TiCl₄ 응집을 이용한 조류제거 Effect of TiCl₄ Coagulation on Algae Removal

김경민 · 오흥현 · 박지원 · 최종진 · 안종화[†]

Kyung-Min Kim · Heung-Hyun Oh · Ji-Won Park · Jong-Jin Choi · Johng-Hwa Ahn[†]

강원대학교 건축 · 토목 · 환경공학부 환경공학전공

Division of Architectural, Civil, and Environmental Engineering, Department of Environmental Engineering,
Kangwon National University

(Received January 28, 2019; Revised March 22, 2019; Accepted March 29, 2019)

Abstract : This study evaluated the efficiency of titanium tetrachloride (TiCl₄) on chlorophyll-a ($105.7 \pm 10.2 \mu\text{g/L}$) and turbidity (17.5 ± 5.7 NTU (nephelometry turbidity unit)) removals in a pond water compared to aluminum potassium sulfate (AlK(SO₄)₂). Jar-test experiments were performed at various mixing speeds (rapid: 110~170 rpm, slow: 20~60 rpm), coagulant doses (0.02~0.48 mM), and pH levels (1~12) to determine the conditions at which chlorophyll-a and turbidity removals were most efficient. Within the experimental range, the chlorophyll-a (90~94%) and turbidity (91~93%) removals were high regardless of rapid-mixing speed. The maximum chlorophyll-a removal was 96% at 30 rpm of slow-mixing speed and turbidity removal was $\geq 90\%$ at ≥ 30 rpm of slow-mixing speed. The chlorophyll-a removal and turbidity efficiencies increased as TiCl₄ concentration ([TiCl₄]) increased. The chlorophyll-a removal at [TiCl₄]=0.25 mM and the turbidity removal at [TiCl₄]=0.39 mM were $\geq 90\%$. The chlorophyll-a removals at pH=3~8 were $\geq 90\%$ and the turbidity removals at pH ≥ 6 were $\geq 87\%$. Therefore, the conditions with $\geq 90\%$ chlorophyll-a and turbidity removals were slow mixing=30 rpm, [TiCl₄] ≥ 0.39 mM, and $6 \leq \text{pH} \leq 8$ regardless of rapid-mixing speed.

Key Words : Chlorophyll-a, Coagulant dose, Mixing speed, pH, Titanium Tetrachloride, Turbidity

요약 : 본 연구에서는 응집제 TiCl₄의 조류제거 효율을 관찰하기 위해 jar test를 이용하여 급속교반속도(110~170 rpm), 완속 교반속도(20~60 rpm), 주입농도(0.02~0.48 mM), pH (1~12) 등에 따른 클로로필 a 및 탁도 제거율을 관찰하였다. 실험기간 동안 사용한 시료의 클로로필 a는 $105.7 \pm 10.2 \mu\text{g/L}$, 탁도는 17.5 ± 5.7 NTU (nephelometry turbidity unit)였다. 급속교반의 경우 실험범위 내에선 교반속도에 관계없이 높은 클로로필 a (90~94%) 및 탁도(91~93%) 제거효율을 보였다. 완속교반의 경우 클로로필 a는 30 rpm (96%)에서, 탁도는 30 rpm 이상(90% 이상)에서 가장 높은 제거효율을 보였다. 주입농도 실험에서 클로로필 a와 탁도는 TiCl₄의 농도가 증가할수록 제거효율이 증가하는 경향을 보였다. 클로로필 a는 0.25 mM, 탁도는 0.39 mM 이상에서 90% 이상의 제거효율을 보였다. pH의 경우 클로로필 a는 3~8에서 90% 이상, 탁도는 6 이상에서 87% 이상의 제거효율을 보였다. 따라서 클로로필 a와 탁도를 동시에 90% 이상의 제거효율을 얻기 위한 조건은 급속교반속도에 관계없이 완속 교반 30 rpm, 주입농도 0.39 mM, pH 6~8로 나타났다.

주제어 : 클로로필 a, 주입농도, 교반속도, pH, TiCl₄, 탁도

1. 서론

녹조현상은 탁도 증가, 조류 중에 따라 마이크로시스틴(microcystin)과 같은 독성물질을 발생시키는 등 수계에 다양한 악영향을 미칠 수 있다.¹⁾ 최근 우리나라는 부영양화 등으로 인한 조류의 과다 증식으로 수계에서 녹조현상이 발생하여 이슈가 되고 있다. 이러한 예로 영산강 지역의 보 건설로 인하여 조류가 대발생할 수 있는 환경이 조성되었음을 알리는 국내 연구사례가 있으며,^{2,3)} 가축 분뇨와 가정 하수 등이 중소형 저수지를 오염시키며 부영양화에 의한 조류 발생을 야기한다는 연구사례가 있다.⁴⁾ 이에 대응하여 국토부에선 하천, 댐 등에 발생하는 녹조를 대상으로 녹조 관리기술을 개발하는데 중점을 두고 있으며, 이동식 녹조 제거선이 효과적임을 입증한 연구사례가 있다.⁵⁾ 이와 같은

호소수, 중소형 저수지의 조류 개체 수 증가는 안전한 수돗물 공급에 대한 정부, 지방자치단체의 추가대책을 요구하며 정수처리장에 유입 시 부하를 줄 위험성을 가지고 있어 추가적인 대응이 필요하다.

일반적으로 정수장에서의 조류 제어법은 폭기(aeration), 산화(oxidation), 흡착(adsorption)이 주를 이루는데 그 예로 염소 처리, 분말활성탄 주입과 같은 방법이 있다.⁶⁾ 그러나 분말 활성탄의 경우 활성탄 흡착을 위한 추가적인 시간이 소모되고 전염소 처리의 경우 염소와 유기물의 반응으로 인하여 트리할로메탄(trihalomethane, THMs)의 증가량이 많아져 THMs 제어를 고려해야 하는 정수장에선 사용하기 어려운 방식이다. 또한, 응집제를 상황에 맞춰 종류를 바꿔가며 사용해야 하는 등 정수처리 운용에 여러 변수를 발생시키게 된다. 따라서 정수처리장에 대량의 조류가 유입되

[†] Corresponding author E-mail: johngghwa@kangwon.ac.kr Tel: 033-250-6357 Fax: 033-259-5542

기 전 증가된 조류를 효과적으로 제거할 방안에 대해 탐색할 필요가 있다. 또한, 하천, 댐 등에 발생하는 조류 발생 역시 제어가 가능해야 하므로 앞서 언급한 이동식 녹조제거선과 같은 간단한 공정을 가진 시설에서 사용 가능하며, 2차 오염 및 수생태계에 대한 직·간접적 피해가 발생하지 않을 응집제를 찾아야 한다.

현재 무기계 응집제 중 주로 사용되는 것은 알룸(alum)과 폴리염화알루미늄(polyaluminium chloride, PAC)이 있다.⁷⁾ 그러나 alum 응집제의 중심 물질인 알루미늄이 체내에 유입될 경우 뇌에 축적되어 알츠하이머와 같은 퇴행성 증상을 유발할 수 있다.^{8,9)} 녹조 발생 현장인 자연 호소수의 경우 반응 이후 남은 알루미늄 이온이 잔류할 수 있으며, 수생생물에서 알루미늄의 독성 및 농축 발견이 증가하고 있다는 보고가 있었다.¹⁰⁾ 잔존 알루미늄은 호수나 강에서 독성효과가 나타날 것으로 예상되며, 이러한 처리수가 농업용수로 사용될 경우 식물에 악영향을 끼치고,¹¹⁾ 인체에 유입될 가능성이 있어 호소수의 녹조를 제어하는데 많은 위험성을 가지고 있다. 이에 반해 티타늄은 체내 유입에 따른 독성에 대한 보고가 없으며, 생체 적합성이 우수하기 때문에 인체 이식재료로 사용되고 있다.¹²⁾

티타늄 계열 응집제는 현재 새로운 응집제로서 연구가 진행 중이며, 그 중 TiCl₄는 플록이 깨지기 쉬운 조건에서도 플록 입자에 영향을 주지 않고 응집 및 제거가 가능한 효율적인 응집제임이 입증되었다.¹³⁾ 발생한 슬러지로부터 TiO₂를 생산하여 광촉매로 사용하는 연구가 진행되고 있다.¹⁴⁾ TiCl₄ 응집과 관련하여 선행연구에선 fulvic acid 제거 효율을 통한 유기물 제거효율을 기존 응집제인 FeCl₃, alum과 비교하였으며 UV₂₇₈, DOC 제거효율이 기존 응집제보다 더 좋으며, 더 큰 플록입자를 형성함을 관찰했다.¹⁵⁾ 최근 국내에선 인 제거효율에 대해 급속, 완속교반 및 농도의 변화에 따른 관찰을 시도한 연구가 있었으며 응집제 농도 0.39 mM, 급속교반 100 rpm, 완속교반 30 rpm에서 가장 높은 인 제거효율을 관찰하였다.¹⁶⁾ 그러나 TiCl₄를 이용한 조류제거를 진행한 사례 검색은 제한적이었다.¹³⁾ 따라서 본 연구에선 TiCl₄를 이용하여 조류(클로로필 a)와 탁도의 제거효율에 대해 alum과 비교하였다.

2. 실험방법

2.1. 실험재료 및 방법

본 실험에 사용한 시료는 강원대학교 연적지의 물을 채수하여 4℃ 암소에서 보관하였다. 실험기간 동안 클로로필 a는 105.7 ± 10.2 µg/L (n=29), 탁도는 17.5 ± 5.7 NTU (nephelometry turbidity unit) (n=29), pH는 7~8을 유지하였다. 응집제는 TiCl₄ 수용액(20%, (주)빛과 환경, 대한민국)을 사용하였다. 기존 응집제와의 효율을 비교하기 위하여 대조군으로 포타슘 알룸(AlK(SO₄)₂·12H₂O, 99.5%, Yakuri Pure Chemicals CO. Ltd, Japan)을 사용하였다.

실험범위는 해당 응집제를 사용하였던 문헌과 추정수장

운영 관리 매뉴얼을 참고하여 예비실험 결과를 바탕으로 급속교반(110~170 rpm), 완속교반(20~60 rpm), 응집제 주입농도(0.02~0.48 mM), pH (1~12)로 설정하였다.^{16~18)} 교반 시간(급속교반 1분, 완속교반 20분) 및 침전시간(50분)은 예비실험을 실시하여 얻은 최적 시간으로 설정하였다.

탁도는 응집제 주입 전 시료의 일부를 분취하여 1차 측정한 후 침전과정까지 거친 처리수의 상등액을 분취하여 2차 측정한 다음, 1차 측정값과 2차 측정값의 차이를 통하여 제거율을 결정했다. HCl (35.0%, 대정화금, 대한민국)과 NaOH (97.0%, 대정화금, 대한민국)를 1 N로 제조하여 실험하는 동안 pH를 일정하게 유지하였다.

2.2. 분석방법

클로로필 a 실험은 Standard method 10200 H에 명시된 Spectrophotometric determination of chlorophyll 방법을 사용하여 실험을 진행하였다.¹⁹⁾ 원심분리는 원심분리기(VS-5000N, 비전사, 대한민국)를 사용하였으며 500 G에서 20분간 원심분리 하였다. 흡광도는 UV-Vis Spectrophotometer (Libra S60, Biochrom)를 사용하여 측정하였다. 교반 실험은 Jar-tester (SF6, M-Tops사(社), 대한민국)를 사용하였다. 탁도 측정은 Turbidimeter (HI88703 - HANNA Instrument, USA)를 사용하였다. pH는 pH 미터기(UB-10, DENVER instrument, USA)를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 교반속도에 따른 클로로필 a 및 탁도 제거

급속교반속도(고정인자 : 완속교반 30 rpm, 응집제 농도 0.25 mM)의 경우 클로로필 a의 제거효율은 110 rpm 90%(최솟값)에서 140 rpm 94%(최댓값)로 120~170 rpm에선 급속교반속도별 결과값이 1% 이내의 차이를 보였다(Fig. 1(a)). 탁도도 110 rpm 91%(최솟값)에서 140 rpm 93%(최댓값)로 110~170 rpm에서 급속교반속도별 결과값의 차이는 1% 이내였다.

완속교반속도(고정인자 : 급속교반 120 rpm, 응집제 농도 0.25 mM)의 경우 클로로필 a의 제거효율은 30 rpm에서 96%로 최댓값, 50 rpm에서 86%로 최솟값을 보였다. 탁도 제거효율은 30 rpm이상에선 91~94%로 큰 차이를 보이지 않았다(Fig. 1(b)). 30 rpm부터 속도가 증가할수록 클로로필 a의 제거효율이 감소하는 특성을 보였는데, 이는 완속교반 속도가 증가하면 플록(floc)이 깨지면서 정상상태의 floc 크기가 작아지기 때문인 것으로 보인다.²⁰⁾ 따라서 실험 범위 내에선 완속교반 범위 내에서의 교반속도 변화가 급속교반 범위 내에서의 교반속도 변화보다 더 영향을 미침을 관찰할 수 있었다. 본 연구진에서 발표한 논문에서도 TiCl₄의 농도([TiCl₄])가 0.25~0.27 mM일 때 완속교반속도에 따른 인 제거율의 편차가 급속교반속도의 경우보다 컸다.¹⁶⁾ 이는 교반속도에 따른 클로로필 a와 탁도 제거 경향과 유사하였다.

(a) Rapid mixing

(b) Slow mixing

Fig 1. Effect of (a) rapid-mixing speeds at slow-mixing intensity of 30 rpm and (b) slow-mixing speeds at rapid-mixing intensity of 120 rpm on chlorophyll-a and turbidity removals at $[TiCl_4]=0.25$ mM.

Fig 2. Effect of coagulant dose on chlorophyll-a and turbidity removals for (a) $TiCl_4$ and (b) alum at rapid-mixing intensity of 120 rpm and slow-mixing intensity of 30 rpm.

3.2. 주입농도에 따른 클로로필 α 및 탁도 제거

$[TiCl_4]$ 에 따른 클로로필 a의 제거효율(고정인자: 급속 교반 120 rpm, 완속교반 30 rpm)은 0.02 mM (64%)에서 0.48 mM (98%)까지 지속적으로 증가하는 경향을 보였다 (Fig. 2(a))

선행연구에선 $[TiCl_4] = 0.25 \sim 0.39$ mM에서 주입량이 증가할수록 인 제거효율이 증가하였으며, 이러한 경향은 본 연구의 결과와 유사한 경향을 보였다.¹⁶⁾ 탁도의 경우 $[TiCl_4]=0.30$ mM (데이터 제시하지 않음)을 제외하고 응집제 농도가 증가할수록 제거율이 상승하는 경향을 보였다 (Fig. 2(a)). 이는 선행연구에서 관찰된 탁도($[TiCl_4]=5 \sim 50$ mg/L) 제거효율 경향과 유사하였다.¹³⁾ 응집제 주입농도에 따른 최종 pH는 $[TiCl_4]$ 가 증가할수록 감소하는 경향을 보였으며, $[TiCl_4]$ 가 증가할수록 pH 감소폭도 증가하였다(Fig. 3).

이는 $TiCl_4$ 가 $TiOCl_2$ 로 바뀐 다음 가수분해 후 $Ti(OH)_4$ 가 생성되어 시료의 알칼리도를 소모시키기 때문으로 보인다.¹⁶⁾

Alum의 클로로필 a 제거효율의 경우 $[alum] = 0.02$ mM에서 57%로 가장 낮았고 0.12 mM (93%)까지 급격히 상승

한 이후 90% 이상의 제거효율을 유지하였다(Fig. 2(b)). 탁도의 경우 $[alum] = 0.02 \sim 0.35$ mM에서 최대 96%로 증가한 후 0.48 mM까지 90% 이상의 제거효율을 유지하였다. 선행연구 중 각종 응집제의 조류제거를 시도한 실험에서 alum의 주입량을 늘릴 시 제거율이 지속적으로 증가하는 결과와는 다른 모습을 보였다.²¹⁾ 이러한 이유는 alum의 미세조류 응집에 있어 조류 종별로 다른 제거효율을 보이기 때문인 것으로 보인다.

$TiCl_4$ 와 alum 모두 0.25 mM 이상에서 클로로필 a 제거효율이 90% 이상으로 나타났다. 그러나 대정화금(www.daejungchem.co.kr)에 따르면 $TiCl_4$ 의 단가(31,300원/500 g)는 alum 단가(6,900원/500 g)보다 높아 기존 응집제 대비 비용이 많이 들어간다는 단점을 가지고 있다. 이러한 비용 문제를 극복하는 방법 중 하나로 슬러지를 소성하여 TiO_2 로 재활용하는 방법이 있다.²²⁾ TiO_2 는 폐기물 분해에 널리 사용되는 금속 산화물인데 제조과정에서 고농도 강산, 염소 이온, 황산 이온 등을 포함한 다량의 폐수를 배출한다. 선행연구에선 $TiCl_4$ 로 응집한 슬러지를 600℃ 이상에서 소성 시 TiO_2 만 남게 되며 생성된 TiO_2 의 광촉매 효율을 기존 TiO_2 와 비교해 본 결과 추가로

Fig 3. Effect of coagulant dose on final pH for TiCl₄ and alum at rapid-mixing intensity of 120 rpm and slow-mixing intensity of 30 rpm.

가시광선을 흡수할 수 있으며, 아세트알데히드의 제거율이 증가하는 등 일반 TiO₂보다 향상된 결과를 나타냈다.²²⁾ 이는 회수한 슬러지를 통해 TiO₂를 제조할 시 기존 TiO₂ 제조 공정을 통해 발생하는 강산성 폐수를 예방할 수 있다는 점에서 폐수처리 비용을 줄일 수 있다는 장점을 가질 수 있다. 또한 조류제거 공정 후 발생하는 슬러지에 대한 감량효과도 얻을 수 있어 비용 문제를 극복할 가능성을 더욱 높여준다.

3.3. pH 변화에 따른 클로로필 a 및 탁도 제거

pH는 응집제에 영향을 줄 수 있는 가장 중요한 인자 중 하나이다. 특히 최종 pH는 응집에 있어 초기 pH보다 더 높은 영향을 미치는 인자이다.²³⁾ pH(1~12)에 따른 클로로필 a 제거효율(고정인자: 급속교반 120 rpm, 완속교반 30 rpm, 주입농도 0.25 mM)은 TiCl₄의 경우 pH 1~2에서 70% 이하를 보였고, pH 3~8에서 90% 이상의 제거효율을 보였다 (Fig. 4(a)).

산성(pH 3~6)에서 제거효율이 높은 결과는 인 제거를 시도한 선행연구¹⁸⁾에서 확인한 결과와 같은 경향을 보였다. Alum은 pH 1~4에서 75% 이하의 제거효율 보였고, pH 4부터 90% 이상의 제거효율을 보였다(Fig. 4(b)). 두 응집제 모두 pH 1~2에서 낮은 제거효율을 보였지만 pH 3~4에서 TiCl₄는 alum보다 높은 제거효율을 보였다. 반면, 염기성(pH 9~12)에서 TiCl₄의 제거효율은 alum보다 낮았다. 이는 높은 pH에서 TiCl₄는 가수분해 속도가 향상되며²⁴⁾ 염기성 조건에서 높아진 OH⁻ 농도에 의해 Ti(OH)₄(s) 형태의 금속 수화물을 생성해 응집 참여도가 떨어지기 때문인 것으로 보인다.²⁵⁾ 호소수 및 하천수에 적용 시 일반적으로 예상되는 중성범위에서의 제거효율은 TiCl₄ 97%, alum 96%로 유사한 제거율을 보였다. 이는 TiCl₄가 alum을 대체하여 조류 제거에 사용될 수 있음을 보여준다.

탁도 제거효율에 있어서 TiCl₄의 경우 pH 2~6에서 67~93%로 지속적인 상승을 보이다 pH 7~10에서 87~90%를 유지하는 모습을 보였다(Fig. 4(a)). Alum은 pH 1~4에서 70~74%로

Fig 4. Effect of pH on chlorophyll-a and turbidity removals for (a) [TiCl₄]=0.25 mM and (b) [alum]=0.25 mM at rapid-mixing intensity of 120 rpm and slow-mixing intensity of 30 rpm.

유지하다가 pH 5에서 92%로 상승한 후 pH 7까지 90% 이상의 제거효율을 유지하였다(Fig. 4(b)). 이후 pH 10을 제외하고 감소하는 경향을 보였다.

4. 결론

티타늄 계열 응집제 TiCl₄를 사용하여 클로로필 a와 탁도를 제거할 경우 급속교반속도(110~170 rpm)에 관계없이 완속교반 30 rpm, [TiCl₄]=0.39 mM 이상, pH 6~8에서 90% 이상의 제거효율을 보였다. 실험범위 내에선 급속교반보다 완속교반에 따른 제거효율에 대한 영향이 더 컸으며, [TiCl₄]가 증가할수록 클로로필 a와 탁도 제거효율은 증가하였다. 중성범위에서 TiCl₄와 alum의 클로로필 a 제거효율이 96~97%로 유사하여 TiCl₄가 alum을 대체할 가능성을 보이므로 정수처리장 유입수에 대한 전처리, 중소형 저수지의 녹조 발생 등에 사용할 수 있을 것으로 예상된다.

Acknowledgement

이 논문은 2018년도 강원대학교 국립대학 육성사업비와 2018년도 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단-현장맞춤형 이공계 인재양성 지원사업(No.2017H1D8A1028271)로 연구하였습니다. TiCl_4 응집제를 공급해 주신 전남대학교 김종호 교수님께 감사드립니다.

KSEE

References

- Lee, J. H., Kim, B. H., Moon, B. C. and Hwang, S. J., "Optimization test of plant-mineral composites to control nuisance phytoplankton aggregates in eutrophic reservoir," *Korean J. Limnol.*, **44**(1), 31~41(2011).
- Korean Environment Institute, A Study on Environment Monitoring of 4 Major Rivers Project, Korean Environment Institute, Korea(2013).
- Shin, Y. S., Yu, H. S., Lee, H. Y., Lee, D. H. and Park, G. W., "The change in patterns and conditions of algal blooms resulting from construction of weirs in the Youngsan river: Long-term data analysis," *Korean J. Ecol. Environ.*, **48**(4), 238~252(2015).
- Seo, D. I., "Application of algal bloom control using biomanipulation in agricultural reservoir," Master Thesis, Kyung Hee University(2016).
- Byeon, K. D., Kim, G. Y., Lee, I. J., Lee, S. R. M., Park, J. R., Hwang, T. M. and Joo, J. C., "Investigation and evaluation of algae removal technologies applied in domestic rivers and lakes," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **38**(7), 387~394(2016).
- Ministry of Environment, Guidelines for Algae Control in Water Treatment Plants, Ministry of Environment, Korea(2017).
- Ministry of Environment, Current Status and Prospects of Coagulants for Water Treatment, Ministry of Environment, Korea(2017).
- Meshitsuka, S., Aremu, D. A. and Nose, T., "A risk of alzheimer's disease and aluminum in drinking water," *Psychogeriatr.*, **2**, 263~268(2002).
- Han, S. H. and Choi, D. H., "Effects of aluminum feedings on aluminum, phospholipid and catecholamine concentrations in old rat brain tissue," *Korean J. Food Culture*, **24**(2), 236~243(2009).
- Park, C. J., Kim, D. H., Han, S. H. and Gye, M. C., "Toxic effects of aluminium on freshwater animals," *Korean J. Environ. Biol.*, **32**(4), 271~285(2014).
- Muhammad, R., Yan, L., Wu, X., Hussain, S., Aziz, O. and Jiang, C., "Mechanisms of organic acids and boron induced tolerance of aluminum toxicity: A review," *Ecotox. Environ. Safe.*, **165**, 25~35(2018).
- Mohammed, M. T., Khan, Z. A. and Siddiquee, A. N., "Surface modifications of titanium materials for developing corrosion behavior in human body environment: A review," *Procedia Mater. Sci.*, **6**, 1610~1618(2014).
- Xu, J., Zhao, Y., Gao, B. and Zhao, Q., "Enhanced algae removal by Ti-based coagulant: Comparison with conventional Al- and Fe-based coagulants," *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, **25**(13), 13147~13158(2018).
- Shon, H. K., Vigneswaran, S., Kandasamy, J., Zareie, M. H., Kim, J. B., Cho, D. L. and Kim, J. H., "Preparation and characterization of titanium dioxide (TiO_2) from sludge produced by TiCl_4 , flocculation with FeCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ coagulant aids in wastewater," *Sep. Sci. Technol.*, **44**, 1525~1543(2009).
- Zhao, Y. X., Gao, B. Y., Zhang, G. Z., Phuntsho, S. and Shon, H. K., "Coagulation by titanium tetrachloride for fulvic acid removal: Factors influencing coagulation efficiency and floc characteristics," *Desalination*, **335**, 70~77(2014).
- Seo, W. W., Lee, B. H., Park, H. S., Kim, J. H. and Ahn, J. H., "Effect of TiCl_4 concentration and mixing intensity on phosphorus removal in synthetic wastewater," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **38**(3), 150~153(2016).
- Korea Environment Corporation, Water treatment plant operation and management manual, Korea Environment Corporation, Korea(2012).
- Jeon, K. J. and Ahn, J. H., "Evaluation of titanium tetrachloride and poly titanium tetrachloride to remove phosphorus from wastewater," *Sep. Purif. Technol.*, **197**, 197~201(2018).
- APHA, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22nd ed, American Public Health Association, Washington D. C., USA(2012).
- Xiao, F., Yi, P., Pan, X. R., Zhang, B. J. and Lee, C., "Comparative study of the effects of experimental variables on growth rates of aluminum and iron hydroxide flocs during coagulation and their structural characteristics," *Desalination*, **250**, 902~907(2010).
- Kwon, D. Y., Jung, C. K., Park, K. B., Lee, C. G. and Lee, J. W., "Flocculation characteristics of microalgae using chemical flocculants," *Korean J. Biotechnol. Bioeng.*, **26**(2), 143~150(2011).
- Shon, H. K., Vigneswaran, S., Kim, I. S., Cho, J., Kim, G. J., Kim, J. B. and Kim, J. H., "Preparation of titanium dioxide (TiO_2) from sludge produced by titanium tetrachloride (TiCl_4) flocculation of wastewater," *Environ. Sci. Technol.*, **41**(4), 1372~1377(2007).
- Wei, N., Zhang, Z., Liu, D., Wu, Y., Wang, J. and Wang, Q., "Coagulation behavior of poly aluminum chloride: Effects of pH and coagulant dosage," *Chinese J. Chem. Eng.*, **23**, 1041~1046(2015).
- Zhao, Y. X., Shon, H. K., Cao, B. C. and Kim, J. H., "Coagulation characteristics of titanium (Ti) salt coagulant compared with aluminum (Al) and iron (Fe) salts," *J. Hazard. Mater.*, **185**, 1536~1542(2011).
- Shin, S. Y., Kim, J. H. and Ahn, J. H., "Optimization of TiCl_4 concentration and initial pH for phosphorus removal in synthetic wastewater," *J. Korean Soc. Water Environ.*, **31**(6), 619~624(2015).