

复合钛盐混凝剂的研究进展：制备、分类及在水处理领域的应用

刘海成, 陈静薇

(苏州科技大学环境科学与工程学院, 江苏 苏州 215009)

摘 要: 混凝是水处理工艺流程中的一个重要组成部分。作为混凝技术的关键环节, 混凝剂的发展与应用一直是行业关注的核心问题。为应对复杂水质的挑战并提升混凝处理的效能, 钛盐混凝剂正从单一组分向复合化方向发展。本文系统综述了复合钛盐混凝剂的制备方法、分类及其在水处理领域的应用研究进展。制备方面, 重点介绍了慢速滴碱法、电渗析法、分步聚合/共聚法及溶胶-凝胶法的原理与优劣。分类及应用方面, 详细阐述了钛盐-金属盐、钛盐-硅酸盐及钛盐-有机高分子三大类复合混凝剂的特性、协同作用机理及对各类污染物的去除效能。结果表明, 借助复合化策略引入不同组分, 可有效克服单体钛盐混凝剂不易储存、混凝效能受 pH 值波动大等缺陷, 显著提升混凝性能、絮体特性及适用范围。最后, 本文展望了复合钛盐混凝剂在实际水体适用性、绿色合成及生态安全性等方面的发展, 为其规模化应用与进一步研究提供参考。

关键词: 复合钛盐混凝剂; 制备; 混凝机制; 水处理; 实际水体

中图分类号: X703; TU991.2 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2026)04-1439-12

网络出版时间: 2026-03-13



水是生命之源, 其安全保障是人类社会可持续发展的基石。然而, 随着工业化和城市化的飞速发展, 水环境污染问题日益严峻, 污染物种类日趋复杂, 对传统水处理技术提出巨大挑战。混凝作为最基础且关键的水处理单元操作之一, 其核心在于通过投加混凝剂使水中分散的胶体、悬浮物及部分溶解性污染物脱稳、聚集, 形成易于分离的絮体^[1-2]。铝盐和铁盐等传统金属盐混凝剂虽应用广泛, 但存在絮体沉降性能不佳、产生的污泥处理难度大、残留金属离子易引发健康风险等固有缺点^[3], 急需开发能规避传统混凝剂使用过程中的潜在不足的新型混凝材料。

近年来, 钛盐混凝剂凭借高效低毒以及产生的污泥易于资源化利用等优势而备受关注^[4-6]。应用中发现, 单体钛盐混凝剂在使用过程中会释放 H⁺ 导致出水 pH 值过低, 且存在对水质条件敏感、储存中易继续水解、适用范围有限等问题^[7]。受预水解铝/铁盐混凝剂成功应用的启发, 有研究者通过复合化手段, 将钛盐与硅酸盐、其他金属盐、有机高分子等组分结合, 开发出多种复合钛盐混凝剂。这类混凝

剂在特定应用场景下展现出不可替代的优势, 例如, 可以用于处理难降解污染物(抗生素^[8-9]、染料^[10]、微纳米塑料^[11]), 可以应用于特定的水质条件(低温低浊水^[12]、高有机物负荷水^[13])以及特定的水处理工艺环节(超滤技术的预处理环节^[14]、污泥脱水处理前的调理环节^[15])。

尽管已有文献对钛盐混凝剂的水解行为与混凝性能进行了综述, 但缺乏针对复合钛盐混凝剂制备与应用研究进展的系统总结。本文梳理了复合钛盐混凝剂的制备方法及其优缺点, 并依据复合组分将其分类, 详细论述了各类复合混凝剂的特性、混凝作用机理及应用效果, 最后展望了其未来面临的挑战与发展方向, 为新型高效复合钛盐混凝剂的研发与规模化应用提供指导。

1 复合钛盐混凝剂的制备

为提升钛盐混凝剂的适用性与处理效能, 并降低其投加成本, 可通过复合手段引入金属盐、硅酸盐或有机高分子组分, 开发复合钛盐混凝剂。复合钛盐混凝剂在保留钛盐高效混凝能力的基础上, 通

收稿日期: 2025-10-14。 修订日期: 2025-11-14。

基金项目: 江苏省研究生科研创新计划(KYCX23_3335); 苏州科技大学国家自然科学基金基金项目(XKZ2019007)。

第一作者: 刘海成(1973-), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2025-10-14. Revised date: 2025-11-14.

First author: LIU Haicheng (1973-), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: liuhc2016@usts.edu.cn

过组分间的协同作用，进一步优化了絮体结构与形态分布，从而提高污染物去除率。目前主要制备方法包括慢速滴碱法、电渗析法、分步聚合/共聚法及溶胶-凝胶法，它们在制备过程的精细控制、产物性能及适用规模方面各有特点。下文将系统阐述这些方法的原理、优势与局限性。

1.1 慢速滴碱法

慢速滴碱(SAT)法又称共沉淀法或化学沉淀法，是制备钛盐-金属盐复合混凝剂最常用的方法。通常分为 3 个步骤：首先，根据预先设定好的物质摩尔比分别称量一定质量的钛盐和金属盐于烧杯中，加入适量体积去离子水使钛盐充分水解；其次，根据预先设定的碱化度(B 值)在磁力搅拌作用下，逐滴加入氢氧化钠(NaOH)溶液；最后，适宜反应温度下，持续搅拌一定时间并常温静置熟化 24 h，即可制备出液态复合钛盐混凝剂。

张鹏等^[16]采用 SAT 法制备出聚合硫酸铝钛(PATS)混凝剂，在 $n(\text{Ti})/n(\text{Al})=0.3\sim 0.4$ 时(n 为物质的量)对浊度和总磷的去除率分别达到 99.60%和 94.98%。另有研究通过在铝/铁盐中引入 Mg^{2+} 、 PO_4^{3-} 等组分，成功合成具有空间网状结构的聚合氯化铝镁钛(PAMTC)、聚磷氯化铁镁钛(PFMTC)等复合混凝剂，显著增强了混凝过程的吸附架桥与网捕卷扫作用^[17-18]。

然而，SAT 法制备复合材料时，无法精确调节 Ti^{4+} 和羟基(OH^-)之间水解和聚合的微界面过程。这导致难以控制钛水解产物的形态分布，进而影响材料的混凝性能。因此，建立一种简单而准确的合成方法来控制水解聚合过程，以获得富含高效混凝性能的复合钛盐混凝剂尤为重要。

1.2 电渗析法

电渗析(ED)法制备钛盐混凝剂，主要是利用电场驱动水解聚合反应，生成钛盐羟基聚合物。制备用的反应器由阳极室、反应室和阴极室三部分构成。在电场作用下，阳极反应产生 H^+ ，阴极反应生成 OH^- ； OH^- 在电场驱动下透过阴离子交换膜进入反应室，与其中的钛盐水溶液发生水解聚合反应，使溶液逐渐碱化，最终得到目标产物。图 1 为 ED 反应器中离子迁移及钛盐混凝剂的形成示意图。该方法可通过调节电流、膜组件和离子迁移速率实现对合成过程的精细控制，克服 SAT 技术无法控制钛水解产物形态分布的缺陷。

Lian 等^[19]以四氯化钛(TiCl_4)为前驱体，采用 ED 技术制备的聚合氯化钛(PTC)混凝剂对有机物去除率较传统的铝盐和铁盐混凝剂提高 15%~30%，

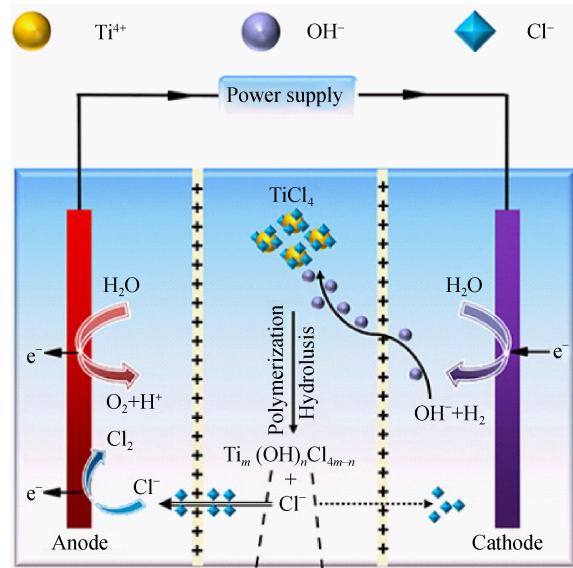


图 1 电渗析反应器中离子迁移及钛盐混凝剂的形成示意图^[19]

Fig. 1 Schematic diagram of ion migration and titanium salt coagulant formation in the electro dialysis reactor^[19]

并可形成体积更大、生长更快、脱水性能更优且具备可回收性的絮体。王清民等^[20]利用 ED 装置，在 $n(\text{Al}) : n(\text{Ti})=1 : 1$ 、电流 0.02 A 的条件下，制备出聚合氯化铝钛(PATC)混凝剂，其对有机物去除率可达 70%以上。为了进一步对比慢速滴碱和电渗析技术在制备复合钛盐混凝剂时的不同，潘娜等^[21]分别采用 SAT 与 ED 技术制备 PATC，发现利用 ED 技术制备的 PATC 具备更高的 Zeta 电位、更多的铝钛高聚物及更优的絮体特性，印证了 ED 技术在调控 $\text{Al}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ 水解-聚合微界面具有显著优势。尽管 ED 法所制备的复合混凝剂在产品性能上表现突出，但其能耗高、操作复杂，目前处于实验室小试阶段。

1.3 分步聚合/共聚法

分步聚合/共聚法通常用于制备钛盐-硅酸盐复合混凝剂。分步聚合法制备复合钛盐混凝剂通常分为 3 个步骤：首先在持续搅拌状态下，将一定浓度的硅酸钠溶液缓慢滴加于一定浓度稀盐酸溶液中，在固定的 pH 值及室温静置一定时间，得到聚硅酸(PSiA)溶液；其次，将一定浓度的 NaOH 溶液缓慢滴加到相应的钛盐水溶液中，调节碱化度，制备聚合钛盐水溶液；最后，按一定的 Si/Ti 摩尔比，在室温将适量的聚合钛盐水溶液滴加到 PSiA 溶液中，搅拌一定时间，得到不同 Si/Ti 摩尔比的钛盐-硅酸盐混凝剂。共聚法则是将上述的第二步与第三步合并为一步，即直接按照一定的比例将钛盐和 PSiA

加入烧杯中, 再加入一定量的去离子水, 聚合搅拌后熟化一段时间, 获得具有更强协同效应的钛盐-硅酸盐复合混凝剂。

Du 等^[22]利用分步聚合法制备聚硅酸氯化铁钛(PSFTC)和聚硅酸氯化钛(PSTC)复合混凝剂, 电镜显示钛盐/铁盐的引入显著改变了 PSiA 的形态, 复

合混凝剂具有更为粗糙的表面及交错结构(图 2a~图 2c)。李晓等^[23]采用共聚法制备了具有网状-棒状复合形态(图 2d 和图 2e)的聚硅酸钛铁锌(PSFTZ)混凝剂, 该混凝剂在混凝过程中表现出更强的结构适应性、更好的处理效果(对染料和浊度去除率均高达 99%)。

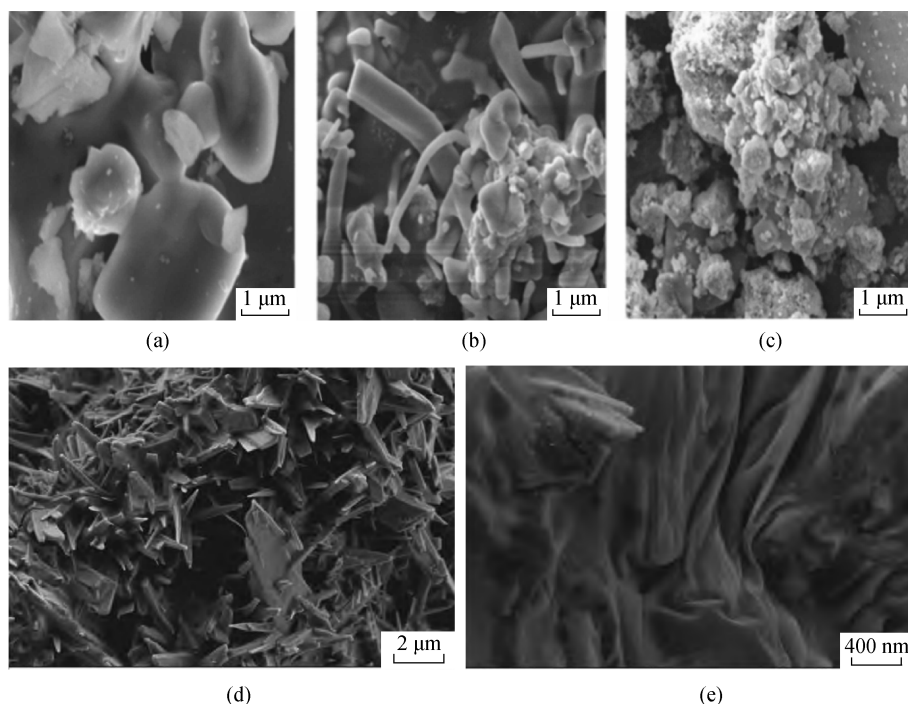


图 2 (a)PSiA, (b)PSTC 和(c)PSFTC 的 SEM 照片^[22]; PSFTZ 在(d)低倍和(e)高倍放大倍率下的 SEM 照片^[23]
Fig. 2 SEM images of (a) PSiA, (b) PSTC, (c)PSFTC^[22] and SEM images of PSFTZ at (d) low magnification and (e) high magnification^[23]

1.4 溶胶-凝胶法

近年来, 钛干凝胶混凝剂(TXC)因其制备过程可控且残留金属对后续过程影响不大而备受关注。此类混凝剂采用溶胶-凝胶法, 以钛盐为前驱体, 在水解抑制剂的作用下经过一定时间的溶胶化和凝胶化过程制备而成。首先, 根据预先设定的钛盐对水解抑制剂以及钛盐对纯水的摩尔比, 将一定体积的钛盐和水解抑制剂与一定体积的乙醇混合, 并在室温搅拌一定时间, 得到钛盐-乙醇-水解抑制剂混合液; 其次, 将一定体积的乙醇和去离子水滴加到前述所制备的钛盐-乙醇-水解抑制剂混合液中, 并在冰水浴下连续搅拌一定时间, 得到淡黄色的溶胶; 最后, 将溶胶倒入玻璃皿中, 室温下干燥至质量不变, 得到黄色干凝胶, 即为 TXC。

Wang 等^[3, 24-25]利用乙酰丙酮(ACAC)作为水解抑制剂制备了 TXC 并用于浊度的混凝去除。研究发现 TXC 在处理低浊度废水时具备比 $TiCl_4$ 和 PTC 更

好的混凝效果。TXC 投加到水中, 一部分组分发生水解, 产生带正电的水解聚合物发挥电中和作用; 而另一部分为不可溶的骨架结构, 这种骨架结构是水解抑制剂引起的, 为调控金属盐水解和构筑高效结构提供了新途径。这些不溶性的固态骨架具有大的比表面积和丰富的表面活性位点, 在混凝过程中通过表面吸附作用捕获水体中的胶体颗粒和溶解性污染物, 并进一步通过网捕卷扫机制形成絮体。因此, TXC 对污染物的高效去除是溶解性组分的混凝作用与不溶性骨架的吸附作用协同的结果。由此可见, 采用溶胶-凝胶法制备 TXC 时, 选择合适的抑制剂对于调控钛盐水解过程至关重要。除常用的 ACAC 外, 三乙醇胺(TEA)也被用作抑制剂, 通过形成 C—O—Ti 键有效延缓钛盐的水解, 提升产物的稳定性与混凝效果^[26]。

抑制剂参与 TXC 制备有助于改善钛盐混凝剂的结构, 但结构方面改善所带来的优势会受到混

凝剂使用条件的限制。在酸性至中性条件下, TXC 对蓝藻的去除率高达 99%, 且投加量在 0~ 24 mg/L (以钛离子含量计) 范围内时, 残留钛的浓度均不超过 0.04 mg/L; 但在碱性条件下 TXC 会产生大量氢氧化钛, 导致 Zeta 电位降低, 不利于凝剂与带负电荷污染物的有效接触^[27]。通过向 TXC 结构中引入带正电荷的有机高分子制备正电性的有机高分子-TXC, 可促进阴离子性污染物在 TXC 水解物表面的吸附去除。例如: Wang 等^[28]利用溶胶-凝胶法, 将有机高分子聚二甲基二烯丙基氯化铵 (PDADMAC) 与 TXC 复合, 成功制备出具有优异 pH 值耐受性的复合凝剂 PDADMAC-TXC(PT)。但截至目前, 利用溶胶-凝胶法制备基于钛盐的复合凝剂仍处实验室研究阶段, 由于其制备条件较为苛刻、制备成本较高, 不利于规模化应用。

2 复合钛盐凝剂的分类及在水处理领域的应用

钛盐作为凝剂, 最早被用于凝脱除水体中的氟离子和色度。与传统凝剂明矾相比, 钛盐在低温条件下更容易形成絮体, 并且具有更高的脱色效率^[29]。现有单体钛盐凝剂在低 pH 值范围 (3.5~5.0) 内通过电荷中和发挥作用, 但其效率的提升受限于较窄的 pH 值区间和大量 H⁺ 释放^[30]。基于铝、铁基聚合物凝剂的研发及应用经验, 研究人员通过开发聚钛盐缓解单体钛盐水解过程中 H⁺ 释放导致的凝体系 pH 值降低的问题^[31]。但是在聚钛盐的应用中发现, 单一的聚钛盐凝剂在储存过程中仍然容易进一步水解^[32], 严重制约钛盐凝剂在水处理领域的应用。基于以上原因, 研究人员在单一钛盐凝剂的基础上通过添加一种或多种具有凝特性的组分制备出复合钛盐凝剂。复合钛盐凝剂兼具多种单一凝剂的凝特性, 能够显著提高对污染物的去除效率。根据复合成分的不同, 复合钛盐凝剂可分为以下几类:

2.1 钛盐-金属盐复合凝剂

钛盐-金属盐复合凝剂主要包括通过 SAT、ED 等技术制备的液态复合钛盐凝剂, 以及通过溶胶-凝胶法制备的干凝胶形态复合钛盐凝剂。这两类凝剂均通过将钛盐与铝、铁、锆等金属盐复合, 形成含钛的双金属或多金属复合钛盐凝剂, 从而兼具多种凝剂的优势。

液态钛盐-金属盐复合凝剂中的 Ti(IV) 与其他金属离子 [如 Fe(III)、Al(III)、Zr(IV)] 通过键合形

成 Ti—O—M (M 代表其他金属) 键, 构成网状或链状结构, 显著增强了凝剂的吸附架桥能力。新的化学键的形成及结构的变化可通过扫描电子显微镜 (SEM) 和傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR) 等表征手段证实。高电荷的 Ti(IV) 与 Fe(III)、Al(III) 等金属离子结合, 可形成带正电的多核羟基聚合物 $[\text{Fe}_6(\text{OH})_{12}]^{2+}$ 或 $[\text{Ti}_4(\text{OH})_8]^{8+}$ ^[33], 有效中和胶体颗粒表面的负电荷, 强化电中和作用。此外, 其水解产物如 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 等通过化学键形成密实沉淀, 能够高效网捕卷扫微小颗粒, 从而全面提升凝效率^[34]。在聚合氯化铝钛 (PATC) 凝剂中, Al(III) 和 Ti(IV) 之间协同作用, 显著提高凝剂的聚合度、稳定性和凝效率^[35]; 丁心贺等^[36]制备了不同 Al/Ti 摩尔比的 PATC 凝剂, 并用于凝去除模拟水样中的有机物、磷等污染物, 同时检测了凝后水中残留金属钛的浓度。研究发现, 处理高浊度 (100 NTU, NTU 用于表征液体浑浊程度的散射浊度单位) 水时, 残留钛的浓度随复合凝剂中钛含量的增加呈上升趋势, 同时该趋势与凝剂投加量关系密切。凝剂投加量小于 0.20 mmol/L 时, 不同 Al/Ti 摩尔比的 PATC 残留钛的浓度均为 0。投加量高于 0.25 mmol/L 时, Al/Ti 摩尔比小于 2 的凝剂出水中可以检测到残留钛, 且摩尔比越小检出残留钛的浓度越高。当凝剂投加量达到 0.3 mmol/L 时, 对于 Al/Ti 摩尔比等于 2 和 1 的凝剂出水残留钛分别达到 0.006 mg/L 和 0.016 mg/L, 小于《地表水环境质量标准》要求的限值 (0.1 mg/L)。在聚合氯化铁钛 (PFTC) 凝剂中, Fe(III) 和 Ti(IV) 之间相互作用促使水解形成的絮体尺寸更大、结构更紧实, 沉降性能更佳, 对牛血清白蛋白 (BSA) 的去除率达到 78.33% (高于聚合氯化铁的 65.63%)^[37]。液态钛盐-金属盐复合凝剂在浊度、有机物、微纳米塑料 (MNPs) 及多种无机污染物的去除中均表现出优异的性能 (见表 1)。除应用于常规水处理外, 还被用作超滤技术的预处理剂以及疏浚污泥调节剂, 可有效减轻膜污染以及提高疏浚污泥的脱水性能^[14-15]。

干凝胶形态的钛盐-金属盐复合凝剂是在合成 TXC 的溶胶-凝胶过程中引入另一种金属盐制备而成, 兼具共聚法和溶胶-凝胶法的优点。它们能有效克服单一 TXC 在某些水质条件下的局限性。例如, 针对四环素在碱性条件下表面带负电而抑制 TXC 电中和能力的问题, Xu 等^[8]制备的钛-铝干凝胶复合凝剂 (TXAC) 在 pH=8.8、投加量达到 100 mg/L 时, 对四环素的去除率高达 95%, 远优于 TXC 的

表 1 液态钛盐-金属盐复合混凝剂的制备及混凝应用

Table 1 Preparation and coagulation application of titanium salt-metal salt composite coagulants

Coagulant	Pollutant class	Subclass	Dosage	pH value	Preparation conditions		Removal/%	Reference	
					Mole ratio	Basicity value			
Polyaluminum-titanium chloride (PATC)	Turbidity		100 $\mu\text{mol/L}$	7.0			88.30	[39]	
	Organic matter	HA-Kaolin				Al/Ti=15	1.50	76.53	[32]
		HA-Kaolin				Al/Ti=15	1.50	77.03	[35]
	Inorganic pollutions	Microcystis aeruginosa	100 $\mu\text{mol/L}$			Al/Ti=1 : 2		70.00	[40]
		P(V): 5 mg/L	0.25 mmol/L	7.6	Al/Ti=10 : 1			96.00	[36]
		Fluoride	0.8 mmol/L	9.0	Al/Ti=1 : 1	1.50		73.40	[41]
	Microplastics	PS: 10 mg/L	2×10^{-4} mol/L(Calculated as Al^{3+})	7.0				35.00	[42]
			PSm: 10 mg/L	1.5×10^{-4} mol/L(Calculated as Al^{3+})	8.0	Al/Ti=15 : 1	1.50	56.28	[15]
		PSp: 10 mg/L	mol/L(Calculated as Al^{3+})					53.18	
		APSp: 10 mg/L	1.5×10^{-4} mol/L(Calculated as Al^{3+})	6.0				75.06	[43]
Nanoplastics	PS-COOH: 1 mg/L	3 mg/L	8.0	Al/Ti=15 : 1	1.50		91.07	[44]	
	PS-NH ₂ : 1 mg/L						93.00		
Polyferric-titanium chloride(PFTC)	Turbidity						0.50	66.40	[14]
	Organic matter	HA-Kaolin				Ti/Fe=1 : 15	0.80	79.00	[45]
		HA: 10 mg	0.025 mmol/L	7.8	Ti/Fe=1 : 1	0.75		60.00	[46]
	Inorganic pollutions	BSA: 10 mg/L	320 mg/L			Ti/Fe=1 : 1	0.80	78.33±0.20	[37]
		As(III) 1.0 mg/L	20 mg/L	7.8	Ti/Fe=5 : 5	0.60		93.05	[47]
Cr(VI): 1.0 mg/L		5 ml	3.0-5.0		1.50		97.08	[48]	
Polyferric-titanium sulfate(PFTS)	Organic matter	FA	22 mg/L	7.0				63.50	[49]
		C ₁₄ H ₉ ClN ₂ O ₄ : 100 mg/L	0.3 mmol/L			Ti/Fe=1 : 6	2.00	94.30	[50]
	Inorganic pollutions	C ₂₁ H ₁₇ ClN ₈ O ₇ S ₂ : 100 mg/L						34.00	
		As(III): 15 $\mu\text{g/L}$	10 mg/L	6.0-8.0				94.37	[51]
Polyaluminum-titanium sulfate (PATS)	Inorganic pollutions	P(V): 6 mg/L			Ti/Al=0.3	0.30	94.98	[16]	
Polyaluminum-magnesium-titanium chloride (PAMTC)	Turbidity	Kaolin	20 mg/L		Mg/Al=0.5; Ti/Al=0.5	0.60	99.46	[17]	
Polyphosphate ferric-magnesium-titanium chloride (PFMTC)	Turbidity	Kaolin			Ti/Fe+Mg=0.5; PO ₄ ³⁻ /Fe=0.3	0.50	99.27	[18]	
Lanthanum-Polyferric-titanium sulfate (La-PFTS)	Turbidity	Kaolin	250 mg/L		Fe/Ti=11.64; La/Fe=125.05; PO ₄ ³⁻ /Fe=0.3		94.80	[52]	

HA: Humic acid; P(V): Pentavalent phosphorus; PS: Polystyrene; PSm: Polystyrene microsphere; PSp: Polystyrene powder; APSp: Aged polystyrene powder; PS-COOH、PS-NH₂: The polar functional groups contained in nanoplastics; BSA: Bovine serum albumin; As: Arsenic; Cr: Chromium; FA: Fulvic acid.

78%。这归因于 Al 盐的引入提供了更多水解物种, 协同促进了电中和、络合及网捕卷扫等多种混凝机制。另外, Gan 等^[38]利用 Ti 盐和锆(Zr)盐对 As(III)

及氟化物的强亲和力, 制备出一种 Zr/Ti 摩尔比为 4 : 1 的新型双金属干凝胶混凝剂 (ZTXC), 具有高聚合非晶态结构。在 pH=5.0、投加量为 1.5 mmol/L 条

件下，能将初始浓度为 50 μg/L 的 As(III)和 2 mg/L 的氟化物分别降至 2.55 μg/L 和 0.06 mg/L，其混凝性能优于聚合氯化铝(PAC)和聚合硫酸铁(PFS)传统混凝剂，且残留的金属浓度更低。

2.2 钛盐-硅酸盐复合混凝剂

硅酸盐在聚合过程中会生成多种二氧化硅形态，包括二聚体(Si₂O₃(OH)₄²⁻)、三聚体(Si₃O₅(OH)₅³⁻)、四聚体(Si₄O₈(OH)₄⁴⁻)以及最终的聚合物(PSiA)。与长直链聚合物不同，硅酸盐倾向于生成环状、双环笼状甚至网状结构的聚合物，因而具有极强的黏结聚集能力和吸附架桥作用。针对污染物去除的多样化需求，基于硅酸盐的混凝剂已从单组分发展为多组分子复合型混凝剂^[53]。在基于硅酸盐的各种复合混凝剂中，由钛盐和硅酸盐组合构成的复合混凝剂是应用最为广泛的一种复合混凝剂。钛盐-硅酸盐复合混凝剂是通过分布聚合/共聚法将钛盐和 PSiA 复合而成，这类混凝剂将钛盐的电中和能力和 PSiA

的吸附架桥能力相结合，可显著提升混凝效率。应用中发现，由钛盐和硅酸盐复合构成的混凝剂其混凝效能受 Ti/Si 摩尔比的影响较大^[13]，对污染物混凝去除的效率难以进一步的提升。因此，研究人员尝试将其他金属盐引入到钛盐-硅酸盐混凝剂中形成含钛多金属盐-硅酸盐复合混凝剂。例如：Liao 等^[54]将铝盐引入钛盐-硅酸盐复合混凝剂中，制备出聚硅酸氯化铝钛混凝剂(PSATC)，用于处理低浊度水。表征结果证明了硅、铝和钛之间并非简单的物理添加，而是形成了复杂的 Ti—O—Si 和 Si—O—Al 键。与传统混凝剂 PAC 相比，PSATC 的絮体结构更加紧凑且呈网状，可显著提高网捕卷扫作用，从而大幅度提升混凝效率并缩短混凝时间，更有利于对浊度的去除。表 2 总结了各类钛盐-硅酸盐复合混凝剂的制备及应用情况。由表 2 可知，基于钛盐-硅酸盐的复合混凝剂对常规污染物(如浊度、有机物)以及新污染物(如 MNPs)等均有良好去除效果，在优

表 2 钛盐-硅酸盐复合混凝剂的制备及混凝应用

Table 2 Preparation and coagulation application of titanium salt-silicate composite coagulants

Coagulant	Pollutant class	Subclass	Dosage	pH value	Preparation conditions		Removal/%	Reference
					Mole ratio	Basicity value		
Polysilicate titanium sulfate(PSTS)	Turbidity	Kaolin	10 mg/L	7.00	Si/Ti=2 : 1		98.25	[57]
		HA-Kaolin	10 ml/L	7.00	Ti/Si=2 : 1		99.70	[58]
	Organic matter	HA-Kaolin	36 mg/L		Si/Ti=1 : 20		94.00	[13]
		FA-Kaolin	10 mg/L		Si/Ti=1 : 50		65.00	[59]
Polysilicate titanium chloride(PSTC)	Turbidity	HA-Kaolin	60 mg/L	9.00	Si/Ti=1 : 2		99.00	[4]
			300 mg/L		Si/Ti=1 : 2		55.00	
	Organic matter	HA	100 mg/L	7.00	Ti/Si=10 : 1		95.30	[60]
Polysilicate ferric titanium sulfate (PSFTS)	Turbidity	HA-Kaolin		4.00–5.00	Ti/Fe=1 : 1;		99.86	[61]
					Si/(Fe+Ti)=3 : 3			
	Organic matter		0.3 mmol/L	7.15			99.50	[62]
C ₁₄ H ₉ ClN ₂ O ₄ : 0.05 g		0.4 mmol/L		Si/Ti=1 : 50;	2.0	90.00	[63]	
		C ₂₁ H ₁₇ ClN ₈ O ₇ S ₂ : 0.05 g				35.00		
Polysilicate ferric titanium chloride (PSFTC)	Turbidity		1000 mg/L				93.20	[22]
	Inorganic pollutions	TiO ₂ :70 mg/L	0.8 mg/L	7.00			95.30	[56]
	Microplastics	PS:70 mg/L	0.6 mg L	7.00			92.50	[55]
Polysilicate aluminum titanium sulfate (PSATS)	Turbidity	HA-Kaolin	0.3 mmol/L	5.00–9.30	Ti/Al=1 : 5;		92.50	[64]
					(Ti+Al)/Si=1 : 3			
Polysilicate aluminum titanium chloride (PSATC)	Turbidity		10.8 mg/L		Ti/Al=0.3;	0.2	97.45	[54]
					Si/(Ti+Al)=1 : 0			
Polysilicate titanium ferric zinc sulfate (PSTFZS)	Organic matter	Congo red: 50 mg/L	0.175 mmol/L		Si/Fe=1;		99.60	[23]
					Si/Zn=1 : 0.33;			
					Si/Ti=1 : 0.61			
Boron-Polysilicate aluminum titanium sulfate (B-PSATS)	Turbidity	HA-Kaolin	0.5 ml/L	7.00–9.00	(Ti+Al)/Si=0.6;		97.56	[65]
					Al/Ti=8 : 2;			
					B/Si=0.05			

TiO₂: Titanium dioxide.

化的材料制备及应用条件下对绝大多数污染物的去除率超过 90%。研究表明, 钛盐-硅酸盐复合混凝剂可通过电中和、吸附架桥以及多机制协同作用实现高效除污, 尤其对新污染物微塑料表现出更显著的亲和能力^[11, 55-56], 但针对亲和力产生机制的认识仍需深化。

2.3 钛盐-有机高分子复合混凝剂

将钛盐与有机高分子化合物(如聚丙烯酰胺、壳聚糖、淀粉等)结合可制备钛盐-有机高分子复合混凝剂。这类混凝剂将钛盐高效的电中和能力与有机高分子的吸附架桥能力相结合, 可显著提升混凝效率。

Wang 等^[28]利用有机高分子 PDADMAC 与 TXC 复合制备混凝剂 PDADMAC-TXC(PT)。在 PT 的投加量为 15 mg/L 时, 可从含有 10 mg/L 溶解性有机物水样中去除 90% 的大肠杆菌, 而 TXC 作为混凝剂时, 需要 70 mg/L 的混凝剂投加量方能达到相同的去除率。这归因于 PDADMAC 的加入使 PT 对带负电荷的大肠杆菌的电中和作用增强, 同时 PDADMAC 的链状结构也使吸附架桥作用有所提升。另外, Zhang 等^[66]利用 PT 去除淡水和海水中的藻类, 在投加量为 80 mg/L 时, PT 对藻类在淡水和海水环境中的去除率分别达到 98.3% 和 98.4%。在淡水环境中电中和及吸附架桥机制起主导作用, 而在海水环境中则以网捕卷扫作用更为显著。

钛盐-有机高分子复合混凝剂对低温低浊水具有较好的应用效果, 可以克服常规混凝剂处理低温低浊水时表现出的凝聚反应速度慢、形成的絮体较小且结构松散等缺陷。Zhang 等^[12]通过 TiCl_4 与有机高分子 PDADMAC 的复合, 制备的复合混凝剂在低温水环境条件下可使混凝剂的水解速率提升 2~3 倍, 絮体的形成效率提高 33%。

钛盐与有机高分子复合形成的混凝剂对微纳米塑料的混凝去除也有较好的应用前景。Sun 等^[67]利用 PDADMAC 与 PFTS 的复合制备的混凝剂, 对水体中的聚苯乙烯(PS)微塑料去除率最高可达 85.6%, 且混凝产生的絮体体积大, 结构紧凑。项晓方^[68]利用阳离子改性淀粉材料(淀粉-3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵, St-CTA)与聚硅酸钛复合制备的复合混凝剂 St-PTSC, 用于去除水体中微纳米塑料-腐殖酸的复合污染, 在 pH=7 及投加量为 2 mg/L 的情况下, 对聚乙烯(PE)微塑料的去除率达到 95.34%。

2.4 复合钛盐混凝剂在实际水体的应用及风险评估

复合钛盐混凝剂处理常规的地表水(如济南甲

子湖水^[20]、南京羊山湖实际微污染地表水^[69])和实际废水(如焦化废水^[22])时, 对浊度的去除率均达到 90% 以上。对于某些特定污染物的处理也有突出表现。喻德忠等^[48]制备的 PFTC、聚硅酸钛(PSTC)混凝剂用于处理武汉东湖水。研究发现, 这些混凝剂对铬 Cr(VI)的去除率均超过 96%, 且残留铬浓度远低于饮用水标准。虽然东湖水体的温度、pH 值和天然无机离子(如 Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Cl^- 等)成分多变, 但复合钛盐混凝剂仍表现出良好的适应性。尤其是在 0 °C 的低温条件下, 对 Cr(VI)的去除率仍能达到 90% 以上, 明显优于传统铝铁盐。此外, 基于煤矸石制备的聚合氯化铝铁钛(PAFTC)混凝剂在处理城镇污水厂二沉池出水时, 对浊度和总磷的去除效果显著优于传统聚合氯化铝铁(PAFC), 去除率分别提升了 7.7% 和 30.2%^[33]。对于富营养化水体, 镧改性-聚合硫酸铁钛(La-PFTS)混凝剂在除藻方面也展现出优于市售 PFS 的效果, 对浊度和叶绿素 a 去除率分别提升了 5.0% 和 19.8%^[52]。尽管优势明显, 但仍存在一些局限性。已有研究表明, 复合钛盐混凝剂使用成本高于传统聚铝、聚铁混凝剂^[70]。但唐宇农等^[69]利用聚硅酸钛锌(PSTZS)混凝剂处理南京羊山湖实际地表水时发现, 当取得相同混凝效果时, 所使用的 PSTZS 混凝剂与传统的 PAC 混凝剂有相近的使用成本。

此外, 钛盐混凝剂在实际应用中对水生生态系统的毒性影响也不容忽视。Lee 等^[5]研究了 TiCl_4 处理人工废水(AW)、生物处理污水(BTSE)及海水(SW)后产生的残留钛的毒性影响, 对混凝上清液中的 Ti 离子及污泥中回收的二氧化钛(TiO_2)进行 48 h 急性毒性试验。结果显示, 当 TiCl_4 浓度低于 80 mg/L 时, 大型溞(*D. magna*)死亡率为 0; 浓度为 100 mg/L 时, 死亡率升至 15%。从 3 种水体中回收生成的 TiO_2 所引起的 *D. magna* 死亡率最高不超过 15%, 而市售 P-25 TiO_2 则达到 25%。因此, TiCl_4 及其在水处理中生成的 TiO_2 纳米颗粒整体均表现出较低生态风险。林咏诤^[71]比较了 TiCl_4 和硫酸钛($\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$) 2 种混凝剂的混凝出水对多种水生生物的毒性影响。在费氏弧菌 15 min 急性毒性实验中, 2 种混凝剂均呈现剂量效应关系, 以钛离子含量计的 EC_{50} (能引起 50% 最大效应的浓度)值分别为 43.09 mg/L 和 19.16 mg/L。但由于环境水体中难以达到如此高的钛浓度, 二者在实际条件下仍属相对安全低毒的。在为期 6 天的铜绿微囊藻毒性试验中, 2 种钛盐均抑制藻类生长, 而 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 在低浓度下就会显著抑

制藻类生长并造成细胞完整性下降, 且其诱导的氧化应激损伤高于 TiCl_4 。慢性毒性实验进一步证实, $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 混凝出水对微藻的毒性影响更为明显。

目前, 复合钛盐混凝剂在实际水体的应用主要局限于钛盐-金属盐及钛盐-硅酸盐复合体系, 有关钛盐-有机高分子复合混凝剂的应用研究尚属空白。因此, 未来应全面考察各类复合钛盐混凝剂在实际水处理中的应用, 并深入探索混凝剂特性与实际水体基质(如有机物组成、离子强度、颗粒物分布等)之间的内在关联。此外, 现有的关于钛盐混凝剂毒性评估的研究仅围绕单体混凝剂 TiCl_4 和 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 开展, 未来还应加强复合钛盐混凝剂使用过程中钛残留及生态毒性的影响评估。同时, 扩展残留钛生态毒性评估的范围, 比如鱼类、贝类以及水生植物等, 深入探索残留钛在水体和生物体内的迁移转化行为及长期累积效应, 为全面保障水环境与人体健康提供科学依据。

3 结论与展望

3.1 结论

本文系统综述了复合钛盐混凝剂的制备方法、分类及在水处理领域的应用效能, 得出以下主要结论:

1) 制备方法: 慢速滴碱法操作简便, 是制备钛盐-金属盐复合混凝剂的常用方法; 电渗析法能精准调控水解聚合过程, 产物性能优异但成本较高; 共聚/分步聚合法适用于制备结构可控的钛盐-硅酸盐复合混凝剂; 溶胶-凝胶法则可制得储存与使用便利的干凝胶混凝剂, 兼具混凝机理和吸附作用, 但规模化应用仍面临挑战。

2) 复合手段的优势和机理: 通过引入金属盐、硅酸盐、有机高分子等组分, 复合钛盐混凝剂有效克服了单一钛盐pH值波动大、储存不稳定等问题。组分间通过形成化学键, 调控水解产物形态与表面电荷, 实现电中和、吸附架桥、网捕卷扫等多种机制的协同增效, 这不仅显著提升了对常规及新兴污染物的去除效率, 絮体特性也得到大幅改善。

3) 应用的适应性和局限性: 复合钛盐混凝剂在超滤预处理、污泥调理、低温低浊水处理及去除微污染物等特定领域, 展现出比传统混凝剂更优的性能。其污泥可作为制备 TiO_2 的原料, 为水处理过程的资源回收提供了新路径, 凸显了其独特的应用前景。然而, 其在真实水体中的适应性、经济性 & 长期生态安全性仍需系统评估。

3.2 展望

尽管复合钛盐混凝剂展现出卓越的性能, 但仍存在一些问题和挑战需要解决。未来的研究可以从以下几个方面展开:

1) 提高其对实际水体的适应性。当前, 多种实际水体的复杂成分对复合钛盐混凝剂的应用提出了更高要求。为确保其在复杂水质条件下仍能保持稳定、高效的混凝性能, 未来需着力开发具有更强针对性、更广适用性的新型复合钛盐混凝剂, 以满足更多复杂和苛刻的应用场景需求。

2) 更低成本地制备复合钛盐混凝剂。目前, 复合钛盐混凝剂的制备多依赖于SAT、ED、溶胶-凝胶等复杂工艺, 制约了其大规模应用。未来研究应致力于开发更简便、绿色且经济可行的制备路径, 例如利用工业副产物或废弃物作为原料, 并通过优化制备工艺降低能耗与生产成本。

3) 保障生态健康安全。现有的关于钛盐混凝剂毒性评估的研究仅围绕 TiCl_4 和 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 开展, 未来还应加强复合钛盐混凝剂使用过程中钛残留及生态毒性的影响研究。同时, 研究者还应利用更多的水生生物(如鱼类、贝类以及水生植物等)进行生态毒性研究, 并深入探索残留钛在水体及生物体内的迁移转化行为及长期累积效应, 为全面保障水环境与人体健康提供科学依据。

参考文献:

- [1] SHEN M C, SONG B, ZHU Y, et al. Removal of microplastics via drinking water treatment: Current knowledge and future directions[J]. *Chemosphere*, 2020, 251: 126612.
- [2] SAXENA K, BRIGHU U. Comparison of floc properties of coagulation systems: Effect of particle concentration, scale and mode of flocculation[J]. *J Environ Chem Eng*, 2020, 8(5): 104311.
- [3] WANG X M, XU J R, XU M, et al. High-efficient removal of arsenite by coagulation with titanium xerogel coagulant[J]. *Sep Purif Technol*, 2021, 258: 118047.
- [4] 孙普, 李恩泽, 王淑军, 等. 聚硅酸钛强化混凝焦化废水预处理性能研究[J]. *应用化工*, 2019, 48(2): 341–344.
SUN Pu, LI Enze, WANG Shujun, et al. *Appl Chem Ind*, 2019, 48(2): 341–344.
- [5] LEE B C, KIM S, SHON H K, et al. Aquatic toxicity evaluation of TiO_2 nanoparticle produced from sludge of TiCl_4 flocculation of wastewater and seawater[J]. *J Nanopart Res*, 2009, 11(8): 2087–2096.
- [6] OKOUR Y, SHON H K, EL SALIBY I J, et al. Preparation and characterisation of titanium dioxide (TiO_2) and thiourea-doped titanate nanotubes prepared from wastewater flocculated sludge[J]. *Bioresour Technol*, 2010, 101(5): 1453–1458.
- [7] GAN Y H, LI J B, ZHANG L, et al. Potential of titanium coagulants for water and wastewater treatment: Current status and future perspectives[J]. *Chem Eng J*, 2021, 406: 126837.
- [8] XU X, GUO J, YANG R Y, et al. Construction of titanium-aluminum

- xerogel composite coagulant for removal of tetracycline in water: Synergy effects and improvement mechanisms insight[J]. *Environ Sci Pollut Res*, 2023, 30(7): 18285–18295.
- [9] GAN Y H, ZHANG L, ZHANG S J. The suitability of titanium salts in coagulation removal of micropollutants and in alleviation of membrane fouling[J]. *Water Res*, 2021, 205: 117692.
- [10] WEI Y X, DING A M, CHEN Y Y. A novel titanium sulfate modified poly-magnesium-silicate coagulant with improved pH range for dye removal[J]. *J Environ Manag*, 2023, 343: 118168.
- [11] HU P, REN J, REN W X, et al. The feasibility and mechanism of poly-aluminum/titanium silicate composite coagulants for the efficient removal of nano- and micro-sized plastics[J]. *Chem Eng J*, 2024, 482: 149095.
- [12] ZHANG P, LIAO L N, ZHU G C. Performance of PATC-PDMAAC composite coagulants in low-temperature and low-turbidity water treatment[J]. *Materials*, 2019, 12(17): 2824.
- [13] HUANG X, GAO B Y, YUE Q Y, et al. Effect of Si/Ti molar ratio on enhanced coagulation performance, floc properties and sludge reuse of a novel hybrid coagulant: Polysilicate titanium sulfate[J]. *Desalination*, 2014, 352: 150–157.
- [14] GUO K Y, LIU H G, GAO B Y, et al. A membrane fouling control strategy based on a combination of pre-treatment mitigation and *in-situ* membrane surface regulation using a composite coagulant[J]. *Water Res*, 2024, 266: 122329.
- [15] LIU B B, GAO Y, YUE Q Y, et al. Microcosmic mechanism analysis of the combined pollution of aged polystyrene with humic acid and its efficient removal by a composite coagulant[J]. *J Hazard Mater*, 2023, 459: 132272.
- [16] 张鹏, 王雨露, 张文, 等. 聚合硫酸铝钛的制备与结构表征[J]. *化工进展*, 2018, 37(7): 2740–2747.
ZHANG Peng, WANG Yulu, ZHANG Wen, et al. *Chem Ind Eng Prog*, 2018, 37(7): 2740–2747.
- [17] 张鹏, 赵冬琴, 王雨露. 聚合氯化铝镁钛的制备及结构表征[J]. *环境科学研究*, 2018, 31(12): 2155–2162.
ZHANG Peng, ZHAO Dongqin, WANG Yulu. *Res Environ Sci*, 2018, 31(12): 2155–2162.
- [18] 张鹏, 王雨露, 赵冬琴, 等. 聚磷酸氯化铁镁钛混凝剂的制备与表征[J]. *环境化学*, 2018, 37(12): 2677–2687.
ZHANG Peng, WANG Yulu, ZHAO Dongqin, et al. *Environ Chem*, 2018, 37(12): 2677–2687.
- [19] LIAN H Q, ZHAO Y X, TIAN C, et al. Innovative synthesis of polytitanium chloride by electrodialysis: Identification of Ti-based hydroxyl polymers and coagulation performance[J]. *J Water Process Eng*, 2022, 47: 102684.
- [20] 王清民, 赵艳侠, 许伟颖, 等. 聚铝钛基絮凝剂的电化学生成及其混凝行为和絮体特性研究[J]. *环境工程*, 2023, 41(增刊 1): 137–141.
WANG Qingmin, ZHAO Yanxia, XU Weiyang, et al. *Environ Eng*, 2023, 41(Suppl 1): 137–141.
- [21] 潘娜, 田昌, 怀兰坤, 等. 聚合铝钛基絮凝剂的合成与应用[J]. *化工学报*, 2024, 75(3): 1009–1018.
PAN Na, TIAN Chang, HUAI Lankun, et al. *CIESC J*, 2024, 75(3): 1009–1018.
- [22] DU Z P, GONG Z P, QI W H, et al. Coagulation performance and floc characteristics of poly-ferric-titanium-silicate-chloride in coking wastewater treatment[J]. *Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects*, 2022, 642: 128413.
- [23] 李晓, 张翠玲, 路伟涛, 等. 聚硅酸钛铁锌的优化制备及其对偶氮染料废水的絮凝性能[J]. *应用化工*, 2023, 52(7): 2053–2058.
LI Xiao, ZHANG Cuiling, LU Weitao, et al. *Appl Chem Ind*, 2023, 52(7): 2053–2058.
- [24] WANG X M, LI M H, SONG X J, et al. Preparation and evaluation of titanium-based xerogel as a promising coagulant for water/wastewater treatment[J]. *Environ Sci Technol*, 2016, 50(17): 9619–9626.
- [25] WANG X M, GAN Y H, GUO S, et al. Advantages of titanium xerogel over titanium tetrachloride and polytitanium tetrachloride in coagulation: A mechanism analysis[J]. *Water Res*, 2018, 132: 350–360.
- [26] GUO K Y, WANG Z N, PAN J W, et al. Highly efficient Al-Ti gel as a coagulant for surface water treatment: Insights into the hydrolysate transformation and coagulation mechanism[J]. *Water Res*, 2022, 221: 118826.
- [27] WANG X M, WANG X, WEI Z B, et al. Potent removal of cyanobacteria with controlled release of toxic secondary metabolites by a titanium xerogel coagulant[J]. *Water Res*, 2018, 128: 341–349.
- [28] WANG X M, GAN Y H, ZHANG S J. Improved resistance to organic matter load by compositing a cationic flocculant into the titanium xerogel coagulant[J]. *Sep Purif Technol*, 2019, 211: 715–722.
- [29] 高宝玉, 黄鑫, 姚广平, 等. 钛盐混凝剂的研究进展[J]. *山东大学学报(工学版)*, 2020, 50(1): 109–114.
GAO Baoyu, HUANG Xin, YAO Guangping, et al. *J Shandong Univ Eng Sci*, 2020, 50(1): 109–114.
- [30] SHON H K, VIGNESWARAN S, KIM I S, et al. Preparation of titanium dioxide (TiO₂) from sludge produced by titanium tetrachloride (TiCl₄) flocculation of wastewater[J]. *Environ Sci Technol*, 2007, 41(4): 1372–1377.
- [31] ZHAO Y X, PHUNTSHO S, GAO B Y, et al. Preparation and characterization of novel polytitanium tetrachloride coagulant for water purification[J]. *Environ Sci Technol*, 2013, 47(22): 12966–12975.
- [32] LIU B B, GAO Y, PAN J W, et al. Coagulation behavior of polyaluminum-titanium chloride composite coagulant with humic acid: A mechanism analysis[J]. *Water Res*, 2022, 220: 118633.
- [33] 丁舒航, 周建民, 张梦瑶, 等. 基于煤矸石制备的聚合氯化铝铁钛及其在二沉池出水处理中的应用[J]. *环境工程学报*, 2021, 15(1): 43–56.
DING Shuhang, ZHOU Jianmin, ZHANG Mengyao, et al. *Chin J Environ Eng*, 2021, 15(1): 43–56.
- [34] 甘永海, 张丽, 吴兵党, 等. 基于水解-沉淀形态分布的金属盐混凝过程关键因子解析[J]. *中国科学: 化学*, 2021, 51(4): 458–467.
GAN Yonghai, ZHANG Li, WU Bingdang, et al. *Sci Sin Chim*, 2021, 51(4): 458–467.
- [35] LIU B B, GAO B Y, GUO K Y, et al. The interactions between Al (III) and Ti (IV) in the composite coagulant polyaluminum-titanium chloride[J]. *Sep Purif Technol*, 2022, 282: 120148.
- [36] 丁心贺, 甘永海, 孔明, 等. 聚氯化铝钛混凝剂的制备及其除磷性能[J]. *环境工程学报*, 2024, 18(11): 3238–3250.
DING Xinhe, GAN Yonghai, KONG Ming, et al. *Chin J Environ Eng*, 2024, 18(11): 3238–3250.
- [37] JIN W X, NAN J, CHAI H, et al. Polyferric-titanium composite coagulants with hydrogen bond domain expansion effect for superior coagulation performance[J]. *J Clean Prod*, 2025, 495: 145070.
- [38] GAN Y H, QU L, CANG Z H, et al. Simultaneous deep purification of fluoride and trivalent arsenic by a bimetallic composite xerogel coagulant[J]. *Sep Purif Technol*, 2025, 362: 131779.
- [39] 王迅, 李伟, 刘玉灿, 等. 新型混凝剂聚合氯化铝钛的制备及性能表征[J]. *水处理技术*, 2019, 45(2): 27–31.

- WANG Xun, LI Wei, LIU Yucan, et al. *Technol Water Treat*, 2019, 45(2): 27–31.
- [40] 刘加召, 许伟颖, 刘大伟, 等. 铝钛复配混凝剂对富藻水样的混凝效果[J]. *济南大学学报(自然科学版)*, 2025, 39(2): 200–203.
LIU Jiazhao, XU Weiying, LIU Dawei, et al. *J Univ Jinan Sci Technol*, 2025, 39(2): 200–203.
- [41] ZHANG N, YANG Y, FAN L J, et al. Coagulation effect of polyaluminum-titanium chloride coagulant and the effect of floc aging in fluoride removal: A mechanism analysis[J]. *Sep Purif Technol*, 2023, 325: 124674.
- [42] LIU B B, GAO Y, YUE Q Y, et al. The suitability and mechanism of polyaluminum-titanium chloride composite coagulant (PATC) for polystyrene microplastic removal: Structural characterization and theoretical calculation[J]. *Water Res*, 2023, 232: 119690.
- [43] LIU B B, GUO K Y, YUE Q Y, et al. New insights into the fate and interaction mechanisms of hydrolyzed aluminum-titanium species in the removal of aged polystyrene[J]. *J Hazard Mater*, 2024, 464: 133010.
- [44] LIU B B, GUO K Y, FENG Q Y, et al. Revealing the removal behavior of polystyrene nanoplastics and natural organic matter by AlTi-based coagulant from the perspective of functional groups[J]. *J Hazard Mater*, 2025, 487: 137258.
- [45] LIU H G, LIU B B, GAO Y, et al. Insight into control mechanism of polymeric ferric titanium composite coagulant on membrane fouling: Role of natural organic matters[J]. *Sep Purif Technol*, 2023, 322: 124255.
- [46] 岳浩伟, 王珊, 单志超, 等. 钛铁复合药剂强化混凝处理低温低浊水试验研究[J]. *净水技术*, 2022, 41(9): 50–58.
YUE Haowei, WANG Shan, SHAN Zhichao, et al. *Water Purif Technol*, 2022, 41(9): 50–58.
- [47] 王莹, 唐玉朝, 伍昌年, 等. 聚合氯化钛铁盐混凝除砷性能研究[J]. *环境科学与技术*, 2017, 40(12): 216–221.
WANG Ying, TANG Yuchao, WU Changnian, et al. *Environ Sci Technol*, 2017, 40(12): 216–221.
- [48] 喻德忠, 辛婷婷, 赵慧. 聚合氯化钛系的制备及其对铬(VI)的混凝效果[J]. *武汉工程大学学报*, 2017, 39(3): 211–215.
YU Dezhong, XIN Tingting, ZHAO Hui. *J Wuhan Inst Technol*, 2017, 39(3): 211–215.
- [49] 戴红, 陈莽, 薛文文. 聚合硫酸铁钛用于微污染原水混凝性能试验研究[J]. *市政技术*, 2020, 38(4): 189–192.
DAI Hong, CHEN Mang, XUE Wenwen. *Munic Eng Technol*, 2020, 38(4): 189–192.
- [50] 石健, 万杨, 黄鑫, 等. 聚合铁钛混凝剂对印染废水的处理[J]. *环境工程学报*, 2019, 13(5): 1021–1029.
SHI Jian, WAN Yang, HUANG Xin, et al. *Chin J Environ Eng*, 2019, 13(5): 1021–1029.
- [51] 彭艳, 唐玉朝, 伍昌年, 等. 复合钛盐混凝剂的制备及其除砷效果的研究[J]. *安徽建筑工业学院学报(自然科学版)*, 2012, 20(3): 83–87.
PENG Yan, TANG Yuchao, WU Changnian, et al. *J Anhui Inst Archit Ind Nat Sci*, 2012, 20(3): 83–87.
- [52] 张凤娥, 相金钢, 陈冬, 等. 改性复合钛基混凝剂制备及其除藻性能[J]. *常州大学学报(自然科学版)*, 2022, 34(1): 25–32.
ZHANG Feng'e, XIANG Jingang, CHEN Dong, et al. *J Changzhou Univ Nat Sci Ed*, 2022, 34(1): 25–32.
- [53] LEE K E, MORAD N, TENG T T, et al. Development, characterization and the application of hybrid materials in coagulation/flocculation of wastewater: A review[J]. *Chem Eng J*, 2012, 203: 370–386.
- [54] LIAO L N, ZHANG P. Preparation and characterization of polyaluminum titanium silicate and its performance in the treatment of low-turbidity water[J]. *Processes*, 2018, 6(8): 125.
- [55] 崔岩, 罗章, 冯赞杰, 等. 聚硅酸金属盐的制备及对水体中聚苯乙烯微塑料混凝去除性能研究[J]. *水处理技术*, 2025, 51(4): 99–104.
CUI Yan, LUO Zhang, FENG Yunjie, et al. *Technol Water Treat*, 2025, 51(4): 99–104.
- [56] WANG Z H, MA J Q, WU K, et al. Preparation of the titanium-based composite coagulant PTFS and its coagulation performance on nanoparticles[J]. *Water Environ Res*, 2025, 97(2): e70023.
- [57] 李肖, 李伟, 段晋明. 聚硅酸钛制备及其助凝特性[J]. *环境工程学报*, 2015, 9(5): 2207–2212.
LI Xiao, LI Wei, DUAN Jinming. *Chin J Environ Eng*, 2015, 9(5): 2207–2212.
- [58] 许斌, 王妍洁, 李雪. 利用钛板酸洗废液直接制备聚硅酸钛絮凝剂[J]. *广东化工*, 2020, 47(4): 7–9.
XU Bin, WANG Yanjie, LI Xue. *Guangdong Chem Ind*, 2020, 47(4): 7–9.
- [59] HUANG X, GAO B Y, WANG Y, et al. Coagulation performance and flocs properties of a new composite coagulant: Polytitanium-sulfate-sulfate[J]. *Chem Eng J*, 2014, 245: 173–179.
- [60] 张永泉, 李云历, 周宇坤, 等. 聚合钛系混凝剂水处理效能研究[J]. *化学工程师*, 2024, 38(11): 1–5.
ZHANG Yongquan, LI Yunli, ZHOU Yukun, et al. *Chem Eng*, 2024, 38(11): 1–5.
- [61] HUANG X S, ZHANG Y J, LI X, et al. Direct preparation of polysilicic acid flocculant by using pickling waste liquor of metal plate[J]. *J Water Process Eng*, 2020, 36: 101267.
- [62] 刘娟, 何明礼, 刘庆斌. 聚硅硫酸钛铁的特性及对乳化油的混凝性能研究[J]. *湖北理工学院学报*, 2013, 29(5): 29–33.
LIU Juan, HE Mingli, LIU Qingbin. *J Hubei Polytech Univ*, 2013, 29(5): 29–33.
- [63] HUANG X, WAN Y, SHI B Y, et al. Characterization and application of poly-ferric-titanium-silicate-sulfate in disperse and reactive dye wastewaters treatment[J]. *Chemosphere*, 2020, 249: 126129.
- [64] 宋敏娟, 刘红, 刘娟, 等. 聚合硅酸钛铝复合絮凝剂的结构及性能[J]. *环境工程学报*, 2012, 6(8): 2661–2665.
SONG Minjuan, LIU Hong, LIU Juan, et al. *Tech Equip Environ Pollut Control*, 2012, 6(8): 2661–2665.
- [65] 李玉莹, 张浩, 王希越, 等. 硼改性聚硅酸铝钛的制备及絮凝性能研究[J]. *化学试剂*, 2020, 42(8): 921–925.
LI Yuying, ZHANG Hao, WANG Xiyue, et al. *Chem Reag*, 2020, 42(8): 921–925.
- [66] ZHANG H J, TANG M G, XIONG X Y, et al. Removal of algae from ballast water by cationic flocculant-composite titanium xerogel coagulant: Differences in freshwater and seawater[J]. *Sep Purif Technol*, 2024, 337: 126317.
- [67] SUN Y J, WU Q, LI X Q, et al. Preparation of composite coagulant for the removal of microplastics in water[J]. *Water Environ Res*, 2023, 95(12): e10969.
- [68] 项晓方. 醚化改性淀粉复合聚硅酸钛去除水中微塑料的研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2024.
XIANG Xiaofang. Study on removal of microplastics from water by etherified modified starch combined with titanium polysilicate[D]. Nanchang: Nanchang University, 2024.
- [69] 唐宇农, 杨璇. 新型复合聚硅酸钛锌混凝剂的合成、表征及混凝性能[J]. *环境化学*, 2021, 40(5): 1524–1534.
TANG Yunong, YANG Hu. *Environ Chem*, 2021, 40(5): 1524–1534.
- [70] 厉豪杰. 聚钛混凝剂的量产工艺优化及其在低温低浊水中的性能评

估[D]. 南京: 南京大学, 2021.

LI Haojie. Optimization of mass production process of polymerized titanium coagulant and its application evaluation in low temperature and low turbidity water[D]. Nanjing: Nanjing University, 2021.

[71] 林咏净. 钛基盐絮凝剂及其絮凝出水毒性效应研究[D]. 济南: 济南大学, 2024.

LIN Yongzheng. Study on toxicity of titanium based salt flocculant and flocculated effluent[D]. Jinan: University of Jinan, 2024.

作者贡献声明:

刘海成: 提出研究方向, 设计并完善论文框架, 撰写修订论文;
陈静薇: 查阅文献, 绘制图表, 撰写论文。

Research Progress in Composite Titanium Salt Coagulants: Preparation, Classification, and Application in Water Treatment

LIU Haicheng, CHEN Jingwei

(School of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, Jiangsu, China)

Extended Abstract

Coagulation is a critical step in the water treatment process. As an important component of coagulation technology, the development and application of coagulants have always been a core focus of the industry. To address the challenges posed by complex water quality and improve the efficiency of coagulation, titanium-based coagulants are evolving from single-component formulations towards composite formulations. By optimizing synthesis conditions (such as molar ratio, alkalinity, reaction temperature, and reaction time) to alter the structure of single-component titanium-based coagulants, composite titanium salt coagulants can be prepared. These composite variants not only effectively overcome the limitations of single titanium salts and combine the coagulation characteristics of multiple reagents but also achieve efficient removal of various pollutants through synergistic effects between components. Consequently, composite titanium salt coagulants demonstrate superior coagulation performance.

This article provides a comprehensive review of the preparation, classification, application, current challenges, and future development strategies of composite titanium salt coagulants. It begins with an overview of current preparation methods, including slow alkali titration (SAT), electrodialysis (ED), stepwise/copolymerization methods, and the sol-gel method. Each technique has its unique characteristics in terms of control precision, product performance, and suitability for large-scale application. The SAT method is simple to operate, low-cost, and easily scalable, making it the most commonly used method for laboratory and industrial preparation of composite titanium salt coagulants. The ED method allows precise control over hydrolysis and polymerization processes, producing products with excellent performance; however, its higher cost and operational complexity have so far limited its application to laboratory and pilot-scale stages. Copolymerization/stepwise polymerization is suitable for preparing titanium salt-silicate composite coagulants with controlled structures, while copolymerization can produce titanium salt-metal salt composites with stronger synergistic effects. The sol-gel method can prepare dry gel coagulants that are convenient for storage and use, combining both coagulation mechanisms and adsorption. However, this technology is still in the laboratory research stage, and its cost and control techniques are key factors for future large-scale application.

Based on compositional differences, composite titanium salt coagulants can be classified into several types: titanium salt-metal salt, titanium salt-silicate, and titanium salt-organic polymer composite coagulants. Titanium salt-metal salt composite coagulants mainly include liquid or conventional composite titanium salt coagulants prepared by techniques such as SAT and ED, as well as dry gel-form composite titanium salt coagulants prepared by the sol-gel method. Both types of coagulants form titanium-containing bimetallic or multimetallic composite systems by combining titanium salts with metal salts such as aluminum, iron, and zirconium, thereby incorporating the coagulation advantages of multiple metals. Titanium salt-silicate composite coagulants are formed by copolymerizing/stepwise polymerizing titanium salts and polysilicic acid (PSiA). These coagulants combine the charge neutralization capacity of titanium salts with the adsorption and bridging ability of PSiA, significantly enhancing coagulation efficiency. Titanium salt-organic polymer composite coagulants are a category of composite titanium-based coagulants formed by combining titanium salts with organic polymer compounds (such as polyacrylamide, chitosan, starch, etc.). These coagulants integrate the highly efficient charge neutralization capacity of titanium salts with the adsorption and bridging capabilities of organic polymers, thereby significantly improving coagulation performance. Composite coagulants effectively overcome the problems associated with single titanium salts, such as significant pH fluctuations and poor storage stability. They demonstrate superior performance compared to traditional coagulants in specific areas, including ultrafiltration pretreatment, sludge conditioning, treatment of low-temperature and low-turbidity water, and removal of micropollutants. The sludge generated from their use can serve as a raw material for producing TiO₂, providing a new pathway for resource recovery in water treatment processes and highlighting their unique application prospects. However, their adaptability in real water bodies, economic feasibility, and long-term ecological safety still require systematic evaluation.

Finally, this study outlines the challenges faced in transitioning composite titanium salt coagulants from laboratory research to

large-scale engineering applications and proposes corresponding strategies to address them.

Summary and prospects Although composite titanium salt coagulants demonstrate excellent performance, there are still some issues and challenges that need to be addressed. Future research can focus on the following aspects: (a) Enhancing Adaptability to Real Water Bodies. Currently, the complex composition of various actual water bodies imposes higher demands on the application of composite titanium salt coagulants. To ensure stable and efficient coagulation performance under complex water quality conditions, future efforts should focus on developing novel composite titanium salt coagulants with stronger specificity and broader applicability, thereby meeting the needs of more complex and demanding application scenarios. (b) Lower- Cost Preparation of Composite Titanium Salt Coagulants. At present, the preparation of composite titanium salt coagulants largely relies on complex processes such as SAT, ED, and sol-gel methods, which hinders their large-scale application. Future research should aim to develop simpler, greener, and more economically viable preparation pathways—for instance, utilizing industrial by-products or waste materials as raw materials—while optimizing the preparation process to reduce energy consumption and production costs. (c) Ensuring Ecological and Health Safety. Current research on the toxicity assessment of titanium-based coagulants has predominantly focused on TiCl_4 and $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$. Future studies should strengthen investigations into titanium residue and its ecotoxicological effects during the use of composite titanium salt coagulants. Meanwhile, it is essential to employ a wider range of aquatic organisms (*e.g.*, fish, shellfish, and aquatic plants) for ecotoxicity studies, and to further explore the migration, transformation, and long-term accumulation of residual titanium in water bodies and organisms. This will provide a scientific basis for comprehensively safeguarding water environments and human health.

Keywords composite titanium salt coagulants; preparation; coagulation mechanism; water treatment; actual water