

합성폐수 내 인을 제거하기 위한 $TiCl_4$ 농도 및 초기 pH 최적조건 도출

신소연 · 김종호* · 안종화†

강원대학교 환경공학과
*전남대학교 응용화학공학부

Optimization of $TiCl_4$ Concentration and Initial pH for Phosphorus Removal in Synthetic Wastewater

So-Yeun Shin · Jong-Ho Kim* · Johng-Hwa Ahn†

Department of Environmental Engineering, Kangwon National University

*Department of Applied Chemical Engineering, Chonnam National University

(Received 29 June 2015, Revised 6 October 2015, Accepted 21 October 2015)

Abstract

This study experimentally determined the effect of titanium tetrachloride ($TiCl_4$) concentration ($[TiCl_4]$) (0.25-0.55 mM) and initial pH (3-11) on phosphorus (P) removal in synthetic wastewater (2 mg P/L). The P removal efficiency increased when $[TiCl_4]$ increased. The P removal efficiency showed a parabolic trend with an inflection point at pH 7. At the molar ratio of $TiCl_4$ and P>6.2, the P removal efficiency was over 90% and the residual P concentration was less than 0.2 mg/L. Within the design boundaries, the complete P removal could be achieved at $7.0 \leq \text{initial pH} \leq 8.5$ and $0.43 \leq [TiCl_4] \leq 0.55$ mM. The final pH was over 5.8 at initial pH ≥ 7.7 and $[TiCl_4] \geq 0.35$ mM. The results showed that $TiCl_4$ was effective in P removal in water so that it could be an alternative chemical for P removal.

Key words : Coagulant, Initial pH, Optimization, Phosphorus, Titanium tetrachloride

1. Introduction

환경부는 공공수역의 생태계 보전을 목적으로 공공하수처리시설의 방류수 수질기준 중 총인(total phosphorus, T-P)을 2012년부터 I지역(처리용량 500 m³ 이상)기준 0.2 mg/L로 강화하였다(MOE, 2014b). 인은 주로 인산염 형태로 생활하수, 산업폐수 내에 존재하며 부영양화의 원인이다. 부영양화는 수중의 산소를 소비해 수중생물을 죽게 하고 물을 부패시키는 등 수질을 악화시킨다(Zhou et al., 2008). 따라서 인 제거에 대한 여러 가지 방안을 강구하고 있으며 수질오염 관리지표의 변화요구를 반영해 생태계보전이 강화되었다. 수중의 인산염은 용해도가 비교적 낮아 침전물 생성이 용이한 물질이다. 따라서 인 제거는 일반적으로 미생물에 흡수되어 처리되는 생물학적 처리방법과 응집제와 침전물을 생성하여 처리되는 물리·화학적 처리방법, 생물학적 처리와 물리·화학적 처리를 병행한 처리방법이 있다. 그 중 생물학적 처리방법은 다양한 운전조건이 요구되며 제거 가능한 인 농도의 한계가 있어 방류수 수질기준에 적

합하도록 인을 처리하기 위해서는 물리·화학적 처리방법의 도움이 필요하다(Rittmann and McCarty, 2002).

일반적으로 물리·화학적 처리는 알루미늄염, 철염, 석회 등의 응집제를 이용해 수중의 인산염을 난용성물질로 응집시켜 침전 제거하며 응집에 영향을 끼치는 인자들은 pH, 응집제 투입량, 알칼리도, 온도 등이 있다. 특히 pH와 응집제 투입량은 응집에 중요인자로 보고되고 있다(Duan and Gregory, 2003). 기존에 사용하고 있는 응집제는 일반적으로 금속염으로 이루어져 있다(Weon and Lee, 2004). 대부분의 금속은 난분해성이며 세포독성과 돌연변이, 암을 유발할 가능성이 있고, 환경오염에 큰 영향을 끼칠 수 있다(Muisa et al., 2011). 특히 알루미늄 계열의 응집제는 응집 과정에서 발생하는 알루미늄 이온이 생체 내 축적 될 경우 알츠하이머 등 신경계질환을 일으킬 수 있는 위험성이 있다(Nayak, 2002). 또한 기존 응집제들은 많은 하수슬러지를 발생시키는 문제점을 가지고 있다(Kim et al., 2013). 산업의 발달과 인구 증가로 생활하수의 발생량이 증가하고 이에 따라 하수슬러지의 발생량도 증가(2012년 기준 전년도 대비 17% 증가)하고 있다(KWWA, 2012). 이러한 기존 응집제들의 인체에 유해할 수 있는 가능성과 슬러지 발생의 문제점으로 새로운 응집제의 개발이 필요하며 하수슬러지를 재활용하는 방안이 연구되고 있다.

티타늄계열 응집제는 이러한 기존 응집제들의 문제점을 해결하기 위해 대체될 수 있는 물질로 제시되고 있다(Shon

* To whom correspondence should be addressed.

johngghwa@kangwon.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

et al., 2007; Upton and Buswell, 1937). 티타늄은 인체 골격, 생물학의 장비로 사용할 정도로 생체에 대해 거부반응이 없고, 안정적인 물질로 설명되고 있다(Mishnaevsky et al., 2014; Sun et al., 2013). 따라서 현재 많이 사용되고 있는 알루미늄계열의 응집제에 비해 환경에 유해하지 않으며 안정적이라 판단한다. 또한 티타늄계열의 응집제는 응집 후 응집슬러지를 소성하여 이산화티탄염(TiO_2)으로 재활용 가능하며 기존 응집제들과 유사한 제거효율을 가지고 있어 티타늄계열의 응집제에 대한 다양한 연구가 이루어지고 있다. 이전 연구에서는 티타늄계열의 응집제를 이용해 유기물, 탁도 등의 제거에 초점을 맞춰 왔다(Hussain et al., 2014; Zhao et al., 2011; Zhao et al., 2014). 따라서 본 연구에서는 티타늄계열의 응집제를 사용하여 인 제거 시 방류수 인 수질기준(0.2 mg/L)이하로 처리할 수 있는지 알아보고, 수중의 인 제거를 위한 최적의 응집제 농도 및 초기 pH를 도출하고자 하였다.

2. Materials and Methods

2.1. 실험방법

실험에 사용한 합성폐수는 K_2HPO_4 (98%, 대정화금), NaHCO_3 (99.5-100.3%, Wako), 증류수 등을 이용하여 2 mg P/L, 알칼리도 100 mg CaCO_3/L 로 제조하여 사용하였다(Choi and Joo, 2011). 제조된 합성폐수의 pH는 8.1 ± 0.1 이었다. 초기 pH에 따른 실험은 NaOH (97.0%, 대정화금), HCl (35.0%, 대정화금)을 5 N로 제조하여 합성폐수의 초기 pH를 조절하였다. 티타늄계열의 응집제는 TiCl_4 (20 wt%, (주)빛과 환경)를 사용하였다. 본 연구에 사용된 Jar-tester는 6개의 패들로 이루어져있으며 교반속도 조절이 가능한 Jar-tester (FC6S, Velp scientifica)를 사용하였다. 동일한 시료량(500 mL)을 사용하여 TiCl_4 의 농도($[\text{TiCl}_4]$)와 pH에 따른 인 제거실험을 진행하였다. Jar-test 처리조건은 1분 동안 급속교반(120 rpm) 후, 20분 동안 완속교반(30 rpm)을 거쳐 30분 동안 침전하였다(Kim et al., 1998; Kim et al., 2011).

2.2. 분석방법

응집실험 전, 후 pH(UB-10, DENVER instrument)를 측정하였고, 인 농도는 상등액을 GF/C ($0.45 \mu\text{m}$)로 여과하여 Standard method 4500-P (APHA, AWWA, and WEF, 2012)에 따라 분석한 후 제거효율을 구하였다. 응집제와 인의 몰 비는 주입된 응집제의 몰농도를 합성폐수 내 인의 몰농도로 나눈 값으로 표현하였다. 인 농도 분석에는 UV-Vis Spectrophotometer (Libra S60, Biochrom)를 사용하였다.

2.3. 반응표면분석법

실험에 사용한 실험계획법은 2차 모형의 추정을 위한 연구에 일반적으로 사용되는 최적화 알고리즘인 반응표면분석법(response surface analysis, RSA)의 중심합성설계법(central composite design, CCD)를 적용하였다. 반응표면분석법은 중심합성설계법에 의해 계획된 실험을 수행하여 데이터

를 얻은 후에 회귀분석을 통해 반응표면을 추정한다. 추정된 반응표면식을 이용해 독립변수의 변화에 따른 반응변수의 변화정도를 분석하는 민감도 분석을 행하며 실험결과들을 연속적으로 분석하여 체계적이고 신뢰도가 높은 최적조건을 산출할 수 있도록 한다(Chae, 2012). 실험설계 및 분석은 통계프로그램인 미니탭(Minitab Inc. Release 14)을 사용하였다. 반응표면분석법을 통해 해석된 결과는 분산분석(analysis of variance, ANOVA)을 통해 유의성을 검토하였다. 분산분석은 특성치의 산포를 제공함으로써 나타내고 이 제공함을 실험과 관련된 요인별 제공함으로써 분해하고 각각의 오차의 자유도로 나누어 각 요인별로 계산된 분산과 오차항의 분산을 비교해 어느 요인들이 큰 분산을 가지고 있는가를 규명하는 분석이다. 이를 통해 독립변수들과 모델의 상관성을 해석하며 모델의 정확성을 예측하고 평가한다(Lee, 2008).

3. Results and Discussion

3.1. TiCl_4 의 농도와 초기 pH에 따른 인 제거효율

인 제거효율은 TiCl_4 의 농도가 증가할수록 증가하였으며 $[\text{TiCl}_4]$ 가 0.40 mM, 즉 $[\text{TiCl}_4]/[\text{P}]$ 의 몰 비가 6.2일 때 방류수 수질기준(MOE, 2014a)인 0.2 mg/L 이하로 만족하였고 인 제거효율은 90.3%로, 90% 이상의 제거효율을 보였다(Fig. 1). 선행연구(Kim et al., 2013)의 경우 실제 하수처리장 생물학적 처리수(총인= 1.49 mg/L) 처리 시 $[\text{TiCl}_4]/[\text{P}]$ 의 몰 비가 5.7일 때 인 제거효율이 91.9%로 본 연구 결과와 유사하였다. 응집 후 pH는 응집 전 pH 8.1 ± 0.1 에서 $[\text{TiCl}_4]=0.25 \text{ mM}$ 일 때 pH 6.9, $[\text{TiCl}_4]=0.55 \text{ mM}$ 일 때 pH 6.0로 $[\text{TiCl}_4]$ 가 증가함에 따라 최종 pH는 감소하였다. 최종 pH(6.0-6.9)는 수질오염물의 배출허용기준(pH 5.8-8.6)에 적합하였다(MOE, 2014a).

$[\text{TiCl}_4]$ 를 0.45 mM로 고정하고 초기 pH에 따른 인 제거효율을 살펴보았다. 초기 pH 3-11의 범위에서 인 제거효율은 초기 pH가 증가할수록 증가하며 pH 7까지 99.6%로 증가하였다. 그러나 초기 pH가 7 이상에서는 인 제거효율이 감소하며 pH 7에서 최고 제거효율을 보였다(Fig. 2). 선행

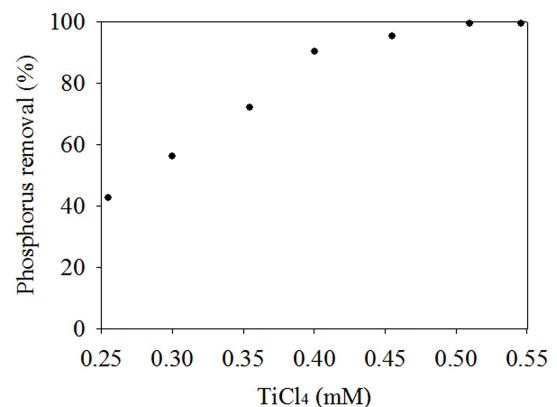


Fig. 1. Effect of TiCl_4 concentration on phosphorous removal efficiency.

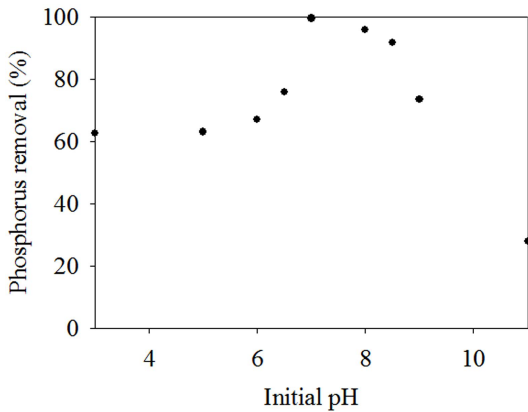


Fig. 2. Effect of solution initial pH on phosphorous removal efficiency at [TiCl₄]=0.45 mM.

연구(Zhao et al., 2011)에서 TiCl₄를 이용해 pH 4-11의 범위에서 실험한 결과 UV254 제거효율의 경우 pH 8까지 95%로 제거효율이 증가하다가 pH 8 이상에서는 급격히 감소하는 것을 보였으며 DOC 제거효율의 경우 pH 9까지 85%로 제거효율이 증가하다가 pH 9이상에서는 감소하였다. 제거 대상 물질은 다르지만 모두 포물선의 형태를 보이며 본 실험의 결과와 유사한 경향을 보였다. pH 7이하에서 인 제거효율이 낮은 이유는 산성조건에서 인산염은 수소이온을 가진 HPO₄²⁻, H₂PO₄⁻, H₃PO₄형태(식 (1) - 식 (3))로 존재하려한다(Sawyer et al., 2003). 따라서 산성조건에서는 수소이온을 가진 인산염이 수소이온과 용해가 어려워 금속이온과 응집이 제한된다고 판단된다.



염기성 조건에서는 OH⁻의 농도가 높아져 티타늄이온이 OH⁻과 결합해 Ti(OH)₄(s) 형태로 금속수화물을 생성해 응집에 참여도가 떨어져 인 제거효율이 감소하는 것으로 판단된다(Zhao et al., 2011).

3.2. TiCl₄의 농도와 초기 pH에 따른 반응표면분석법

본 연구는 응집에 중요인자로 보고되고 있는 응집제 투입량과 초기 pH를 독립변수로 하여 인 제거효율의 최적조건을 알아보고자 중심합성설계법에 따라 실험을 계획한 후 실험을 수행하였다(Table 1). 선행연구(Kim et al., 2013; Zhao et al., 2011)와 3.1절의 결과에 따라 [TiCl₄]는 인 제거효율이 90% 이상인 범위 중 0.45 mM를 중심점으로 하여 0.35-0.55 mM, 초기 pH는 변곡점을 보이는 pH 7을 중심점으로 하여 pH 5.5-8.5의 범위에서 2인자 설계를 하여 총 9개의 실험점과 실험 자체의 순수오차를 보정하기 위해 중앙점(pH 7, 0.45 mM)을 3회 반복하여 총 11개의 실험을 수행하였다.

중심합성설계법에 따라 진행된 실험결과는 실험범위 내 ([TiCl₄]=0.35-0.55 mM, 초기 pH=5.5-8.5)에서 인 제거효율은 65.3-99.0%로 나타났다(Table 1). 인 제거효율을 종속변수로 반응표면분석 결과 1차식은 결정계수(R²)가 작고 적합성결여가 만족하지 않아 적합하지 않다고 판단하여 2차식을 도출하였다(식 (4)). 회귀분석모형의 결정계수는 추정된 회귀모델의 적합성을 나타낸다. 결정계수의 범위는 0 ≤ R² ≤ 1이며, 결정계수가 1에 가까울수록 추정된 회귀모델이 정확하게 반응을 예측할 수 있음을 보여준다(Lee, 2008). 회귀모델의 결정계수는 0.987로 신뢰할 수 있으며 모델이 반응을 정확하게 예측할 수 있음을 알 수 있다. 회귀모델의 1차항, 2차항, 상호항 모두 p-value는 0.001이하로 유의성이 인정되었다. 적합성결여(lack of fit)는 0.062(p-value>0.05)로 만족하여 유의하였다(Table 2). 또한 모든 항의 p-value도 0.05이하로 모든 항이 인 제거효율에 상관성이 높은 것으로 판단된다.

$$\begin{aligned} \text{Phosphorus removal (\%)} = & 343.00 + 81.29 \times (\text{Initial pH}) \\ & + 521.79 \times [\text{TiCl}_4] - 6.33 \times (\text{Initial pH})^2 - 783.14 \\ & \times [\text{TiCl}_4]^2 + 33.92 \times (\text{Initial pH}) \times [\text{TiCl}_4] \end{aligned} \quad (4)$$

등고선도(Fig. 3(a))를 보면 간격이 [TiCl₄] 축에 비해 초기 pH 축이 더 조밀한 것을 볼 수 있다. 이는 본 실험구간에서 인 제거효율이 [TiCl₄]의 변화보다 초기 pH의 변화에 더 민감한 것을 알 수 있다. 표면도(Fig. 3(b))는 [TiCl₄]과 초기 pH에 대하여 인 제거효율에 따른 추세를 보여주고

Table 1. Experimental design, and phosphorus removal and final pH

	Trial	Independent variables		Observation	
		Initial pH	TiCl ₄ (mM)	Phosphorus removal (%)	Final pH
Linear design	1	5.5	0.35	65.3	3.0
	2	8.5	0.35	80.3	6.5
	3	5.5	0.55	63.4	2.8
	4	8.5	0.55	98.7	5.9
	5 ^a	7.0	0.45	99.0 ± 0.8	5.2 ± 0.4
Quadratic design	6	5.5	0.45	73.9	2.8
	7	8.5	0.45	95.0	6.3
	8	7.0	0.35	82.8	6.2
	9	7.0	0.55	98.9	3.9

^a Center point was replicated three times (average±standard deviation)

Table 2. Analysis of variance for response of dependent variables (phosphorus removal and final pH)

Responses	Sources	DF ^a	SS ^b	MS ^c	F-value	P-value
Phosphorus removal (%)	Model	5	2013.74	402.748	73.36	0.000
	Linear	2	1027.35	513.675	93.56	0.000
	Quadratic	2	882.86	441.429	80.40	0.000
	Cross-product	1	103.53	103.531	18.86	0.007
	Residual	5	27.45	5.490	-	-
	Lack of fit	3	26.31	8.769	15.32	0.062
	Pure error	2	1.14	0.572	-	-
Total	10	2041.19	-	-	-	
Final pH	Model	2	11.09	5.544	20.39	0.008
	Linear	2	11.09	5.544	20.39	0.008
	Residual	4	1.09	0.272	-	-
	Lack of fit	2	0.74	0.369	2.11	0.321
	Pure error	2	0.35	0.175	-	-
	Total	6	12.18	-	-	-

^aDF: Degree of freedom, ^bSS: Sum of squares, ^cMS: Mean squares

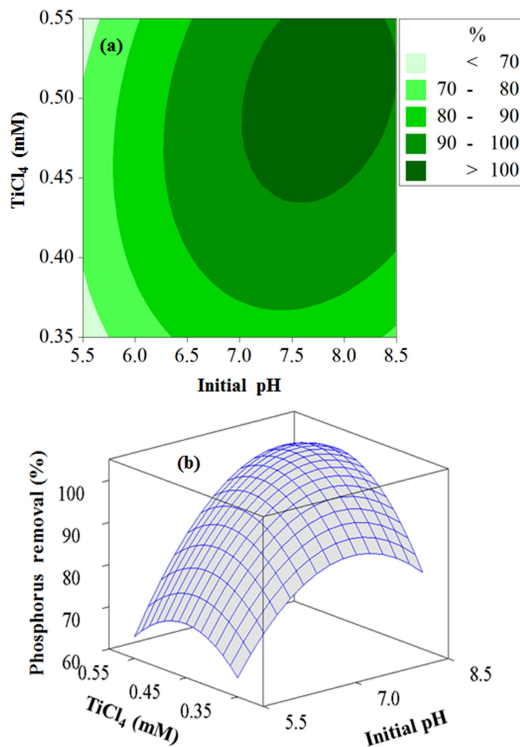


Fig. 3. Two-dimensional contour plots (a) and three-dimensional contour plots (b) of the quadratic model for phosphorus removal (Eq. (4)) with respect to $TiCl_4$ concentration and initial pH within the design boundaries.

있다. 실험구간에서 인의 완전한 제거는 초기 pH 7.0-8.5, $[TiCl_4]$ 가 0.43-0.55 mM 범위 내에서 이루어지는 것으로 예측되었다.

최종 pH는 중심합성설계법에 따라 실험을 수행한 결과 실험범위 내($[TiCl_4]$ = 0.35-0.55 mM, 초기 pH = 5.5-8.5)에서 2.8-6.5로 나타났다(Table 1). 최종 pH를 종속변수로 반응표면분석 결과 1차식을 만족하였다(식 (5)). 회귀모델의 결정계수는 0.866으로 나타났다. 1차항의 p-value는 0.01이하로

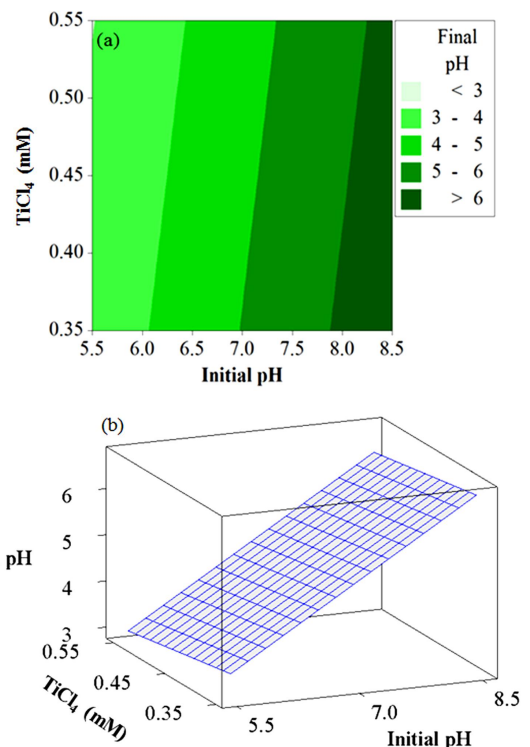


Fig. 4. Two-dimensional contour plots (a) and three-dimensional contour plots (b) of the first-order model for final pH (Eq. (5)) with respect to $TiCl_4$ concentration and initial pH within the design boundaries.

유의성이 인정되었다. 모델의 적합성결여(lack of fit)는 0.321 (p-value>0.05)로 만족하여 유의하였다(Table 2). 초기 pH항에 대한 p-value는 0.05이하로 만족하였지만 $[TiCl_4]$ 항은 0.481(p-value<0.05)로 유의성에 만족하지 않았다. 따라서 $[TiCl_4]$ 항은 모델과의 상관관계가 낮다는 것을 알 수 있다.

$$\text{Final pH} = -1.96 + 1.10 \times (\text{Initial pH}) - 2.03 \times [TiCl_4] \quad (5)$$

등고선도(Fig. 4(a))를 보면 간격이 $[TiCl_4]$ 축에 비해 초기

pH 측이 더 조밀한 것을 볼 수 있다. 이는 본 실험구간에서 최종 pH가 [TiCl₄]의 변화보다 초기 pH의 변화에 더 민감한 것을 알 수 있다. 표면도(Fig. 4(b))는 [TiCl₄]과 초기 pH에 대하여 최종 pH에 따른 추세를 보여주고 있다. 실험구간에서 초기 pH 7.7 이상, [TiCl₄]가 0.35 mM 이상의 범위 내에서 최종 pH는 5.8 이상으로 예측되었다. 또한 인 제거효율에 따른 분석결과와 최종 pH에 따른 분석결과에서 초기 pH 7.7 이상, [TiCl₄] 0.37 mM 이상의 범위 내에서 인 제거효율은 90% 이상, 최종 pH는 5.8 이상으로 예측되었다. 또한 방류수 인 수질기준(0.2 mg/L 이하)과 수질오염물의 배출허용기준(pH 5.8-8.6)에 만족하였다(Fig. 3과 4).

4. Conclusion

티타늄 계열의 응집제 TiCl₄를 사용하여 인을 제거하였을 때 티타늄과 인의 몰 비가 6.2이상일 경우 방류수 수질기준인 0.2 mg/L 이하로 만족하였으며 90% 이상의 인 제거효율을 보였다. 인 제거효율은 초기 pH가 증가할수록 증가하다가 pH 7부근에서는 변곡점을 보이며 점차 감소하였으며 초기 pH 7, 응집제 농도 0.45 mM의 조건에서 99.0%로 가장 높게 나타났다. 본 실험구간에서 초기 pH 7.0-8.5, [TiCl₄]가 0.43-0.55 mM 범위 내에서 인의 완전 제거가 이루어지는 것으로 예측되었으며, 초기 pH 7.7 이상, [TiCl₄]가 0.35 mM 이상에서는 최종 pH가 5.8 이상으로 예측되었다. 또한 초기 pH 7.7 이상, [TiCl₄] 0.37 mM 이상에서 인 제거효율은 90% 이상, 최종 pH는 5.8이상으로 예측되었다. 따라서 수중의 인 제거에 TiCl₄가 기존 응집제를 대체할 수 있을 것으로 판단한다.

Acknowledgement

본 연구는 환경부의 환경정책기반공공기술개발사업에서 지원받았습니다.

References

American Public Health Association, American Water Works Association and Water Environment Federation (APHA, AWWA, and WEF). (2012). *Standard Method for the Examination of Water & Wastewater, 22nd Edition*, American Public Health Association, American Water Works Association and Water Environment Federation, Washington D. C., USA.

Chae, H. J. (2012). *The Optimization of Culture Medium with Food Waste Compost for Oyster Mushroom using the Response Surface Analysis*, Master's Thesis, Kangwon National University, Kangwon, Korea. [Korean Literature]

Choi, J. S. and Joo, H. J. (2011). Study on Change of Microbial Activity and Removal Efficiency of Phosphorus with Alum Injection in the Biological Process, *Journal of Korea Society on Water Environment*, 27(2), pp. 188-193. [Korean Literature]

Duan, J. and Gregory, J. (2003). Coagulation by Hydrolysing Metal Salt, *Advances in Colloid and Interface Science*,

100-102, pp. 475-502.

Hussain, S., Leeuwen, J., Chow, C. W. K., Aryal, R., Beecham, S., Duan, J., and Drikas, M. (2014). Comparison of the Coagulation Performance of Tetravalent Titanium and Zirconium Salts with Alum, *Chemical Engineering Journal*, 254, pp. 635-646.

Kim, J. B., Park, H. J., Lee, K. W., Jo, A. R., Kim, M. W., Lee, Y. J., Park, S. M., Lee, K. Y., Shon, H. K., and Kim, J. H. (2013). Application of Ti-salt Coagulant and Sludge Recycling for Phosphorus Removal in Biologically Treated Sewage Effluent, *Korean Journal Chemical Engineering Research*, 51(2), pp. 257-262. [Korean Literature]

Kim, J. H., Cho, D. L., Kim, G. D., Gao, B., and Shon, H. K. (2011). Titania Nanomaterials Produced from Ti-Salt Flocculated Sludge in Water Treatment, *Catalysis Surveys from Asia*, 15, pp. 117-126.

Kim, S. G., Ryoo, J. I., and Ryu, B. S. (1998). Determination of Coagulant Dosage with Alkalinity and Colloidal Organism Matter, *Journal of Korea Society on Water Environment*, 14(2), pp.161-166. [Korean Literature]

Korea Water and Wastewater Works Association (KWWA). (2012). *Sewerage Statistic*, Korea Water and Wastewater Works Association. [Korean Literature]

Lee, S. B. (2008). *Experiment Design Method of Example Using Minitab*, Eretec, pp. 9. [Korean Literature]

Ministry of Environment (MOE). (2014a). *Emission Standard of Water Pollution*, Ministry of Environment. [Korean Literature]

Ministry of Environment (MOE). (2014b). *Water Quality and Ecosystem Conservation Act*, Ministry of Environment. [Korean Literature]

Mishnaevsky, Jr. L., Levashov, E., Valiev, R. Z., Segurado, J., Sabirov, I., Enikeev, N., Prokoshkin, S., Solov'yov, A. V., Korotitskiy, A., Gutmanas, E., Gotman, I., Rabkin, E., Psakh'e, S., Dluhos', L., Seefeldt, M., and Smolin, A. (2014). Nanostructured Titanium-based Materials for Medical Implants: Modeling and Development, *Materials Science and Engineering*, 81, pp. 1-19.

Muisa, N., Hoko, Z., and Chifamba, P. (2011). Impacts of Alum Residues from Morton Jaffray Water Works on Water Quality and Fish, Harare, Zimbabwe, *Physics and Chemistry of the Earth*, 36, pp. 853-864.

Nayak, P. (2002). Aluminium : Impacts and Disease, *Environmental Research*, Section A 89, pp. 101-115.

Rittmann, B. E. and McCarty, P. L. (2002). *Environmental Biotechnology : Principles and Applications*, McGraw-Hill.

Sawyer, C. L., McCarty, P. L., and Parkin, G. F. (2003). *Chemistry for Environmental Engineering and Science, 5th edition*, McGraw-Hill.

Shon, H. K., Vigneswaran, S., Kim, I. S., Cho, J., Kim, G. J., Kim, J. B., and Kim, J. H. (2007). Preparation of Titanium Dioxide(TiO₂) from Sludge Produced by Titanium Tetrachloride (TiCl₄) Flocculation of Wastewater, *Environmental Science & Technology*, 41(4), pp. 1372-1377.

Sun, Y., Zhou, G., Xiong, X., Guan, X., Li, L., and Bao, H. (2013). Enhanced Arsenite Removal from Water by Ti(SO₄)₂ Coagulation, *Water Research*, 47, pp. 4340-4348.

Upton, W. V. and Buswell, A. M. (1937). Titanium Salts in Water Purification, *Industrial & Engineering Chemistry Rese-*

- arch*, 29(8), pp. 870-871.
- Weon, S. Y. and Lee, S. I. (2004). Removal Nitrogen and Phosphorus from Wastewater using Natural Zeolite and Iron Oxide, *Journal of Korea Society on Water Environment*, 20(2), pp. 104-109. [Korean Literature]
- Zhao, Y. X., Gao, B. Y., Shon, H. K., Cao, B. C., and Kim, J. H. (2011). Coagulation Characteristics of Titanium (Ti) Salt Coagulant compared with Aluminum (Al) and Iron (Fe) Salts, *Journal of Hazardous Materials*, 185, pp. 1536-1542.
- Zhao, Y. X., Gao, B. Y., Zhang, G. Z., Phuntsho, S., and Shon, H. K. (2014). Coagulation by Titanium Tetrachloride for Fulvic acid Removal: Factors influencing Coagulation Efficiency and Floc Characteristics, *Desalination*, 335, pp. 70-77.
- Zhou, Y., Xing, X. H., Liu, Z., Cui, L., Yu, A., Feng, Q., and Yang, H. (2008). Enhanced Coagulation of Ferric Chloride aided by Tannic Acid for Phosphorus Removal from Wastewater, *Chemosphere*, 72, pp. 290-298.