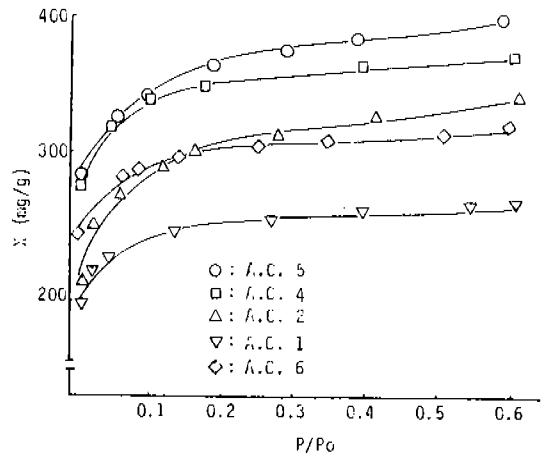


Fig. 2. N<sub>2</sub> adsorption isotherms for activated carbon.

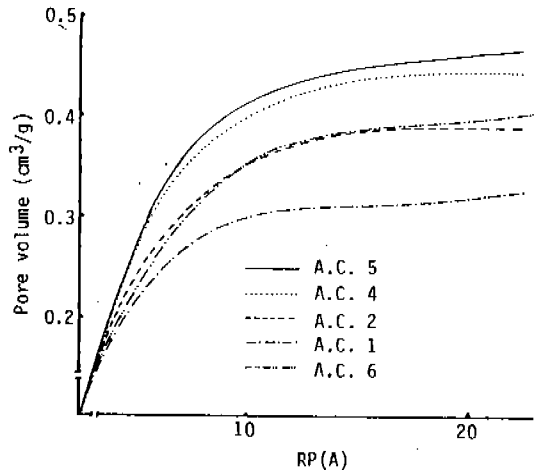


Fig. 3. Pore size distribution from N<sub>2</sub> desorption isotherms of activated carbon.

적용적이 크다고 그것이 곧 그와같은 세공이 많이 있다는 것이 아니고 다른 크기의 세공과 비교하여 곡선의 기울기가 급할수록 그 세공이 잘 발달되어 있는 것으로 평가한다는 것은 이미 알려진 사실이다<sup>17)</sup>. 이런 사실을 근거로 하여 그림 3에서의 각 활성탄의 세공특성은 세공반경 10Å (세공경 20Å)미만의 것이 잘 발달되어 있음을 알 수가 있으며 각 시료간의 특성의 차이도 이 부근에서 세공용적 차이에 의함을 알 수가 있다.

또, 미국의 Lark 에 사용되는 활성탄의 흡착특성도 그림 2에 같이 나타내고 있는데 그 흡착량이 900°C 와 950°C 에서 활성화시킨 활성탄보다는 매우 낮은 값을 보여주고 있음을 알 수가 있다.

또, 천연 Zeolite (영일 산) 에 대한 흡착 시험결과를 그림 4에 활성탄과 비교하여 나타냈는바 이 그림에서 보는 바와 같이 Zeolite 는 흡착량이 활성탄에 비해 매우 낮음을 알 수가 있다. 이 Zeolite 의 세공용적 곡선은 세공경이 매우 작아서 X선 소각산란(X-ray small angle scattering) 방법<sup>18,19)</sup>에 의하지 않고는 불가능한 것

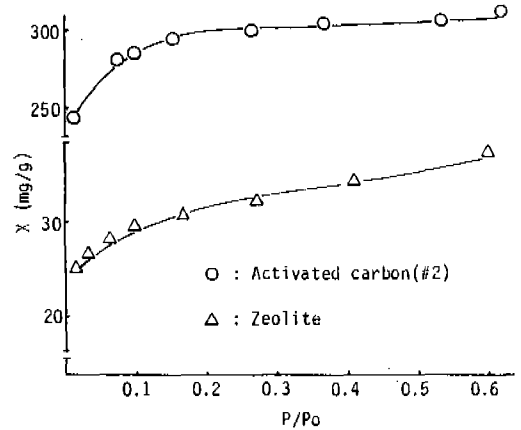


Fig. 4. Comparison of N<sub>2</sub> adsorption isotherm of natural zeolite and activated carbon.

으로 알려지고 있다.

상기 흡착등온선과 세공용적분포 곡선으로부터 흡착제의 비표면적과 세공용적 분포를 표 2에 요약해서 실었다. 이들 값을 비교하여 보면 작은 세공(micro pore) 쪽의 세공용적이 크면 비표면적이 커짐을 알 수가 있다.

Table 2. Pore volume distribution and specific surface area of the adsorbents.

Adsorbent	Activation condition		Pore volume (cm <sup>3</sup> /g)			S(N <sub>2</sub> ) (m <sup>2</sup> /g)
	Temp. (°C)	Time (hr)	20	40	100	
A.C. 1	800	4	0.30	0.33	0.34	810
A.C. 2	850	4	0.33	0.36	0.38	869
A.C. 3	850	5	0.38	0.38	0.40	902
A.C. 4	900	4	0.40	0.42	0.44	1028
A.C. 5	950	4	0.43	0.48	0.50	1050
<sup>a</sup> A.C. 6	-	-	0.35	0.40	0.42	900
Molecular Sieve 4A	-	-	0.3	-	-	<sup>b</sup> 600
Mg-silicate	-	-	-	-	-	<sup>c</sup> 400
Clinoptilolite	-	-	0.04	-	-	92
Quartz porphyry	-	-	-	-	-	-

<sup>a</sup> used in Lark

<sup>b</sup> From the reference by D.W. Breck

<sup>c</sup> From the reference by M.L. Reynolds

## 2. 시제담배의 연기성분 이행량 및 필터의 제거능 분석

흡착제 종류별로 만든 시제 필터담배에 대하여 연기성분 이행량을 분석하고 필터의 제거능을 계산하여 그 결과를 표3에 나타냈다.

이 표에서 보면 입자상 물질(dry-TPM)이나 영구가스인 일산화탄소(CO)의 경우 흡착제의 종류간에 큰 차이를 보여주지는 않았으나 dry-TPM의 경우 활성탄이나 Magnesium silicate를 첨가한 것이 제거능이 약간 높게 나타나고 있으며 일산화탄소의 경우 천연 지오라이트가 약간

Table 3. Physical properties and smoke delivery of the adsorbents.

	Pore Vol., ( $cm^3/g$ )	S(N <sub>2</sub> ) ( $m^2/g$ )	Mean pore size(Å)	Smoke delivery		
				dry-TPM ( $mg/cig.$ )	HCN ( $\mu g/cig.$ )	CO ( $mg/cig.$ )
AC 3	0.37	990	20-50 <sup>20)</sup>	12.4	85.0	17.0
Molecular seive 4A	0.3 <sup>11)</sup>	400-700 <sup>20)</sup>	4A	13.0	149.3	17.0
Mg-silicate	-	300-400 <sup>21)</sup>	-	12.5	90.3	16.7
Clinoptilolite	0.04	92	3-11 <sup>10,11,12)</sup>	13.2	127.1	16.5
Quartz porphyry	-	10	-	13.3	148.3	17.1
<sup>a</sup> Control	-	-	-	13.4	170.0	17.5

<sup>a</sup>Cavity filter without adsorbents

높은 흡착력을 보여줌을 알 수가 있다. 이런 제거능의 차이는 중간 크기의 세공이 많은 활성탄이나 magnesium silicate의 경우 입자상 물질중 일부 비교적 저급의 화합물들을 흡착하는 능력을 가졌기 때문으로<sup>2,22)</sup> 생각 되며 10Å 미만의 거의 전부인 아주 작은 세공을 가진 천연 지오라이트와 경우는 일산화탄소의 흡착효과<sup>8,10)</sup>가 있다는 연구결과와 일치된 결과를 말해 주는 것이다.

물론 이러한 작은 영향은 연기성분 함량을 좌우하는 수 많은 다른 인자를 완전히 고정시킨 상태에서 분석된 것이기 때문에 나타날 수 있으나 인자의 수준을 조금 변경시키면 오차 범위내에 속하게 되어 그 효과를 감지할 수 없게 되므로 일반적으로 제조된 제품에 대한 연기분석에서는 흡착제에 의한 차이를 찾기는 매우 어렵다. 다시 말하면 흡착제의 종류나 세공특성이 입자상 물질이나 CO와 같은 영구 가스에는 거의 영향을 미칠수 없다고 말할 수 있다.

그러나 증기상 성분인 HCN의 제거능에 있어서는 흡착제 세공용적과 비표면적에 따라 큰 차이를 보여 주고 있는데 세공용적과 비표면적이 큰 활성탄의 경우가 가장 높은 제거능을 보여주고 있고 다음으로 magnesium silicate를 첨가한 것이 높은 값을 보여주고 있는바, 이것은 이미 다른 연구자들<sup>2,9,6,21)</sup>이 보고한 바와 같은 경향을 나타내고 있는 것이다. 다만 molecular seive 4A의 경우는 비표면적이 상당히 크면서도 HCN 제거능은 맥반석과 같이 가장 낮은 값을 보여주고 있는바 이것은 세공경이 5Å 이하이면 연기성분의 세공내 확산속도가 늦어져서 연기성분들의 흡착능이 낮아진다는 前田和生과 그의 공동연구자들의 제안<sup>7)</sup>을 잘 뒷받침 해주는 것이다. 다시 말하면 흡착제의 비표면적이 크더라도 연기성분의 세공내 확산이 담배연기의 필터내 머무름시간(0.04~0.06 초)안에 일어날 만큼 세공크기가 커지지 않으면 흡착능은 매우 낮아진다는 것을 단적

Table 4. Removal efficiency and selectivity of smoke components for triple filter by using activated carbon with various pore volume distribution and specific area.

	Pore volume distribution (cm <sup>3</sup> /g)			Specific area (m <sup>2</sup> /g)	Removal efficiency (%)		Selectivity of HCN*
	-20A	-40A	-100A		dry-TPM	HCN	
AC 1	0.30	0.33	0.34	810	7.5	46.4	0.88
AC 2	0.33	0.36	0.38	869	7.5	48.7	0.93
AC 4	0.40	0.42	0.44	1028	8.2	54.1	1.01
AC 5	0.43	0.48	0.50	1050	10.5	63.8	1.21
Lark 용	0.35	0.40	0.42	900	7.5	50.1	0.91

$$* \text{Selectivity} = \frac{1-R \text{ TPM}}{1-R \text{ HCN}} \quad (\text{R: Reduction rate})$$

으로 잘 설명해 주는 것이다.

다음에는 활성탄의 세공용적에 따른 연기중 입자상 물질인 dry-TPM의 변화와 증기상 성분인 HCN의 변화를 필터 제거능으로써 표 4에 나타냈다.

이 표에서 보면 세공경 20Å 이하의 세공용적이 커질수록 HCN의 제거능은 높아지고 그에 따라 선택성(selectivity)도 높아지고 있었다. 그러나 dry-TPM의 경우는 20Å 이상의 세공용적이 많은 것이 약간 높은 제거능을 보여 준다는 것을 알 수 있으나 이 역시 일반적인 제품분석에서는 오차범위에 불과하므로 그 차이를 감지하기는 어렵게 될 것이다.

## 결 론

흡착제 종류를 달리하고 활성탄의 부활 조건을 변경하여 세공용적과 비표면적을 달리한 시료를 사용하여 만든 삼중필터 제품에 대하여 연기중 입자상 물질, 일산화탄소 및 HCN에 대한 제거능을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 흡착제의 비표면적은 미세공경이 많아질수록 커지고 있었으며 중간세공은 그 영향이 적음을

알 수 있었다.

2. 연기중 입자상물질 제거능은 중간크기의 세공(20Å 이상) 들을 많이 가진 것들이 다소 높은 값을 보여주었고 일산화탄소의 경우는 세공경이 작은 천연 Zeolite가 다소 높은 값을 보여 주었으나 그 차이는 매우 적었다.

3. 증기상 성분인 HCN의 경우는 미세공(20Å 이하)이 많고 비표면적이 클수록 높은 선택성을 보여 주었다. 그러나 비표면적이 크더라도 molecular seive 4A와 같이 세공내 확산이 일어날 수 없을 정도로 세공이 작으면 그 제거능은 낮아 진다는 것을 알 수 있다.

## 참 고 문 헌

1. U. S. Pat., 2834354 (1958).
2. Baumgartner Papiers S.A., catalogue: 12(1980).
3. U.S. Pat., 3608563 (1971).
4. 前田和生, 野口勝一 等, “たばこ煙用 ルターに關する研究(第10報)”, 日本專賣中研報, No. 118: 183 (1976).
5. Henry G. Horsewell, “Filters for

- cigarette smoke", chemistry and Industry, 7: 465(1975).
6. Kazuo Maeda, "The design of ventilated filter cigarette", Tob. J. Int., March: 228(1985).
  7. 前田和生, 明永康次 等, "たばこ ルター用 活性炭の 選定試験", 日本専賣中研究報. No. 115: 33 (1973).
  8. 原伸宜, 高橋 活, เซオライト, 講談社. 65 (1978).
  9. 양광규, 송치현, 김찬호, 한국연초학회지 2, 1: 8(1980).
  10. 金淙澤, 孫宗洛, 金海源, 金浩植, 화학과학업의 진보, 19,(2): 93(1979).
  11. D.W. Breck, Zeolite molecular seive, John wiley & Sons: 635(1974).
  12. 박태무, 미발표 논문
  13. S. Brunauer, P.H. Emmett and E. Teller, J. Am. Chem. Soc., 60: 309 (1938).
  14. E.P. Barrett, L.G. Joyner and P.P. Halenda, J. Am. Chem. Soc., 73: 373 (1951).
  15. 신영국, 채쾌, 담배 연기 성분 분석법, 한국 연초연구소: 44 (1980).
  16. Sorptomatic Instruction manual (Carlo Elba): 4(1980).
  17. 活性炭(日本 炭素材料學會編): 47(1978).
  18. 活性炭(日本 炭素材料學會編): 38(1978).
  19. A. Guinier and A. Fournet, Small-Angle Scattering of X-ray (1955).
  20. 柳井弘, 吸着劑, 吸着操作의 設計, 拔報堂出版(株): 25(1982).
  21. M.L. Reynolds, "Influence of filter additives on smoke composition" Recent Adv. Tob. Sci., 4: 74(1975).
  22. Williamson, J.T., and Allman, D. R., Bull. Inform. Coresta, 1: 7 (1964).