

DOI: 10.11835/j.issn.2096-6717.2025.132



开放科学(资源服务)标识码 OSID:



油气采出水中硬度离子的去除及强化有价元素回收的作用机制

郭斌^{1a,2}, 李涛^{1b}, 高雪峰^{1a}, 王铎^{1a}, 孔伶俐^{1c}, 袁伟^{1d}, 左入文^{1e},
王亚东³, 金鹏康³

(1. 中国石油青海油田公司 a. 勘探事业部; b. 新能源事业部; c. 油气工艺研究院; d. 采油四厂; e. 科技信息部; 2. 中国科学技术大学化学与材料科学学院, 合肥 230026; 3. 西安交通大学人居环境与建筑工程学院, 西安, 710049)

摘要:针对油气采出水中因共存硬度离子导致有价元素回收纯度受限的问题,提出一种基于核晶造粒(Nucleation Crystallization Pelleting, NCP)的除硬技术,旨在实现硬度离子的高效分离与有价元素的高纯度回收。以碳酸钠/氢氧化钠为复合诱晶剂,通过优化pH值、投加比例及水力条件,系统考察了钙、镁离子的去除效果及有价元素的损失率。结果表明,在最优工艺参数下,钙、镁离子去除率分别为94.5%与85.3%,而有价元素损失率均低于20%。通过XRD、Raman与SEM-EDS等多维表征手段,揭示了钙、镁离子的去除机制,即分别以碳酸钙与氢氧化镁形式在晶种表面异相成核并生长为致密造粒体;此外,形成的造粒体表面呈粗糙结构,有效补偿了因颗粒增大导致的活性位点损失,从而维持系统的持续处理能力。机理分析表明,由于在碱性条件下晶种表面荷负电,游离态钙、镁离子在静电作用下优先富集于晶种表面,投加诱晶剂后,在晶种限域内构建局部过饱和微环境,驱动异相结晶过程。

关键词:油气采出水;核晶造粒;碳酸钙;氢氧化镁;静电作用;高纯回收

中图分类号:X741 文献标志码:A 文章编号:2096-6717(XXXX)XX-0001-08

Effects of hardness ions on valuable element recovery in oilfield produced water: Mechanisms and implications

GUO Bin^{1a,2}, LI Tao^{1b}, GAO Xuefeng^{1a}, WANG Duo^{1a}, KONG Lingfei^{1c},
YUAN Wei^{1d}, ZUO Ruwen^{1e}, WANG Yadong³, JIN Pengkang³

(1a. Exploration Division; 1b. New Energy Department; 1c. Oil & Gas Engineering Research Institute; 1d. No.4 Oil Production Plant; 1e. Science, Technology and Information Department, PetroChina Qinghai Oilfield Company, Dunhuang 736202, Gansu, P. R. China; 2. College of Chemistry and Materials Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, P. R. China; 3. School of Human Settlements and Civil Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, P. R. China)

收稿日期:2025-11-26

基金项目:国家自然科学基金重点项目(52230001)

作者简介:郭斌(1985-),男,博士,主要从事油气伴生资源的管理与资源化利用研究, E-mail: guobzcqh@petrochina.com.cn。

金鹏康(通信作者),男,教授,博士生导师, E-mail: pkjin@xjtu.edu.cn。

Received: 2025-11-26

Foundation item: Key Program of the National Natural Science Foundation of China (No.52230001)

Author brief: GUO Bin (1985-), PhD, main research interests: management and resource utilization of oil and gas associated resources, E-mail: guobzcqh@petrochina.com.cn.

JIN Pengkang (corresponding author), professor, doctoral supervisor, E-mail: pkjin@xjtu.edu.cn.

Abstract: To address the issue of limited recovery purity of valuable elements caused by coexisting hardness ions in oil and gas produced water, this study developed a hardness removal technology based on NCP, aiming to achieve efficient separation of hardness ions and high-purity recovery of valuable elements. Using sodium carbonate/sodium hydroxide as a composite crystallization-inducing agent, the removal efficiency of calcium and magnesium ions as well as the loss rate of valuable elements were systematically investigated by optimizing pH, dosing ratio, and hydraulic conditions. The results show that under the optimal process parameters, the removal rates of calcium and magnesium ions reached 94.5% and 85.3%, respectively, while the loss rates of valuable elements were all below 20%. Through multi-dimensional characterization techniques such as XRD, Raman, and SEM-EDS, the removal mechanism of calcium and magnesium ions was elucidated: they undergo heterogeneous nucleation on the seed surface in the form of calcium carbonate and magnesium hydroxide, respectively, and grow into dense granules. Furthermore, the rough surface structure formed on the granules effectively compensates for the loss of active sites due to particle growth, thereby maintaining the continuous treatment capacity of the system. Mechanistic analysis indicates that under alkaline conditions, the negatively charged seed surface preferentially enriches free calcium and magnesium ions via electrostatic interactions. After adding the crystallization-inducing agent, a locally supersaturated microenvironment is constructed within the confined region of the seeds, driving the heterogeneous crystallization process.

Keywords: oilfield produced water; nucleation crystallization pelleting process; calcite; brucite; electrostatic interaction; high-purity recovery

在全球资源供给趋紧与环境约束强化的背景下,油气采出水作为极具潜力的战略性液态矿产资源,其高效开发与可持续利用已成为多国关注的焦点。中国青海油田采出水资源尤为丰富,其中锂、钾、铯、钡等关键金属元素含量显著,如锂作为新能源电池的核心材料,铯在高端陶瓷与光电产业中不可或缺,钡在电子工业和化学制品中亦具有重要地位^[1]。在推动“双碳”目标和新能源产业蓬勃发展的背景下,实现这些战略资源的高效提取,对保障国家资源安全、推动能源结构转型具有重大意义。

然而,青海油田采出水组成复杂,其高硬度特性构成资源化利用的突出瓶颈。采出水中普遍存在高浓度钙离子(Ca^{2+})与镁离子(Mg^{2+}),在后续浓缩、分离和转化过程中极易形成碳酸钙、硫酸钙和氢氧化镁等沉淀^[2],造成设备与管道结垢,不仅降低传热与传质效率,还显著增加运行维护成本。更为关键的是,钙、镁离子在化学行为上与锂、铯等有价元素相似,在吸附^[3]、萃取^[4]或膜分离^[5]过程中产生竞争效应,严重干扰目标元素的选择性富集与纯化,导致回收产品纯度低、工艺流程冗长、资源综合利用率不高。

目前,传统除硬技术主要包含化学沉淀法、离子交换法以及吸附法等。化学沉淀法作为应用最广泛的除硬工艺,虽操作简单、成本较低,但存在药剂投加量难以精准控制、污泥产生量大且处置成本高的问题^[6]。更重要的是,形成的无定形沉淀易包裹有价元素,造成资源损失,且沉淀过程选择性差,

难以实现钙、镁离子的分离去除。离子交换法虽对二价离子具有一定选择性,但在高硬度采出水中树脂易快速饱和,需频繁再生,导致酸、碱消耗量大,产生大量高盐废水,增加后续处理负担与运行成本^[7]。同时,采出水中的油类物质、悬浮颗粒及多种共存离子易导致树脂污染和中毒,显著降低其交换容量与使用寿命。吸附法因其操作灵活、环境友好而受到关注,但现有吸附材料普遍存在吸附容量有限、选择性不高、传质速率慢等问题。在高离子强度的采出水体系中,大量共存离子会竞争吸附位点,显著削弱对目标硬度离子的去除效果。此外,吸附剂的再生性能与循环稳定性仍是制约其规模化应用的关键瓶颈^[8]。因此,开发新型高效、选择性好、环境友好的除硬技术,已成为推进采出水资源化利用的迫切任务。

笔者提出一种基于核晶造粒(Nucleation crystallization pelleting, NCP)原理的硬度离子高效去除技术。聚焦于高盐、高硬度且富含多种有价元素的油田采出水,针对常规除硬技术普遍面临的药剂投加量大、选择性差、污泥产量高以及有价元素回收困难等瓶颈,通过向采出水中投加专用晶种,采用复合诱晶剂,在优化水力学与水化学条件下,诱导钙、镁等硬度离子在晶种表面定向结晶并生长为密实造粒体,从而实现其高效分离与回收^[9]。目前,核晶造粒技术已在工业废水及矿山废水处理中展现出良好应用潜力,但在成分复杂、盐度高且多离子共存的油田深层采出水除硬方面研究仍较为

有限,相关结晶机制与工艺调控规律尚不明确。为此,系统探讨水力学及水化学参数对除硬效能的影响,并结合多种表征手段,深入揭示核晶造粒过程中硬度离子的结晶行为与界面反应机制。

1 材料与方 法

1.1 试验水质

试验所用原水取自青海某油田油气采出水,部分水质指标如表 1 所示。

表 1 油气采出水水质参数分析

Table 1 Analysis of water quality index of oilfield produced water

pH 值	TOC/ (mg/L)	Ca ²⁺ / (mg/L)	Mg ²⁺ / (mg/L)	Sr ²⁺ / (mg/L)	Ba ²⁺ / (mg/L)	Li ⁺ / (mg/L)
6.17	55.88	209	85	2023.5	203	2 700

由表 1 可知,该采出水中钙离子含量为 209 mg/L,同时含有 85 mg/L 的镁离子,原水 pH 值为 6.17,可直接进入核晶造粒反应器进行除硬。

1.2 试验材料

试验所使用的晶种为钙镁复合专用晶种,其有效成分为 CaO·MgO·CaMg(CO₃)₂,该晶种具有以下特性:比表面积大、无磁性以及耐冲击负荷等,初始粒径约为 0.25 mm;采用的诱晶剂为碳酸钠/氢氧化钠复合药剂,以碳酸钙/氢氧化镁的形式降低采出水的硬度。

1.3 试验装置与方法

试验装置反应器如文献[10]所示。系统探究上升流速分别为 40、50、60、70、80 m/h,诱晶剂投加量为 300/100、500/200、700/300、900/400、1 100/500 mg/L,床层填充高度为 5%、15%、25%、35%、45% 等试验变量对于硬度离子去除的影响,以确定最佳反应条件;其中,上升流速范围的确定与晶种自身比重相关,通过预实验测定晶种最小流化速度(40 m/h)与带出流速(80 m/h),将其确定为研究的流速范围;为考察诱晶剂投药量与硬度离子去除率及有价值离子损失率的关联,将诱晶剂投药量控制于理论药量的 0.5~2.0 倍;晶种填充率的确定综合考虑了处理效能与投资成本之间的关联。

1.4 方法与仪器

pH 值:奥豪斯 ST3100 型 pH 计;钙/镁离子:美国-安捷伦-Agilent 725(OES)型电感耦合等离子光谱仪;浊度:哈纳 HI 93703-11 浊度仪;形貌及元素分布表征:GeminiSEM360+牛津能谱;表面基团、晶型结构分析:日本-岛津-IRTracer100 型傅里叶漫反射红外光谱仪,美国-Thermo Fisher-Dxr 2xi 型拉曼光谱仪;Bruker-D8 Advance 型 X 射线衍射仪。

2 结果与讨论

2.1 核晶造粒除硬效能分析

核晶造粒工艺参数对油田采出水中硬度离子去除的影响如图 1 所示。选用碳酸钠/氢氧化钠为复合诱晶剂,其作用机制基于溶度积调控原理,通过提升液相中碳酸钙与氢氧化镁的过饱和度,驱动钙、镁离子分级结晶析出^[11]。从图 1(a)可以发现:随着诱晶剂投加量的增加,钙/镁离子总去除率呈上升趋势,并在投加量为 1 100/500 mg/L 时分别达到 95.8% 和 86.2%;然而,出水浊度亦随诱晶剂投加量的增加而逐步升高,尤其在 700/300~1 100/500 mg/L 区间出现显著跃升,其归因于:过高的诱晶剂投加导致体系过饱和度超出晶种表面活性位点的容纳极限,引发均相自成核,生成大量游离微晶,干扰异相结晶过程,从而削弱整体结晶效能并造成出水浊度上升^[12]。

当诱晶剂投加量为 900/400 mg/L 时,上升流速与晶种填充量显著调控碳酸钙/氢氧化镁结晶过程(图 1(b))。70 m/h 上升流速下出水浊度较低且硬度离子的去除率最高,表明该流速下钙/镁离子回收效能最优。其机制在于:流速过低(<70 m/h)时,晶种流态化不充分引发团聚,导致活性位点暴露量减少;流速过高(>70 m/h)时,流体剪切力增强,使晶种表面附着的碳酸钙微晶剥离,结晶效率衰减^[13]。晶种填充量同样呈现阈值效应:填充量与反应区活性位点密度正相关,但过量填充(>25%)破坏流态化稳定性,致使钙/镁结晶率下降(图 1(c)),即出水浊度上升;晶种粒径需平衡比表面积与持留能力:过小粒径虽提升比表面积及活性位点密度,但在操作流速下易被流体夹带逃逸,削减反应器内有效晶种存量。故确定最佳参数:上升流速 70 m/h,晶种填充率 25%。

为探究核晶造粒工艺与化学沉淀法在硬度离子去除效能上的差异,进一步探究了化学沉淀法对于硬度离子的去除效率。如图 1(d)所示,随着碳酸钠/氢氧化钠投加量的增加,硬度离子的去除率随之而增加,并在 1 100/500 mg/L 时达到最大;然而,在相同的碳酸钠/氢氧化钠投加量下,核晶造粒对于硬度离子的去除率更高,这是因为晶种的投加有效降低了硬度离子沉淀的成核能垒,诱导其在低过饱和度下即可析出沉淀,有效降低了药剂使用量;此外,就产物含水率而言,如图 1(e)所示,核晶造粒工艺产物的较化学沉淀法降低了 60% 左右,这表明,化学沉淀法产生的高含水率污泥需后续进一步耦合污泥脱水工艺,极大地增加了水处理费用。

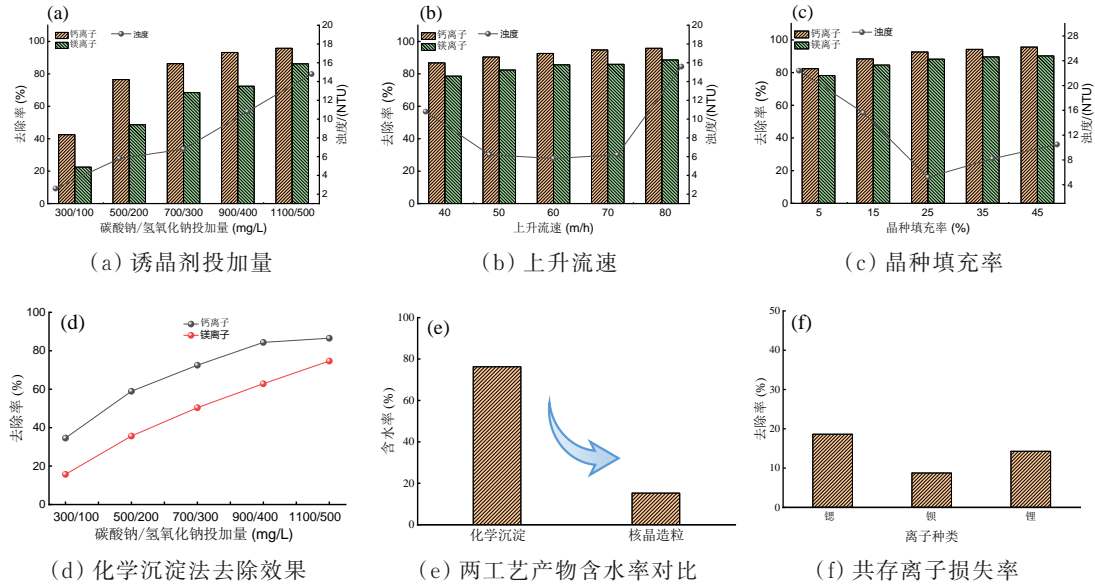


图1 核晶造粒与化学沉淀法除硬效能评估

Fig. 1 Performance evaluation of NCP and Chemical Precipitation for hardness removal

作为预处理工艺,需尽量避免有价离子的共沉,因而,同步探究了在最佳核晶造粒工艺参数下,共存有价离子的去除率,如图1(f)所示,在诱晶剂投加量为900/400 mg/L时,共存锶、钡、锂离子的损失率均低于20%,上述有价离子的损失主要归因于晶种表面吸附与共沉淀、物理包裹与夹带以及局部过饱和所引发的均相成核三者共同作用。针对有价离子的损失,可通过饱和度的调控或晶种表面的进一步改性提升晶种对于硬度离子的特异性选择性,从而减少共存有价离子的损失。

2.2 水质参数对采出水中硬度离子去除效能的影响

油气采出水水质对于核晶造粒除硬具有较大的影响,如图2所示。分别研究了进水pH值、温度以及共存有机质对钙、镁离子结晶效率的干扰。油气采出水进水pH值通过阈值响应机制显著调控核晶造粒除硬效能^[14]。如图2(a)所示,随着pH值升高(3~11),钙结晶率先增后降趋势,并于pH值为9时达峰(92.4%),而镁离子结晶率随着进水pH值的升高而持续升高;这归因于,在酸性条件(pH=3)下, H^+ 竞争 CO_3^{2-} 抑制成核,且晶种质子化表面(pH< pH_{pzc})与 Ca^{2+} 静电相斥,双重作用削弱结晶;中性至弱碱区间(pH=7~9),晶种表面电荷转负促进 Ca^{2+} 定向吸附(图2(d)),异相结晶主导提升钙离子去除;强碱环境(pH>10)则因 CO_3^{2-} 水解($CO_3^{2-}+H_2O \rightleftharpoons HCO_3^-+OH^-$)及晶种导致效能衰减,故进水pH值为9时钙结晶效能最佳。在高pH值下, Mg^{2+} 会部分形成 $MgOH^+$ 等羟基络合离子,更易于在晶体表面发生反应而结晶附着。

随着季节的变化,进水水温会随季节的变化而升高或降低。为此,研究了进水水温(5~45℃)对钙/镁结晶效率的干扰。如图2(b)所示,当进水水温为5℃时,钙/镁离子的结晶率仅为83.2%、80.5%,随着水温的进一步升高,钙/镁离子结晶率同步升高,达到95.6%、88.8%(水温为45℃),这归因于,随着进水水温的增加,一方面,温度升高会显著降低水的黏度,黏度降低意味着离子在水中的扩散系数增大,离子能更快地到达晶种表面,极大地改善了传质效率。此外,离子在晶种表面脱去水合层、定向移动并嵌入晶格点的化学反应本身也会随着温度升高而急剧加快。这两方面同步促进了钙/镁结晶率的升高^[15]。

油气采出水中常会共存有机质,如乙酸,同样对钙/镁离子的结晶效能存在影响^[16]。如图2(c)所示,选取乙酸浓度为10~300 mg/L,当乙酸浓度低于100 mg/L时,乙酸的存在对于钙/镁离子的结晶效能影响较小,而当乙酸浓度进一步提升,上升至100~300 mg/L时,钙/镁离子的结晶率发生了显著降低,分别降低至68.2%、55.6%;这种现象归因于乙酸根与碳酸根(CO_3^{2-})、氢氧根(OH^-)等沉淀剂对金属离子的竞争作用。在低浓度时(<100 mg/L),碳酸根/氢氧根的浓度足够高,仍能主导反应方向。但当乙酸浓度升高后,这种竞争平衡被打破,部分离子被乙酸根“俘获”,无法与沉淀剂结合生成 $CaCO_3$ 或 $Mg(OH)_2$ 沉淀,导致结晶率下降;而本研究水体中乙酸浓度低于100 mg/L,因而无需预处理,即可直接进行核晶造粒除硬。

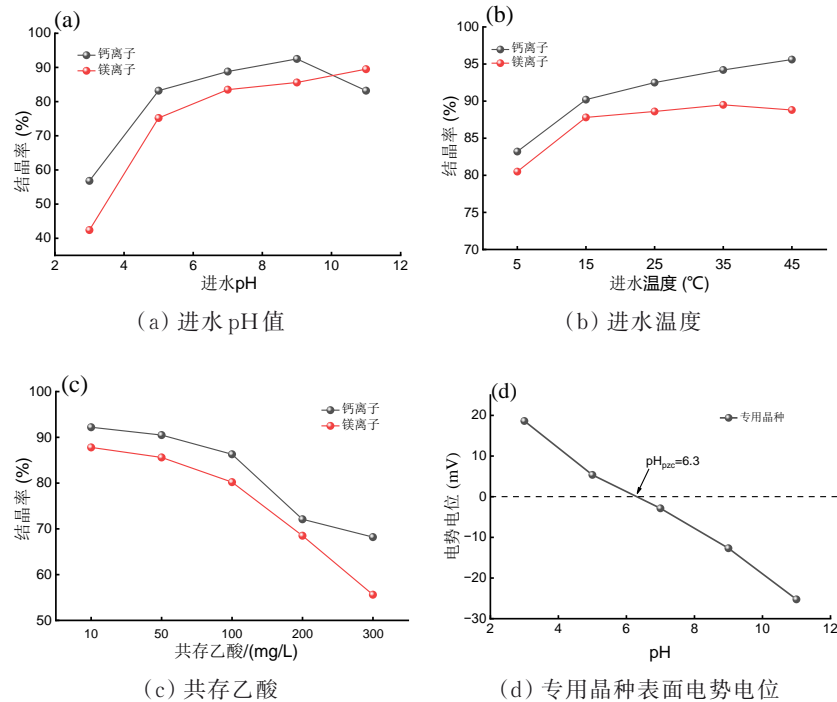


图2 水质因子对钙镁结晶率的影响

Fig. 2 The influence of water quality factors on the crystallization rate of calcium and magnesium

2.3 连续流实验及造粒体微观形貌解析

为进一步探究核晶造粒工艺对油田采出水中硬度离子处理效果的稳定性,开展了为期 120 h 时的连续流实验,试验结果如图 3 所示。图 3(a)为连续运行期间的核晶造粒处理水质,由图 3(a)可知,在连续运行期间,出水钙/镁离子结晶率分别稳定在 93.62%、83.54%,这一结果有效证明了核晶造粒工艺在油田水处理中的高效稳定性。经过 120 h 的连续运行后,将反应器中的造粒体取出烘干后进行表面形貌解析,图 3(b)~(e)分别为造粒体在不同放大倍数下的扫描电镜(SEM)图像(图 3(e)为造粒体形貌)。由图 3(b)内置图所示:专用晶种表面光滑平整且致密,无明显孔隙;而经连续运行后的造粒体的表面则变得更为粗糙且多孔(其比表面积为 32.18 m²/g)(图 3(e)),这可能是因为在连续运行过程中,钙、镁等硬度离子在专用晶种表面发生了持续的异相结晶生长,新生成的碳酸钙、氢氧化镁等晶体以非均匀、多层次的方式逐层沉积和堆叠^[17],不同晶面的生长速率差异,导致微观形貌呈现立体几何结构,同时,反应器内流体的动态冲刷作用阻止了致密结晶层的形成,反而协同促进了更为疏松、多孔结构的产生,这种粗糙多孔的结构极大地增加了反应活性表面积,为结晶提供了更多成核位点,从而有力支撑了处理效能的高效稳定性。

图 3(f)的 EDS 能谱分析进一步揭示了造粒体表面的元素组成。由图可知,造粒体表面主要元素

为 Ca、Mg、C、O,占比分别为 24.29%、18.21%、16.35%、41.1%,可初步确定表面可能以碳酸钙/氢氧化镁的形式存在,为进一步确认表面组成,需结合 XRD 和 Raman 结果进行分析。

2.4 造粒体组成成分及回收机制解析

2.4.1 造粒体组成成分解析

为探究造粒体的化学组成,采用 FTIR、XRD 与 Raman 光谱对其进行了系统表征。如图 4(a)所示,红外光谱在 712 cm⁻¹和 876 cm⁻¹处分别出现了吸收峰,归属于碳酸根离子(CO₃²⁻)的振动模式,表明造粒体中碳酸钙(CaCO₃)的存在^[18]。此外,在 543 cm⁻¹和 3 701 cm⁻¹处分别观察到了 Mg-O 键和 O-H 键的伸缩振动峰,对应于氢氧化镁[Mg(OH)₂]的特征吸收,进一步表明了造粒体中同时存在氢氧化镁组分^[19]。

XRD 分析结果(图 4(b))进一步佐证了上述结论。运行 120 h 后的造粒体在 2θ=23.0°、29.4°、39.4°和 47.5°等处显示出明显的碳酸钙特征衍射峰,表明废水中的钙离子以方解石形式结晶并沉积于晶种表面^[20]。同时,在 2θ=18.92°、38.01°、50.85°、58.64°等处出现的新衍射峰,与氢氧化镁标准卡片(PDF#09-0 239)相符,进一步证实了 Mg(OH)₂的存在^[21]。

此外,拉曼光谱(图 4(c))为上述结果提供了进一步支持。谱图中 1 088.9 cm⁻¹处的强峰归属为碳酸钙的对称伸缩振动(ν₁模式),而在 280、725、3 650

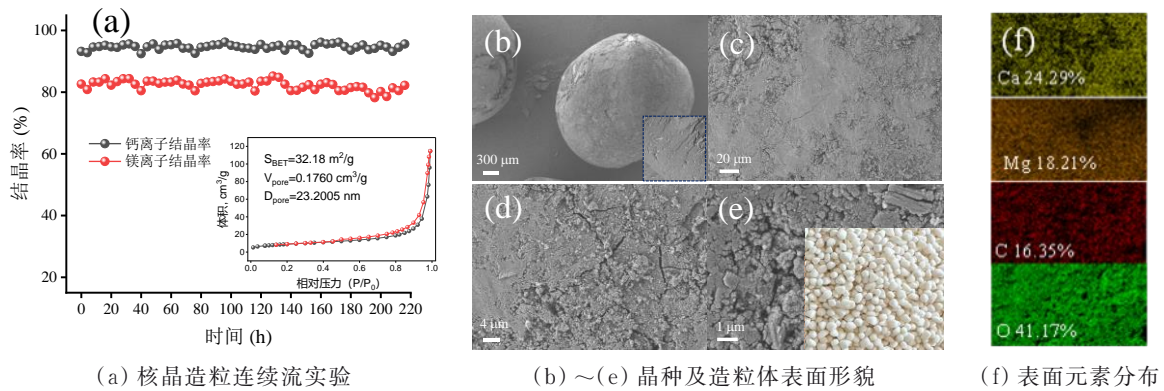


图3 核晶造粒工艺效能评估
Fig. 3 Performance evaluation of NCP

cm^{-1} 等处出现的峰则分别对应氢氧化镁的Mg-O振动、O-H平移振动及O-H伸缩振动^[9]。三者结果一致表明,造粒体表面主要由碳酸钙和氢氧化镁两种结晶物相共同构成,且经进一步研究发现,造粒体中碳酸钙占62.5%,氢氧化镁占37.5%。上述造粒体可直接应用于建材辅料与土壤改良剂。此外,晶种可通过稀酸清洗后循环再生利用。

2.4.2 去除机制解析

采出水中的钙、镁硬度离子的核晶造粒去除机制为:在碱性反应条件下,专用晶种表面带负电,通过静电引力作用优先富集采出水中的 Ca^{2+} 与 Mg^{2+} ;随后投加碳酸钠/氢氧化钠作为诱晶剂,在晶种表面限域空间内形成碳酸钙(CaCO_3)与氢氧化镁($\text{Mg}(\text{OH})_2$)的局部过饱和微环境,显著降低成核能垒。晶种表面一方面提供了丰富的成核位点,另一方面通过晶格匹配与表面活性基团导向结晶路径,促进 Ca^{2+} 与 CO_3^{2-} 结合生成 CaCO_3 , Mg^{2+} 则在强碱性条件下形成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。

此外,上升水流提供的水力剪切作用不断更新界面反应微区,强化传质,同时防止晶体无序团聚。在持续过饱和驱动下, CaCO_3 与 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沿晶种表面外延生长,逐步形成致密包裹层,实现晶体的尺寸增长与结构整合。随着结晶层增厚,新生晶体在微观上呈现多孔与粗糙形貌,这一结构有效扩大了反应比表面积,部分补偿了因颗粒增大导致的活性位点掩蔽效应,从而维持了界面反应活性与传质通道的畅通,保障了持续去除能力。最终形成的球状造粒体因密度与粒径增加,易于通过重力或水力分离从系统中排出,实现硬度离子的永久固载与系统的长期稳定运行。

核晶造粒除硬是一个耦合“静电吸附-界面诱导-水力调控-结构自维持”的多过程协同机制,不仅实现了钙、镁的高效分离,也为高盐废水中多价态离子的选择性富集与回收提供了机理借鉴。

2.5 经济效益分析

为系统评估核晶造粒工艺的工程应用潜力,对化学沉淀、离子交换及核晶造粒3种工艺处理油田采出水的单位成本进行综合分析,结果如表2所示。核晶造粒工艺在药剂消耗、能耗及污泥处置成本方面均表现出显著优势,其单位水处理综合成本约为

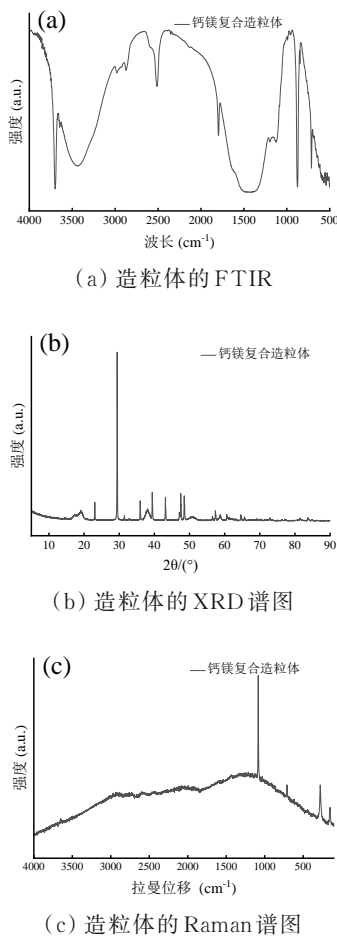


图4 造粒体组成成分解析
Fig. 4 Analysis of nucleation pellets composition

4.228元/m³。相比之下,化学沉淀与离子交换工艺的成本分别为6.048元/m³与8.250元/m³,显著高于核晶造粒工艺。此外,核晶造粒工艺在源头减药、过程减排与末端资源化等方面均体现出了显著优势。由此可见,核晶造粒工艺在经济性与环境效益上具有明显竞争力,为其在油田采出水处理中的工程化应用提供了有力的依据。

表2 油田采出水中硬度离子去除工艺的经济性评估

Table 2 Economic evaluation of hardness ion removal process for oilfield produced water

指标	药剂消耗	能耗	污泥处置成本	总计
化学沉淀	4.64	0.088	1.32	6.048
离子交换	6.20	0.05	2.00 (再生废液)	8.25
核晶造粒	3.76	0.072	0.396	4.228

3 结论

1)核晶造粒技术可实现油田采出水中硬度离子的高效去除,规避因硬度离子存在而导致的有价离子回收纯度低等问题;通过复合诱晶剂Na₂CO₃/NaOH的投加量为900/400 mg/L,上升流速为70 m/h,晶种填充率为25%时,钙/镁离子结晶效率最高,可达94.5%、85.3%,与此同时,采出水中元素如锶、钡以及锂等损失率不超过20%。

2)XRD与Raman表征结果共同表明,该体系中硬度离子的结晶过程遵循表面诱导机制。在碳酸钠/氢氧化钠构建的碱性微环境和专用晶种的界面协同作用下,水力剪切所形成的湍流条件进一步强化了离子传质,促使钙、镁离子分别以碳酸钙和氢氧化镁的结晶形态在晶种表面沉积并逐渐生长为致密造粒体,且造粒体中碳酸钙占62.5%,氢氧化镁占37.5%,可直接应用于建材辅料或土壤改良剂。

3)SEM-EDS表征揭示造粒体表面形成显著多孔结构,该结构有效维持钙/镁离子的异相成核结晶效能,主要归因于丰富孔隙体系增强液固传质效率,促进钙/镁离子扩散至次生活性位点,补偿因晶种粒径增大导致的单位面积活性位点密度衰减,从而保障连续流后期钙/镁离子结晶率的动态平衡。

参考文献

[1] KNAPIK E, ROTKO G, MARSZALEK M. Recovery of lithium from oilfield brines: Current achievements and future perspectives: A mini review [J]. *Energies*, 2023, 16(18): 6628.

[2] YAN K T, CHEN J F, HE L, et al. Influence of sus-

pending microcrystalline polymer system on characteristics of produced water from high Ca and Mg oilfields and corresponding oil removal methods [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2021, 42: 102134.

- [3] FARD A K, MCKAY G, CHAMOUN R, et al. Barium removal from synthetic natural and produced water using MXene as two dimensional (2-D) nanosheet adsorbent [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 317: 331-342.
- [4] LI H F, LI L J, JI L M, et al. Extraction of lithium from salt lake brine with high Mg/Li mass ratio by N523-DIBK extraction system [J]. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 2023, 9(4): 1456-1465.
- [5] WADEKAR S S, VIDIC R D. Insights into the rejection of barium and strontium by nanofiltration membrane from experimental and modeling analysis [J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 564: 742-752.
- [6] LI L, WU W Y, LIU J, et al. Study on cobalt removal process of PDC by pressurized chemical precipitation method [J]. *Diamond and Related Materials*, 2023, 139: 110368.
- [7] SUSANTO H, ROIHATIN A, WIDIASA I N. Production of colorless liquid sugar by ultrafiltration coupled with ion exchange [J]. *Food and Bioproducts Processing*, 2016, 98: 11-20.
- [8] ZHANG Z M, ZOU Z Q, REN X Y, et al. Preparation and optimization of the adsorbent for phosphorus removal using the response surface method [J]. *Magnetochemistry*, 2024, 10(1): 5.
- [9] SHANG Y B, WANG Y D, HUANG J W, et al. A novel strategy for simultaneous removal of hardness, suspended solids and organics from fracturing wastewater: Efficiency, mechanism and application [J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 366: 132735.
- [10] HUANG J W, SHANG Y B, XU Y N, et al. Study on the nucleation crystallization pelleting process for manganese ion recovery from hydrometallurgical tailings water [J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2025, 19(7): 98.
- [11] WANG Y D, SHANG Y B, LI K Q, et al. Enhanced simultaneous phosphate recovery and organics removal by a nucleation crystallization pelleting process [J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 349: 127721.
- [12] Fu Z H, Wang Y D, Shi X, et al. Supersaturation mechanisms and regulation strategies in nucleation-induced crystallization for high-purity fluoride recovery from photovoltaic wastewater [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 523: 168353.
- [13] LE V G, VU C T, SHIH Y J, et al. Phosphorus and potassium recovery from human urine using a fluidized

- bed homogeneous crystallization (FBHC) process [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 384: 123282.
- [14] HE S L, XU L, SHI J, et al. Study on the nucleation crystallization pelleting process for silicon removal and crystallization characteristics [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2025, 74: 107757.
- [15] WANG Y D, SHANG Y B, FU Z H, et al. Enhanced selective removal of lead from battery industry wastewater using $\text{MoS}_2@\text{PbCO}_3$ composite seeds via a nucleation crystallization pelleting process [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2025, 490: 137670.
- [16] ZHAN J M, LIU E T, CHEN S, et al. Paleoenvironmental evolution and organic matter accumulation in a hydrocarbon-bearing depression in the East China Sea [J]. *Journal of Marine Science and Engineering*, 2023, 11 (12): 2341.
- [17] LI Y, XIN H R, ZONG Y K, et al. A novel nucleation-induced crystallization process towards simultaneous removal of hardness and organics [J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 307: 122785.
- [18] KALKREUTH J, ULLRICH A, GARBEV K, et al. Accelerated carbonation of hardened cement paste: Quantification of calcium carbonate via ATR infrared spectroscopy [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2024, 107(4): 2627-2640.
- [19] KUROSAWA R, TAKEUCHI M, RYU J. Fourier-transform infrared analysis of the dehydration mechanism of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ and chemically modified $\text{Mg}(\text{OH})_2$ [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2021, 125(10): 5559-5571.
- [20] KEZUKA Y, KAWAI K, EGUCHI K, et al. Fabrication of single-crystalline calcite needle-like particles using the aragonite-calcite phase transition [J]. *Minerals*, 2017, 7(8): 133.
- [21] SIROTA V, SELEMENEV V, KOVALEVA M, et al. Preparation of crystalline $\text{Mg}(\text{OH})_2$ nanopowder from serpentinite mineral [J]. *International Journal of Mining Science and Technology*, 2018, 28(3): 499-503.

(编辑 XXX)