

활성탄의 흡착력 향상을 위한 키토산 첨착에 관한 연구

주한신 · 김병훈* · 정상철** · 라덕관** · 정민철*** · 안호근

순천대학교 화학공학과

*순천대학교 RRC센터

**순천대학교 환경공학과

***시라큐스대학 화학과

(1999년 8월 12일 접수, 1999년 10월 22일 채택)

A Study on the Deposition of Chitosan for Enhancing the Adsorption Ability of Activated Carbon

Han-Shin Ju · Byung-Hoon Kim* · Sang-Chul Jung** · Deog-Gwan Ra** ·
Min-Chul Chung*** · Ho-Geun Ahn

Dept. of Chem. Eng., Sunchon National University

**RRC Center, Sunchon National University*

***Dept. of Environ. Eng., Sunchon National University*

****Dept. of Chemistry, Syracuse University*

ABSTRACT

The preparative methods of a chitosan-deposited activated carbon and its characteristics were studied by using three kinds of chitosan with different degree of deacetylation and average molecular weight. The procedure was consisted of the dissolution of chitosan into acid solution, impregnation of activated carbon, agitation, evaporation, and drying. When the chitosan-dissolved acid and its concentration, amounts of chitosan deposited, and agitation conditions were changed, the specific surface area, deposition state on surface, and stability were investigated, and amounts of Cr(VI) adsorbed was measured. In the preparation process, it was proper to agitate the chitosan-dissolved acetic acid solution at room temperature for 1hr. In the deposition of chitosan with low molecular weight, the specific surface area of activated carbon was greatly decreased even at low chitosan loading, but in the case of high molecular weight it was not nearly changed to 10wt% loading. It was known that chitosan was uniformly and physically deposited on activated carbon. The chitosan-deposited activated carbon was stable into the solution over about pH 6. The removal of Cr(VI) was remarkably enhanced by adding the adsorption function of

chitosan to the surface of activated carbon with about 5wt% chitosan. It may therefore be used as an adsorbent for removing the pollutants in air and wastewater.

Key Words : Activated Carbon, Chitosan, Deposition, Cr(VI) Adsorption

요약문

탈아세틸화도와 평균분자량이 다른 키토산 3종류를 활성탄 표면에 첨착하는 방법과 그 특성에 관하여 연구하였다. 키토산 첨착활성탄은 주로 산 용액에 키토산을 용해시켜 활성탄을 침적한 후, 회전증발기에서 일정시간 교반하여 증발·건조하는 방법으로 제조하였다. 키토산을 용해하는 산 종류 및 농도, 첨착량, 교반조건의 변화에 따른 비표면적 변화, 표면상태 및 안정성을 검토하고, 키토산 첨착활성탄의 Cr(VI) 흡착특성을 조사하였다. 키토산 첨착활성탄의 제조에는 키토산을 초산용액에 용해하여 그 용액에 활성탄을 침적하고 실온에서 1시간 정도의 교반이 적절하였다. 분자량이 작은 키토산은 소량의 첨착으로도 비표면적을 크게 감소시켰고, 큰 분자량의 키토산은 10wt%까지 거의 일정하게 원래 활성탄의 비표면적을 유지하였다. 키토산은 활성탄 표면에 균일하게 물리적으로 첨착되어 있었고, 키토산 첨착활성탄은 약 pH 6 이상의 용액에서 안정하였다. Cr(VI)의 제거율은 활성탄이나 키토산 자체보다 크게 향상되었다. 이는 첨착된 키토산이 활성탄 자체의 흡착력을 향상시킨 것으로 생각되며, 약 5wt% 첨착량에서 키토산과 활성탄의 중금속 흡착기능이 효과적으로 나타남을 알았다.

주제어 : 활성탄, 키토산, 첨착, Cr(VI)흡착

1. 서 론

큰 비표면적을 가진 활성탄은 값이 싸고 흡착능력이 뛰어나 각종 물질들의 흡착제나 탈취제 등으로 널리 사용되는데, 중금속, 방사성물질 및 단백질 등과 같은 특정물질의 흡착능력에는 한계가 있어^{1~3)}. 흡착력 향상을 위한 많은 연구가 진행되고 있다. 활성탄의 흡착력 향상에는 활성탄이 가지는 세공면적의 증대와 내부표면에 독특한 기능을 부여하는 것이다. 세공면적은 원료와 제조공정에 따라 다르지만 현재의 기술로는 더 이상 증가시키기 어려우므로, 가능한 한 세공면적의 감소없이 표면에 작용기를 부여하거나 어떤 특수한 화합물을 고정하여 흡착력을 향상시키는 것이 유리하다. 최근에는 활성탄에 KI나 TEDA를 첨착하여 원자력발전소 및 방사성물질 취급시설에서 발생되는 방사성요오드를 제거하는데 효과적으로 활용하고 있다. 또한, 활성탄의 표면을 각종 화학물질로 처리하여 중금속 등의 흡착력을 향상시키려는 연구도 활발히 진행되고 있다⁴⁾.

한편, 계, 새우, 가재 등과 같은 갑각류에 다양 함유된 키틴[(1→4)-2-acetamido-2-deoxy- β -D-glucan]은 최근에 유용한 천연자원의 하나로 각광을 받고 있다^{5,6)}. 이 키틴은 주로 Hackman의 방법⁷⁾, 즉 계나 새우껍질 중의 탄산칼슘, 단백질, 색소 등을 화학적으로 처리제거하는 방법으로 얻어진다. 이는 비교적 안정된 상태로 존재하여 물, 묽은 산, 알칼리 및 대부분의 유기용매에 불용성을 나타내어, 용도상 많은 제약을 받게 되므로 대개 키토산, 초산염, 질산염, 황산염 에스테르, 메틸에테르, 알칼리 키틴 및 수용성 키틴 등의 유도체로서 가치를 발휘하게 된다^{8~10)}. 이를 유도체 중 키토산[(1→4)-2-amino-2-deoxy- β -D-glucan]은 주로 Mima방법¹¹⁾, 즉 키틴의 고온 약품처리(주로 NaOH)에 의해 키틴의 2번 탄소의 아세트아미드기를 탈아세틸화(deacetylation)하여 얻을 수 있다. 그리고, 계나 새우의 폐껍질로부터 키틴을 거치지 않고 직접 키토산을 제조하는 방법도 알려져 있는데¹²⁾, 이 경우는 비교적 저분자량의 키토산이 얻어진다.

키토산은 구조적으로 양전하를 띠게 되므로 과일쥬스의 냉안정제, 젤안정제, 상처의 회복촉진제, 종이류의 습강도 향상제, 수처리 응집제 등 다양한 용도를 갖게 된다. 특히 중금속이나 단백질 등에 대한 흡착력이 뛰어나 폐수처리 응집제로의 활용가능성을 보인다^{13~15)}. 이 경우 주로 키토산을 어떤 산에 용액상태로 녹여 폐수에 소정량을 첨가하는 방법을택하므로, 연속시스템이 불가능하고 키토산이 고가라는 단점이 있어, 효과적으로 활용하기 위해서는 키토산을 고체에 담지할 필요가 있다. 키토산이 균일하게 첨착된 활성탄은 세공표면에 독특한 흡착기능을 가지는 새로운 소재로서, 중금속, 단백질, BOD와 COD제거 등 여러 환경분야에 널리 활용될 것으로 기대된다.

따라서, 본 연구에서는 활성탄 표면에 키토산을 첨착하는 과정에서, 키토산을 용해하는 산 종류 및 농도, 키토산의 종류, 첨착량 및 첨착조건의 변화에 따른 비표면적 변화, 표면상태 및 안정성을 조사하여 키토산 첨착활성탄의 흡착세로의 활용가능성을 알아보고자 하였다.

2. 실험

2.1. 실험재료

활성탄(AC, 8/16mesh)은 야자각을 원료로 한(주)삼천리사 제품을 증류수로 세척한 후, 110°C의 오븐에서 건조하여 사용하였다. 폐 계껍질은 세척·

Table 1. The preparative conditions of chitin and chitosan from spent crab shell

Process	Conditions
Decalcification	4%(w/v), 0.5N-HCl, 25°C, 1hr (2 times)
Deproteinization	6.5%(w/v), 1N-NaOH, 100°C, 12hr (3 times)
Bleaching	20%(w/v), 95%acetone, 50°C, 12hr
Deacetylation	4%(w/v), 40%NaOH, 100°C, 5hr under helium atmosphere

건조하고 3~5mm의 크기로 분쇄하여 사용하였다. 키토산 제조를 위한 키틴은 Sigma사의 키틴(계껍질)을 사용하였고 비교를 위하여 폐 계껍질에서 추출한 키틴을 사용하였다. 폐 계껍질로부터의 키틴 및 키토산 제조조건은 Table 1에 나타내었고, Sigma사의 키틴은 탈아세틸화 과정만을 거쳐 키토산을 제조하였다. 또한 Sigma사의 키토산(계껍질)도 사용하였다.

2.2. 실험방법

실험에 사용한 키토산의 탈아세틸화도(degree of deacetylation)는 콜로이드적정법, 즉 toluidine blue를 지시약으로 하여 N/400 PVSK(polyvinyl sulfate K salt)용액으로 적정하여 구하였고, 키토산의 분자량은 0.2M acetic acid-0.1M NaCl-4M urea용액을 사용하여 극한점도법⁹으로 추정하였다. 본 연구에 사용한 키토산, 즉 Sigma사 키틴에서 얻은 키토산(Cs-1), 폐 계껍질에서 얻은 키토산(Cs-2)과 Sigma사 키토산(Cs-3)의 탈아세틸화도와 평균분자량을 Table 2에 정리하였다. Cs-1과 Cs-3의 분자량은 유사하나 Cs-2의 분자량은 매우 낮았다. 탈아세틸화도는 Cs-3의 경우가 98%로 가장 높았고 Cs-1과 Cs-2의 경우는 거의 같았다.

키토산 첨착활성탄의 제조공정은 Fig. 1에 나타낸 바와 같이, 소정량의 2% 초산(또는 개미산, 프로피온산) 용액에 키토산을 용해시킨 다음 원하는 담자율이 되도록 활성탄을 침적시켰다. 소정의 시간동안 일정온도의 rotary evaporator에서 교반한 후, 진공중의 70°C에서 용액을 증발시켜 80°C에서 24시간 건조하였다.

활성탄 및 키토산 첨착활성탄의 비표면적은 비표

Table 2. The degree of deacetylation and average molecular weight of chitosans

Chitosan	Degree of deacetylation(%)	Average molecular weight
Cs-1	86.7	539.000
Cs-2	88.0	35.000
Cs-3	98.0	566.000

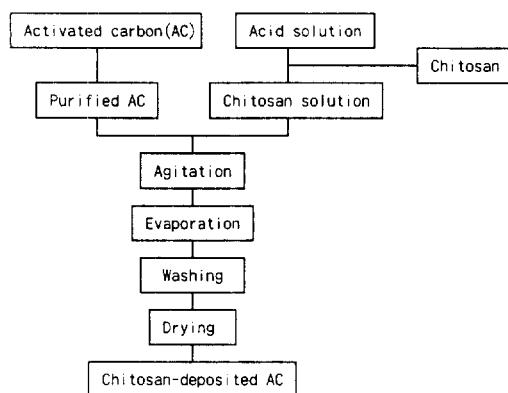


Fig. 1. The process for the preparation of chitosan-deposited activated carbon.

면적 및 세공분포 분석기(AVSA, ASAP 2000, Micrometrics, USA)를 사용하여 측정하였다. 담지율을 달리하여 제조한 키토산 첨착활성탄의 첨착상태를 알아보기 위한 표면관찰에는 주사형 전자현미경(S-3500N, Hitachi사)을 이용하였다. 또한, 키토산 첨착활성탄의 열적 안정성은 Thermal Analyser(Model STA1640B, STATION-REDCROFT사, U.K.)를 사용하여 조사하였다. 여러 pH 용액에 대한 키토산 첨착활성탄의 안정성은 pH가 2.4~13.3 범위인 용액중에서의 용해정도로 조사하였다. 첨착활성탄의 Cr(VI)에 대한 흡착실험은 batch법으로 36.8°C의 incubator를 이용하였고, 흡착전후의 Cr(VI) 농도는 diphenyl carbazide 용액을 사용하여 UV(HP8453, USA)로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 키토산 첨착에 따른 활성탄의 비표면적 변화

키토산 첨착활성탄은 여러 단계의 공정(Fig. 1)을 거쳐 제조하였는데, 각 단계의 조건들 즉, 산 종류 및 농도, 교반시간 및 온도, 키토산의 담지량 또는 키토산의 종류 등에 따라 키토산 첨착활성탄의 특성이 달라지므로 그 조건을 변화시켜 제조한 키토산 첨착활성탄에 대한 비표면적을 조사하였다.

3.1.1. 산 종류 및 농도의 영향

첨착물질로 사용하는 키토산은 약한 산성용액에 잘 용해되는데, 키토산 농도가 2%(w/v) 되도록 산에 용해시킬 때 사용한 산의 종류와 초산의 농도를 변화시켜 제조한 키토산 첨착활성탄의 비표면적을 조사하여 Table 3에 나타내었다. 제조한 키토산 첨착활성탄들은 원래의 정제 활성탄($844\text{m}^2 \cdot \text{gr}^{-1}$)에 비하여 비표면적이 크게 감소하였고, 프로피온산의 경우는 개미산이나 초산을 사용하였을 때보다 훨씬 감소하였다. 사용한 초산의 농도변화에 따른 비표면적은 $681\sim694\text{m}^2 \cdot \text{gr}^{-1}$ 로 거의 일정하였고, 개미산의 경우와 큰 차이는 없었다. 그래서 키토산 용해에 일반적으로 사용되는 초산을 사용하여 적당량의 키토산을 담지하면 흡착력에 중요한 인자로 작용하는 비표면적의 큰 감소없이 키토산 첨착활성탄을 제조할 수 있음을 알았다.

3.1.2. 교반시간 및 온도의 영향

키토산이 산용액중에서 활성탄의 세공내부까지 확산하는데 교반시간이 큰 영향을 미칠 것으로 예상되어, 실온에서 교반하는 시간을 변화시켜가면서 비표면적을 조사하였다. 교반시간 1시간에서는 약간

Table 3. Variation of specific surface area of chitosan-deposited activated carbons prepared in various carboxylic acid solutions

Used acid	Acid concentration (vol%)	Specific surface area($\text{m}^2 \cdot \text{gr}^{-1}$)
-	-	844
Formic acid	1.0	712
Acetic acid	0.4	693
Acetic acid	1.0	694
Acetic acid	1.7	687
Acetic acid	3.0	681
Propionic acid	1.0	547

Note) Chitosan : Cs-2, agitation time : 1hr, agitation temp. : 25°C, chitosan loading : 2.0wt%; chitosan conc. in solution : 2%(w/v)

Table 4. Effect of agitation temperature on specific surface area of chitosan-deposited activated carbon

Agitation temperature(°C)	Specific surface area ($m^2 \cdot gr^{-1}$)
15	702
24	696
40	683
60	679

감소하나, 그 이상의 시간에서는 비표면적이 거의 일정함을 보였다. 또한 교반온도를 15~60°C까지 변화시키고 교반시간을 5시간으로 하여 제조한 담지율 2wt%인 키토산 첨착활성탄의 비표면적을 조사하여 Table 4에 나타내었다. 교반온도가 높아짐에 따라 비표면적은 크게 변화하지 않아 키토산 첨착활성탄 제조시 교반조건으로는 실온에서 1시간정도가 적절함을 알았다.

3.1.3. 키토산 종류의 영향

키토산은 게나 새우 등의 갑각에서 주로 추출된 키틴에서 제조될 수 있는데, 키틴추출 또는 키토산 제조과정의 조건에 따라 키토산의 특성을 나타내는 분자량 및 탈아세틸화도가 달라진다. Table 5는 분자량과 탈아세틸화도가 각각 다른 키토산 3종류를

Table 5. Variation of specific surface area of chitosan-deposited activated carbon prepared with various chitosans

Chitosans	Chitosan concentration(%(w/v))	Specific surface area($m^2 \cdot gr^{-1}$)
-	-	844
Cs-1	2.0	838
Cs-2	2.0	694
Cs-3	2.0	840
Cs-1	0.5	839
"	1.0	842
"	5.0	836
"	10.0	840

Note) Chitosan loading : 2.0wt%. agitation time : 1hr

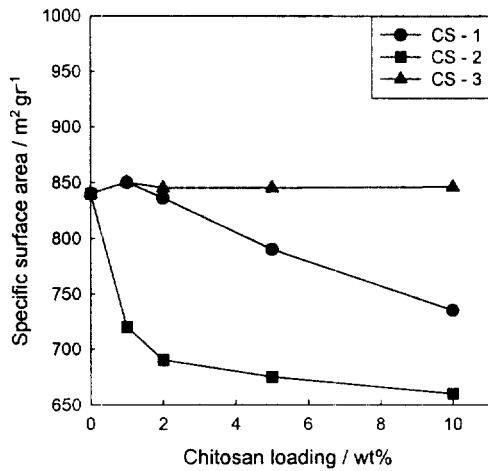


Fig. 2. Variation of specific surface area with various chitosan loading for chitosan Cs-1, Cs-2, and Cs-3.

1 vol% 초산용액에 용해시켜 제조한 키토산 첨착활성탄과 초산용액중의 키토산(Cs-1)의 농도를 변화시켜 제조한 키토산 첨착활성탄에 대한 비표면적을 조사한 결과를 나타낸 것이다.

분자량이 작은 키토산 Cs-2의 경우는 비교적 큰 비표면적의 감소를 보였고, 분자량이 큰 키토산 Cs-1과 Cs-3은 비표면적이 약간 감소는 하였으나 거의 유사한 값을 나타내었는데, 키토산 Cs-1의 경우 키토산 농도의 증가와 함께 비표면적은 거의 변화가 없어 고농도의 키토산 용액을 사용하더라도 비표면적은 크게 변하지 않음을 알았다.

3.1.4. 키토산 첨착량의 영향

키토산은 천연 고분자물질로서 다공성의 활성탄에 다량 첨착하게 되면 세공면적이 달라지게 될 것으로 예상되므로 키토산 Cs-1, Cs-2 및 Cs-3을 각각 활성탄에 첨착하는 양을 달리하여 제조한 키토산 첨착활성탄에 대한 비표면적을 조사하여 Fig. 2에 나타내었다. 분자량이 작은 키토산 Cs-2의 경우는 소량의 첨착으로도 크게 비표면적이 감소하였고 키토산 Cs-1은 약 2wt%에서부터 감소하지만 분자량이 큰 키토산 Cs-3의 첨착시에는 10wt% 첨착시까지는 거의 변화가 없이 원래의 활성탄 비표면적을 유지함을 알았다. 이러한 경향은 분자량이 작으면 활성탄의 micropore까지 쉽게 확산되지만, 분자량이 큰 경우

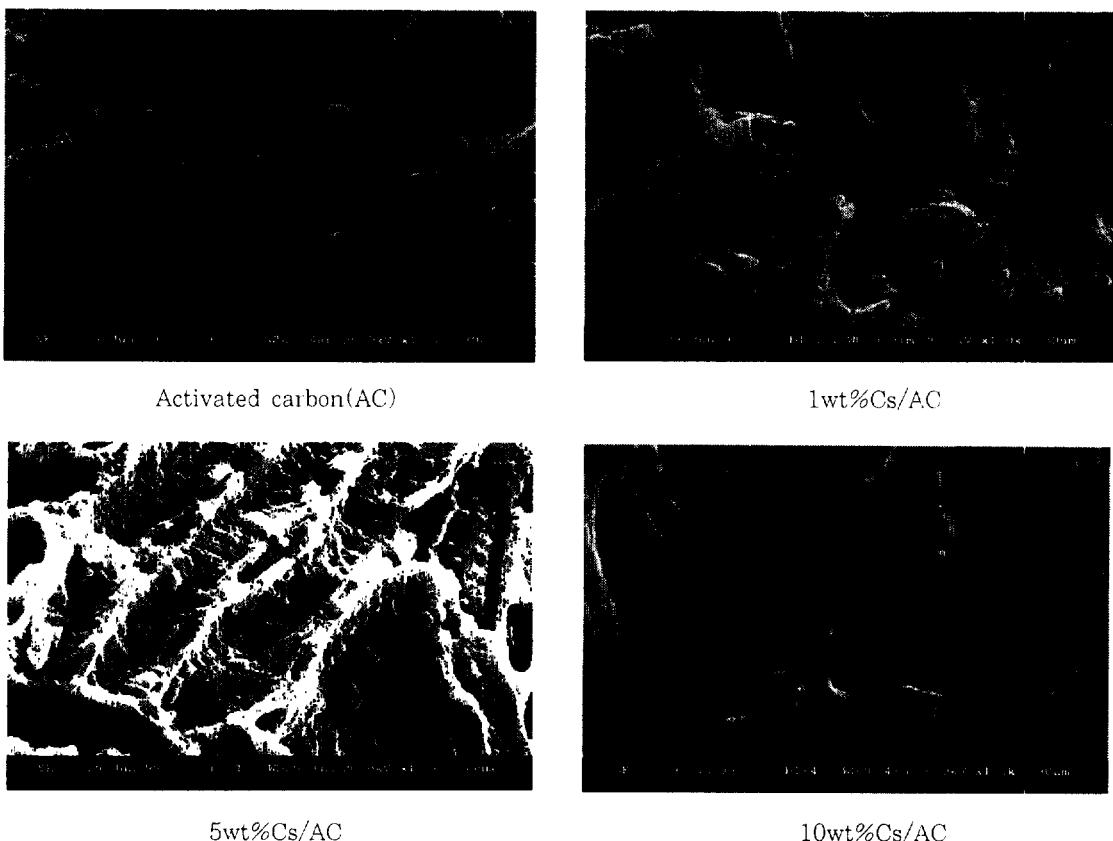


Fig. 3. Scanning electron microphotographs of chitosan-deposited activated carbons(chitosan Cs-2, magnification $\times 1,000$).

는 macropore와 같은 큰 세공에 침착되어 비표면적의 감소에는 크게 영향을 주지 않은 것으로 생각된다.

3.2. 키토산 첨착활성탄의 표면상태

키토산은 고분자 물질로서 산용액에 용해되어 활성탄 표면에 담지되는데 그 키토산이 표면에 어떤 상태로 고정되어 있는지를 알아 보기 위하여 주사형 전자현미경(SEM)으로 관찰하였다. Fig. 3에는 키토산(Cs-2)의 첨착량이 0, 1, 5와 10wt%인 키토산 첨착활성탄에 대한 첨착상태를 관찰한 전자현미경 사진이다. 키토산의 첨착량이 증가함에 따라 활성탄의 모서리나 각 부분이 부드럽게 되는 경향을 보이고, 특히 높은 담지율인 10wt% 경우는 도포된 상태가 뚜렷하게 나타났다. 이와 같이 키토산은 활성탄 표면에 좋은 분산상태로 균일하게 첨착되어 있

음을 알 수 있었다.

3.3. 키토산 첨착활성탄의 안정성

3.3.1. 열적 안정성

키토산 첨착활성탄은 처리하고자 하는 가스나 폐수 등의 온도변화에도 안정성을 유지해야 한다. 본 연구에 사용한 활성탄, 키토산(Cs-2) 및 담지량을 달리한 키토산 첨착활성탄에 대한 열분석 실험을 통하여 열적 안정성을 조사하여 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 좌측에는 일정속도로 가열할 때 발생한 중량변화를 나타내었고, 우측의 시차열 변화($\Delta T/\mu V$)는 승온과정에서 발생한 온도차를 의미한다. 활성탄은 온도가 증가함에 따라 탈수 후 안정하나, 키토산은 60°C 부근에서 탈수되고, 약 250°C부터 분해로 인해 감량이 일어났다. 그런데, 키토산 첨착활

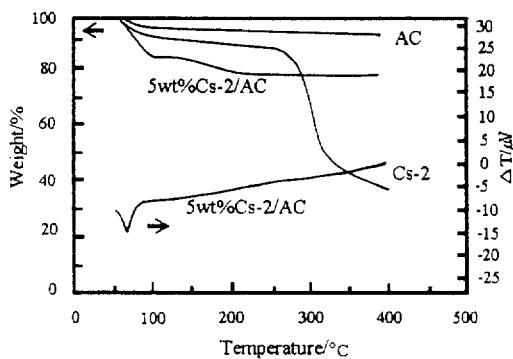


Fig. 4. TG-DTA curves of activated carbon, chitosan(Cs-2), and chitosan-deposited activated carbons.

성탄의 경우는 키토산과 같이 탈수되지만 분해는 키토산보다 훨씬 낮은 150°C 부근에서 시작되어, 키토산은 활성탄 표면에 물리적으로 부착되어 있음을 알았다. 그래서 본 연구에서 제조한 키토산 첨착활성탄은 약 150°C까지는 열적으로 안정하나 그 온도 이상에서는 분해되어 그 기능이 소실될 것으로 생각되었다.

3.3.2. 용액중의 안정성

키토산 첨착활성탄은 pH가 다른 여러 용액에서 안정하게 첨착상태를 유지해야 하므로, 여러 pH 용

Table 6. The stability of chitosan-deposited activated carbon in various pH solutions

pH	Solution temperature(°C)		
	20	40	60
2.37	++	++	++
3.00	++	++	++
3.90	+	+	+
4.20	-	-	-
5.45	-	-	-
6.30	--	--	--
11.90	--	--	--
13.30	--	--	--

Note) ++ : very soluble, +:slightly soluble,
- : very slightly soluble, --:insoluble

액 중에서 키토산 첨착활성탄의 안정성을 조사하였다. Table 6은 여러 pH 용액 중에서 키토산 첨착활성탄의 안정성을 용해정도로 나타낸 것이다. 소정의 각 pH 용액은 0.1N~1N의 HCl과 NaOH 용액을 사용하여 제조하여 pH 메터로 확인하였다. 키토산 첨착활성탄은 약 pH 4 이상에서 용해되지 않아 안정하나 확실하게 안정한 영역은 약 pH 6 이상이었고, 용액온도 60°C까지는 전혀 영향이 없음을 알 수 있었다.

3.4. Cr(VI)의 흡착

키토산 첨착활성탄의 Cr(VI) 흡착특성을 알아보기 위하여, pH 7의 23.5ppm Cr(VI)용액을 사용하여 36.8°C에서 흡착실험을 하였다. 제거율은 흡착전후의 농도로부터 구하여 Table 7에 나타내었다. 사용한 키토산은 Cs-2이었고, 각 흡착제 0.03g을 사용하여 충분히 흡착평형에 도달되도록 48시간 흡착시켰다. 정제 활성탄에 키토산을 첨착하면 원래의 활성탄 자체(0wt%) 또는 키토산(100wt%)만의 제거율보다 크게 증가하였고 10wt% 이상에서 약간 감소하는 경향을 보였다.

키토산의 중금속 흡착은 아미노기($-NH_2$)의 칼레이팅 효과에 의한 것으로 알려져 있다. 그 키토산을 활성탄 표면에 물리적으로 첨착할 경우 새로운 흡착점이 생성되리라고는 생각할 수 없고, 첨착량이 10wt% 이상 증가하면 Cr(VI)의 흡착량이 감소하므로, 키토산이 첨착된 활성탄에서 흡착력이 향상된 것은 활성탄이 근본적으로 가지고 있는 흡착력과 활성탄 표면에 분산된 키토산의 흡착력이 복합적으로 나타낸

Table 7. The removal of Cr(VI) on chitosan-deposited activated carbon with various chitosan loading at 36.8°C

Chitosan loading(wt%)	Removal(%)
0(AC)	84.0
1	92.4
5	92.8
10	91.8
100(Cs-2)	65.9

효과로 해석된다. 그래서 이 두 흡착력의 적절한 복합효과가 나타날 수 있도록 키토산을 활성탄에 약 5wt%되게 첨착하면 Cr(VI) 제거능력이 향상된 가능 활성탄이 얻어짐을 알 수 있었다.

4. 결 론

계 껍질을 원료로 한 키토산 3종류를 사용하여 키토산 첨착활성탄을 제조하는 과정에서, 키토산의 종류, 첨착량 및 첨착조건의 변화에 따른 비표면적과 표면변화 및 안정성을 조사하여 키토산 첨착활성탄의 중금속 흡착제로의 활용가능성을 검토한 결과는 다음과 같다.

- 1) 키토산을 초산용액에 용해하여 제조한 첨착활성탄의 경우 비표면적의 감소가 가장 작았고, 초산농도는 거의 무관하였으며, 키토산 첨착시 초산용액의 교반시간은 1시간 정도, 교반온도는 실온이 적절하였다.
- 2) 분자량이 작은 키토산은 소량의 첨착으로도 비표면적을 크게 감소시켰고, 큰 분자량의 키토산은 10wt%까지 거의 일정하게 원래 활성탄의 비표면적을 유지하였다.
- 3) 키토산은 활성탄 표면에 균일하게 물리적으로 첨착되어 있었고, 약 150°C 이하의 온도에서 열적으로 안정하였다. 약 pH 6 이상의 용액에서 안정하므로 공기나 폐수처리용 흡착제로 효과적으로 활용될 수 있음을 알았다.
- 4) 키토산을 활성탄에 첨착하면 Cr(VI)의 제거율이 활성탄이나 키토산 자체의 경우보다 크게 향상되었다. 이는 첨착된 키토산이 활성탄 자체의 흡착력을 향상시킨 것으로 해석되며, 키토산을 활성탄에 약 5wt%되도록 첨착하면 키토산과 활성탄의 중금속 흡착기능이 효과적으로 나타남을 알았다.

참 고 문 헌

1. 김용언, "활성탄 흡착특성과 재생기술," 첨단환경기술, 9, 6~23(1994).
2. 하기성, "수처리에 있어서 흡착기술의 기초와 응용," 화학공업과 기술, 14(2), 110~119(1996).
3. 北川睦夫, 김용권, 활성탄 수처리기술과 관리, 신광문화사(1995).
4. 이성식, 유명호, 김형준, 박성운, 전성균, "분말 활성탄과 표면개질 활성탄에 의한 수용액중 니트로페놀의 흡착," 대한환경공학회지, 21(2), 277~283(1999).
5. Foster, A. B. and Webber, J. M., "Chitin," *Advances in Carbohydrate Chemistry*, Vol. 15, pp. 371~393(1960).
6. Rockstein, M., *The Chemistry of Insect Cuticle, Biochem. of Insects*, Univ of Miami Coral Gable, Florida Academic Press, NY, (1978).
7. Hackman, R. H., "Studies on Chitin I. Enzymic Degradation of Chitin and Chitin Esters," *Australian J. Biol. Sci.*, 7, 168~178(1954).
8. キチン, キトサン 研究會 編, キチン, キトサン の應用, 技報堂出版社(1990).
9. Muzzarelli, R. A., CHITIN, Pergamon Press, NY(1977).
10. Austin, P. R. and Sennett, S., *Chitin in Nature & Technology*, Plenum Press(1986).
11. Mima, S., Miya, M., Iwamoto, R. and Yoshikawa, S., "Highly Deacetylated Chitosan and Its Properties," *J. Appl. Polym. Sci.*, 28, 1909~1917(1983).
12. 안호근, 라덕관, 문일식, "폐 계·새우껍질로부터 키토산의 직접제조에 관한 연구," 대한환경공학회지, 19(6), 833~842(1997).
13. 이성홍, 박상옥, 박상원, "개껍질의 중금속처리에 관한 연구(I) -Cd(II), Zn(II), Pb(II), Cu(II)의 흡착특성-", 한국폐기물학회지, 10(3), 379~385(1993).
14. 김창호, 장병권, 최규석, 'Chitin 및 Chitosan에의 고정화 탄닌의 금속이온 흡착특성에 관한 연구,' 공업화학, 4(1), 204~215(1993).
15. 조성관, 김선정, 정병욱, 김재진, 최규석, 이영무, "부분탈아세화된 키토산의 폐수처리효과," 공업화학, 5(5), 899~903(1994).