CuO 化学链催化热解硫酸铵废水及氨硫资源化回收①

袁治冶[1]，马伟楼[1]，陈珏锡[2]，易雨馨[1]，陈楚烨[1]，陈昭如[1]，杨立山[1,3]
（1.湘潭电化科技股份有限公司，湖南 湘潭 411102；2.湘潭大学 环境与资源学院，湖南 湘潭 411000；3.湖南师范大学 化学化工学院，湖南 长沙 410081）

摘　要：针对硫酸铵热解过程中产物 NH_3 与 SO_2 容易自发复合、难以高效分离的难题，提出了一种以 CuO 为化学链载体的“结晶-热解-循环利用”一体化工艺。结果表明，释氨阶段反应温度 400 ℃、硫酸铵/氧化铜物质的量比 1∶1.5 时，释氨率可达 96%以上；释硫阶段反应温度 750 ℃、反应时间 90 min 时，释硫率超过 98%。CuO 经 5 次循环后仍保持 95%以上的氨硫释放率，且可通过空气煅烧再生。该工艺为含氮废水资源化利用提供了可行的技术路径。

关键词：硫酸铵废水；催化热解；氧化铜；氨硫资源化；循环利用；含氮废水；废水处理
中图分类号：TF803.2；X703　　**文献标志码**：A　　doi：10.3969/j.issn.0253-6099.2026.04.025
文章编号：0253-6099(2026)04-0163-06

Catalytic Pyrolysis of Ammonium Sulfate Wastewater via CuO-Based Chemical Looping for Resource Recovery of Ammonia and Sulfur

YUAN Zhiye[1], MA Weilou[1], CHEN Juexi[2], YI Yuxin[1], CHEN Chuye[1], CHEN Zhaoru[1], YANG Lishan[1,3]
(1.*Xiangtan Electrochemical Scientific Co., Ltd.*, *Xiangtan* 411102, *Hunan*, *China*; 2.*College of Environment and Resources*, *Xiangtan University*, *Xiangtan* 411000, *Hunan*, *China*; 3.*College of Chemistry and Chemical Engineering*, *Hunan Normal University*, *Changsha* 410081, *Hunan*, *China*)

Abstract: Aiming at the bottleneck that NH_3 and SO_2 generated during ammonium sulfate pyrolysis tend to spontaneously recombine and are difficult to be separated efficiently, an integrated process consisting of crystallization, pyrolysis and recycling, with CuO as the oxygen carrier in chemical looping was proposed. Experimental results indicate that the ammonia release rate exceeds 96% at the ammonia releasing stage after reaction at 400 ℃, with ammonium sulfate and copper oxide in a molar ratio of 1∶1.5. While at the sulfur releasing stage, after 90 min reaction at 750 ℃, sulfur release rate is over 98%. It is found that after five cycles of CuO-based chemical looping pyrolysis, both the ammonia-release and sulfur-release rates remain higher than 95%, and CuO also can be regenerated via air calcination. This process provides a feasible technical route for resource utilization of nitrogen-containing wastewater.

Key words: ammonium sulfate wastewater; catalytic pyrolysis; CuO; ammonia-sulfur resource recovery; recycling; nitrogen-containing wastewater; wastewater treatment

随着全球矿冶工业规模持续扩大，含氮废水排放量剧增，其中金属冶炼与脱硫环节每年产生的硫酸铵废液已达数十万吨级，但回收率不足 40%[1-5]。目前，多数硫酸铵废液经蒸发结晶后作为低附加值农用肥料直接利用，产品杂质控制要求宽松，难以满足精细化学品或资源再加工的工业要求[6]。近年来，为实现硫酸铵的高值化转化，研究者致力于通过热解将其分解为 NH_3 与 SO_2，并应用于脱硫、冶炼及化工合成等领域[7-8]。常规直接热解需在高温（大于 400 ℃）下进行，但热解过程中 NH_3 与 SO_2 容易自发复合生成硫酸铵或亚硫酸铵，导致二者难以有效分离，构成资源回收的关键热力学瓶颈[9-10]。为抑制复合反应，研究者尝试了多种改性路径，例如，采用碱性添加剂（如 CaO、MgO）在热解中固定 SO_2 生成硫酸盐，从而促进 NH_3

① **收稿日期**：2026-01-26
基金项目：国家自然科学基金（52234001）
作者简介：袁治冶（1984—），男，湖南湘潭人，硕士，高级工程师，主要研究方向为资源循环和固废利用。E-mail：Yzhiye@outlook.com
通信作者：杨立山（1983—），男，湖南岳阳人，博士，教授，主要研究方向为新能源材料与器件。E-mail：lsyang@hunnu.edu.cn

释放[2]；或引入过渡金属氧化物（如 Fe_2O_3、MnO_2）作为催化剂，降低反应活化能[11]。然而，这些方法普遍存在催化剂自身缺陷，如在高温下易烧结、循环稳定性差、反应选择性低、副反应多、易生成 N_2 等惰性气体导致氨损失，并由此引发工艺层面的热解温度高（常需高于 800 ℃）、能耗大以及产物分离纯度与回收率难以兼顾等问题。

为突破上述瓶颈，本文以富含硫酸铵的软锰矿冶金废液为原料，构建了一种集“结晶-热解-循环利用”于一体的闭环转化路径，以 CuO 为氧载体构建化学链催化体系，从源头上打破 NH_3 与 SO_2 复合的热力学平衡限制，以期实现二者的高效定向分离。该工艺有利于废液中硫酸铵资源的转化，也可为冶金废水高值循环利用提供新的思路与技术基础。

1 实验

1.1 实验原料

实验原料为高浓度硫酸铵废水[浓度大于 9%，以 $(NH_4)_2SO_4$ 质量分数计]，取自湘潭电化科技股份有限公司四氧化三锰生产工艺废液。硫酸铵废水浓度为当前典型冶金废水经初步蒸发浓缩后的常见工业浓度，既保证了后续结晶过程的经济性与可操作性，也可作为本文工艺在规模化应用中一个现实可行的处理起点。实验用氧化铜为分析纯。

1.2 实验方案

取 100 mL 硫酸铵废水，利用旋转蒸发仪进行蒸发结晶（温度 70 ℃、转速 150 r/min），待有晶体析出后，停止加热，用余温将残余液体烘干，得到硫酸铵结晶。取 2 g 硫酸铵结晶与不同质量的 CuO 充分混合，置于高温管式炉中，400 ℃焙烧 1 h，再升温至 750 ℃热解 2 h。图 1 为硫酸铵废水资源化利用工艺流程。

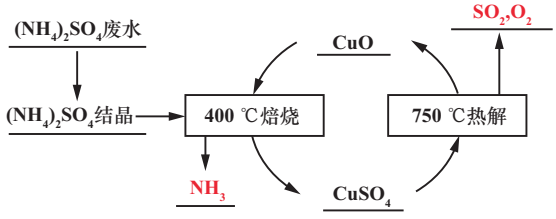


图 1 硫酸铵废水资源化利用工艺流程

Fig. 1 Process flowchart for resource recovery from ammonium sulfate wastewater

1.3 分析方法

采用电感耦合等离子体发射光谱仪（ICP-OES）测定硫酸铵晶体中金属杂质元素含量；利用 STA 449 F3 同步热分析仪测试硫酸铵热分解行为，获取 TG-DTG 热分析曲线；采用 D8 Advance 型 X 射线衍射仪表征固体样品物相组成；采用 ASAP 2460 物理吸附仪进行氮气吸附-脱附测试，结合 BET、BJH 模型分别计算样品比表面积与孔径分布；采用紫外分光光度法，结合标准曲线测定样品中的氮含量。

2 结果与讨论

2.1 硫酸铵结晶化学成分与热解特性

经硫酸铵结晶氮含量测试，得到氮含量为 20.74%。硫酸铵结晶主要化学成分见表 1。由表 1 可知，硫酸铵结晶中 S 含量为 246 128 mg/kg（折合质量分数为 24.61%），满足 GB 535—2020《肥料级硫酸铵》中 S 含量大于 24%的技术指标；有毒重金属 Cr、As、Cd、Hg 含量分别为 21、1.6、0、1.6 mg/kg，皆低于 GB 535—2020《肥料级硫酸铵》中有毒有害物质限量（要求 Cr 含量小于 50 mg/kg、As 含量小于 10 mg/kg、Cd 含量小于 50 mg/kg、Hg 含量小于 5 mg/kg），达到了肥料级硫酸铵Ⅰ型的技术指标。

表 1 硫酸铵结晶主要化学成分

Table 1 Chemical composition of crystallized ammonium sulfate

mg/kg

S	Mg	Ca	Cr	Mn	As	Hg	Zn	Cd
246 128	246	202	21	29	1.6	1.6	0.24	0

文献[12]认为硫酸铵热解直接生成 NH_3 和 H_2SO_4；文献[13]则认为硫酸铵热解过程存在中间产物，主要为 NH_4HSO_4 和 $(NH_4)_4S_2O_7$。热解路径的最终气相产物（如 NH_3 与 SO_2）在冷却过程中容易自发重新复合，形成稳定的硫酸铵或亚硫酸铵，这一热力学趋势严重制约了从热解体系中直接分离回收高纯度 NH_3 或 SO_2。图 2 为硫酸铵 TG-DTG 曲线图。由图 2 可知，温度低于 228.5 ℃时，硫酸铵未发生明显失重变化；温度高于 228.5 ℃后，硫酸铵开始分解。当温度升至 299.8 ℃时，硫酸铵 TG 曲线斜率增大，表明分解速率加快；420.1 ℃时，硫酸铵 TG 曲线趋于稳定，失重过程基本结束。DTG 曲线进一步揭示了硫酸铵的分解过程可分为 3 个阶段：第一阶段温度区间为 228.5～299.8 ℃，该阶段失重率为 16.78%，对应硫酸铵释放氨气并生成硫酸氢铵的过程；第二阶段和第三阶段的温度区间为 299.8～420.1 ℃，两阶段反应存在明显重叠，第三阶段起始温度为 356.8 ℃，这两个阶段失重率总和为 70.09%，反映了硫酸氢铵的进一步分解以及最终产物的形成过程。3 个阶段化学反应式如下：

$$(NH_4)_2SO_4 \xlongequal{} NH_4HSO_4 + NH_3\uparrow \quad (1)$$

$$2NH_4HSO_4 \xlongequal{} (NH_4)_2S_2O_7 + H_2O\uparrow \quad (2)$$

$$3(NH_4)_2S_2O_7 \xlongequal{} 2NH_3\uparrow + 6SO_2\uparrow + 2N_2\uparrow + 9H_2O\uparrow \quad (3)$$

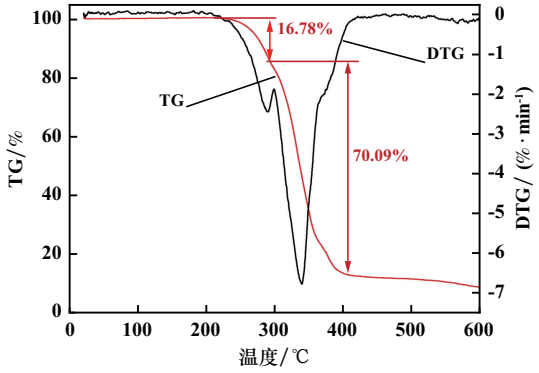


图 2　硫酸铵 TG-DTG 曲线图

Fig. 2　TG-DTG curves of ammonium sulfate

从热力学角度可印证反应产物复合的风险：多阶段重叠的复杂分解行为，导致 NH_3 与 SO_2 在特定温区内共存，为逆向复合反应创造了条件。

2.2　金属氧化物协同热解硫酸铵

为优化硫酸铵热解过程，本文选用 MnO、CaO、MgO、Fe_2O_3、Al_2O_3、CuO、ZnO 作为硫酸根载体。7 种金属氧化物化学反应式如下：

$$CaO + (NH_4)_2SO_4 \xlongequal{} CaSO_4 + 2NH_3\uparrow + H_2O\uparrow \quad (4)$$

$$MgO + (NH_4)_2SO_4 \xlongequal{} MgSO_4 + 2NH_3\uparrow + H_2O\uparrow \quad (5)$$

$$MnO + (NH_4)_2SO_4 \xlongequal{} MnSO_4 + 2NH_3\uparrow + H_2O\uparrow \quad (6)$$

$$Fe_2O_3 + 3(NH_4)_2SO_4 \xlongequal{} Fe_2(SO_4)_3 + 6NH_3\uparrow + 3H_2O\uparrow \quad (7)$$

$$Al_2O_3 + 3(NH_4)_2SO_4 \xlongequal{} Al_2(SO_4)_3 + 6NH_3\uparrow + 3H_2O\uparrow \quad (8)$$

$$CuO + (NH_4)_2SO_4 \xlongequal{} CuSO_4 + 2NH_3\uparrow + H_2O\uparrow \quad (9)$$

$$ZnO + (NH_4)_2SO_4 \xlongequal{} ZnSO_4 + 2NH_3\uparrow + H_2O\uparrow \quad (10)$$

基于 HSC Chemistry 6.0 热力学数据库，计算 7 种金属氧化物与硫酸铵反应过程的标准吉布斯自由能变，以评价不同氧化物固定硫酸根的热力学倾向。反应吉布斯自由能变（ΔG）计算式为：

$$\Delta G = \Delta G^\theta + RT\ln Q \quad (11)$$

式中：ΔG^θ 为标准状态下反应吉布斯自由能变，kJ/mol；Q 为反应熵；R 为理想气体常数，8.314 J/(mol·K)；T 为热力学温度，K。

在实际焙烧过程中，反应体系 NH_3 和 H_2O 等气态产物逸出，产物分压降低，有利于反应向生成金属硫酸盐方向进行。因此，采用 ΔG^θ-T 关系分析不同金属氧化物与硫酸铵反应的热力学趋势。图 3 为金属氧化物与硫酸铵反应的 ΔG^θ-T 关系曲线。由图 3 可知，随着温度升高，各金属氧化物与硫酸铵反应的 ΔG^θ 均呈下降趋势。其中，温度高于 300 ℃后，CaO、MnO、MgO、CuO 和 ZnO 均具有较明显的热力学反应倾向，而 Fe_2O_3 和 Al_2O_3 则需要更高的温度才能达到相当的反应驱动力。综合 ΔG^θ 变化规律可知，400 ℃时，不同金属氧化物固定硫酸根的热力学倾向依次为：CaO>MnO>MgO>ZnO>Fe_2O_3>Al_2O_3>CuO。

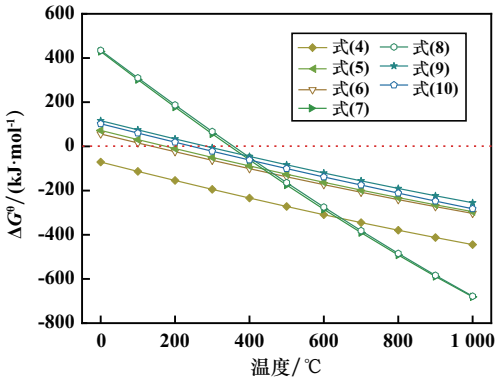


图 3　金属氧化物与硫酸铵反应的 ΔG^θ-T 关系曲线

Fig. 3　ΔG^θ-T curves for reactions between metal oxides and ammonium sulfate

图 4 为金属氧化物与硫酸铵在不同温度下释氨性能对比。由图 4 可知，在 300~400 ℃的温度区间内，升温可提供能量以克服反应活化能，促进硫酸铵与金属氧化物充分反应。然而，当温度超过 400 ℃时，释氨率下降，这是由于硫酸铵自身热分解速率超过其与金属氧化物的反应速率。400 ℃时，各金属氧化物的释氨率由高到低依次为：CaO>MgO>CuO>ZnO>MnO>Al_2O_3>Fe_2O_3。

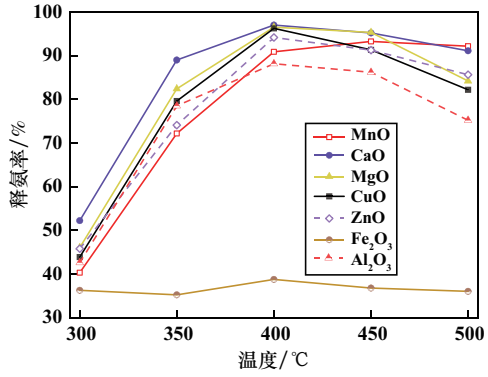


图 4　金属氧化物与硫酸铵在不同温度下释氨性能对比

Fig. 4　Comparison of ammonia release rates after reaction of metal oxides with ammonium sulfate at different temperatures

进一步探究了金属氧化物反应生成硫酸盐的热解参数,结果见表 2。由表 2 可知,$CaSO_4$、$MgSO_4$ 和 $ZnSO_4$ 对热解温度的要求较高,在 500~900 ℃温度区间内仍难以实现完全分解。$MnSO_4$ 在热解过程中易生成 Mn_2O_3 和 Mn_3O_4 等副产物,降低了其循环利用性能。$Fe_2(SO_4)_3$ 虽具有较低的热解温度,但其释氨性能不足,难以作为硫酸铵催化热解的合适催化剂。相比之下,$CuSO_4$ 与 $Al_2(SO_4)_3$ 的热解温度区间接近,CuO 的释氨性能优于 Al_2O_3,且 $CuSO_4$ 的热解过程相对单一,几乎不生成中间产物,因此选择 CuO 作为硫酸铵热解的催化剂。

表 2 硫酸盐热解参数

Table 2 Pyrolysis parameters of ammonium sulfate

金属硫酸盐	热解温度/℃	热解产物
$MgSO_4$	950~1 150	MgO、SO_2、O_2
$ZnSO_4$	900~1 050	ZnO、SO_2、O_2
$CaSO_4$	1 200~1 400	CaO、SO_2、O_2
$MnSO_4$	850~1 000	MnO、Mn_2O_3、Mn_3O_4、SO_2、O_2
$Fe_2(SO_4)_3$	480~800	Fe_2O_3、SO_2、O_2
$Al_2(SO_4)_3$	770~900	Al_2O_3、SO_2、O_2
$CuSO_4$	650~800	CuO、SO_2、O_2

基于上述分析,选用 CuO 作为硫酸铵热解的催化剂,400 ℃时,硫酸铜催化硫酸铵热解的释氨率可达 96.25%。同时,$CuSO_4$ 相较于其他碱性金属硫酸盐具有更低的热解温度。

2.3 氧化铜化学链循环热解硫酸铵

2.3.1 氧化铜化学链循环热解反应机制

氧化铜化学链循环热解硫酸铵主要分为 2 个阶段:① 低温释氨,CuO 转化为 $CuSO_4$,反应式见式(9);② 高温释硫,分解回收 CuO,反应式如下。

$$2CuO + (NH_4)_2S_2O_7 \xrightarrow{} 2CuSO_4 + H_2O\uparrow + 2NH_3\uparrow \quad (12)$$

$$CuSO_4 \xrightarrow{} CuO + SO_3\uparrow \quad (13)$$

$$2SO_3 \xrightarrow{} 2SO_2\uparrow + O_2\uparrow \quad (14)$$

2.3.2 低温释氨

为进一步提升释氨性能,考察了硫酸铵/氧化铜物质的量比及反应温度的影响,结果见图 5。其中,考察硫酸铵/氧化铜物质的量比影响时,反应温度固定为 400 ℃;考察反应温度影响时,硫酸铵/氧化铜物质的量比固定为 1∶1.5。由图 5 可知,释氨率随着 CuO 投加量增加呈现不规律变化。当硫酸铵/氧化铜物质的量比为 1∶1.5 时,释氨率为 97.55%。随着反应温度升高,释氨率呈现先升高后降低的趋势。适度升温可增加分子动能,促进 CuO 与 $(NH_4)_2SO_4$ 之间的反应。400 ℃时释氨率为 96.25%;继续升高温度时,释氨率减小,这一现象与高温下硫酸铵自身热分解行为密切相关[14]。温度超过 400 ℃后,体系提供的热能足以驱动硫酸铵发生显著的热解反应。硫酸铵在高温下热分解路径复杂,除生成 NH_3 与 SO_2 外,还可能发生氧化还原副反应,导致部分 NH_3 被进一步氧化或与中间产物反应,生成氮气。因此,确定低温释氨阶段的优化条件为:反应温度 400 ℃、硫酸铵/氧化铜物质的量比 1∶1.5。

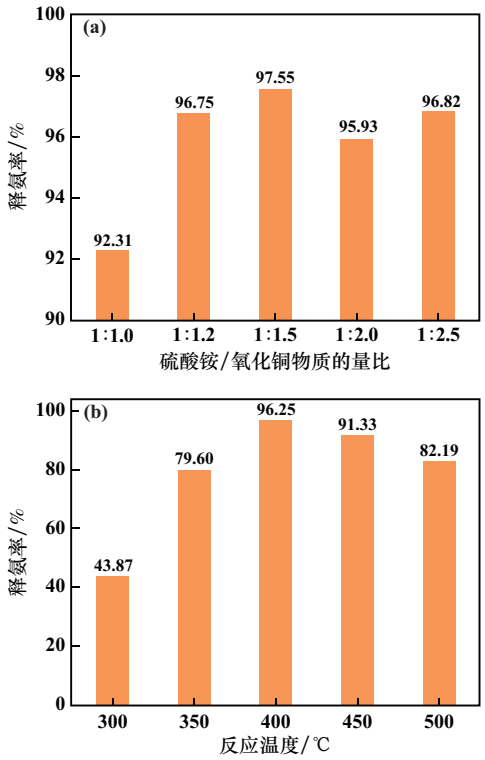


图 5 硫酸铵/氧化铜物质的量比和反应温度对释氨率的影响

Fig. 5 Effect of molar ratio of ammonium sulfate to copper oxide and reaction temperature on ammonia release rate

2.3.3 高温释硫

$CuSO_4$ 的热解过程较为单一,主要考察热解温度与热解时间对 SO_2 释放率的影响,结果见图 6。其中,考察热解温度影响时,热解时间固定为 90 min;考察热解时间影响时,热解温度固定为 750 ℃。由图 6 可知,热解温度由 650 ℃升高至 750 ℃时,释硫率由 62.52% 提升至 98.64%;继续升高热解温度,释硫率变化较小。热解时间从 30 min 延长至 90 min 时,释硫率由 79.94%提升至 99.17%;热解时间进一步延长时,释硫率变化较小。从能源利用与经济性角度综合考虑,确定热解温度 750 ℃、热解时间 90 min 为高温释硫阶段的优化工艺条件。

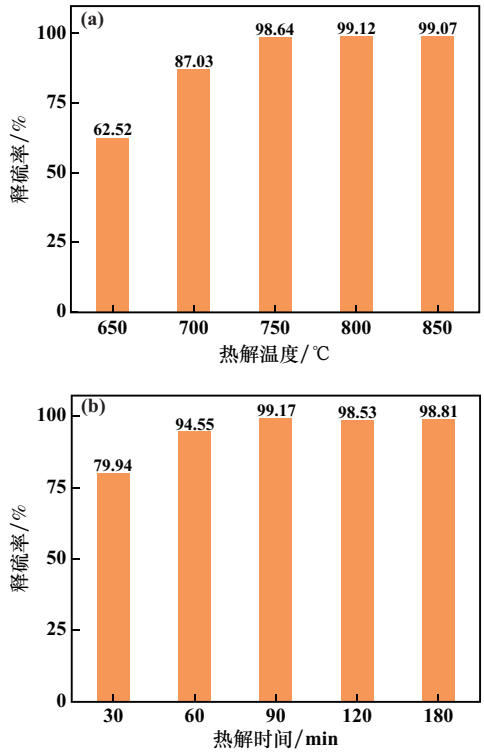


图 6　热解温度和热解时间对释硫率的影响

Fig. 6　Effect of pyrolysis temperature and time on sulfur release rate

2.3.4　氧化铜循环稳定性及结构演变机制

为评价 CuO 化学链载体的循环稳定性及再生能力，进行了多次循环实验。每次循环包括低温释氨和高温释硫 2 个阶段，在第 5 次循环实验前对循环后的 CuO 进行空气煅烧再生处理，以考察再生过程对载体性能恢复的影响。循环次数对释氨率和释硫率的影响见图 7。由图 7 可知，随着循环次数增加，CuO 仍保持较高的释氨性能，经 5 次循环后释氨率仍达到 95.57%，表明 CuO 具有较好的循环稳定性。在释硫性能方面，第 1 次至第 2 次循环过程中释硫率略有提升；随着循环次数增加至4次，释硫率逐渐下降。这主要

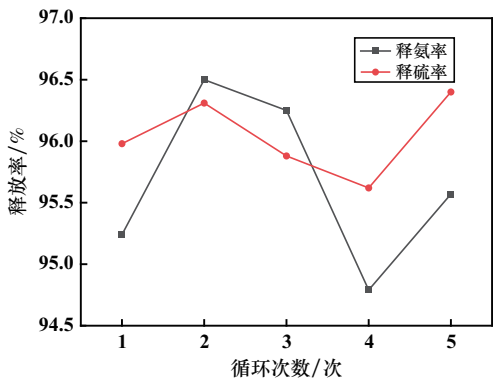


图 7　循环次数对释氨率和释硫率的影响

Fig. 7　Effects of cycle number on ammonia/sulfur release rate

是部分 CuO 在循环过程中被还原为低价铜物种（Cu_2O 或 Cu），导致活性位点减少，$CuSO_4$ 分解及 SO_2 释放能力降低。经过空气煅烧再生后，低价铜物种重新氧化为 CuO，第 5 次循环释硫率明显恢复，说明再生处理能够有效改善载体循环性能。

为进一步揭示循环过程中的物相变化，对 CuO、释氨产物和释硫产物进行 XRD 分析，结果如图 8 所示。释氨产物的衍射峰分别与 CuO（PDF#97-004-3179）和 $CuSO_4$（PDF#97-006-0059）相匹配，说明 CuO 能够在释氨阶段固定硫酸根并生成 $CuSO_4$；释硫产物的特征峰与 CuO 高度吻合，表明 $CuSO_4$ 经高温分解后可实现 CuO 再生。然而，循环后的 CuO 样品在 43.3°、50.4°和 74.1°附近出现单质 Cu（PDF#97-004-0836）特征峰，并在 36.4°附近出现 Cu_2O（PDF#97-005-2043）特征峰，说明部分 CuO 在循环过程中发生还原，这是导致 CuO 循环性能下降的主要原因。

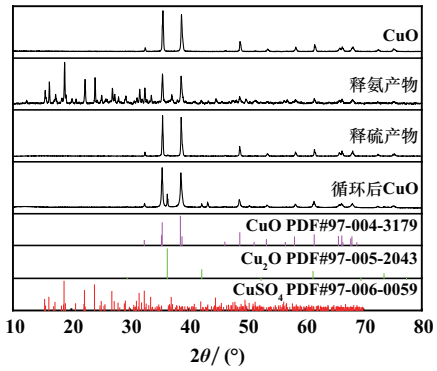
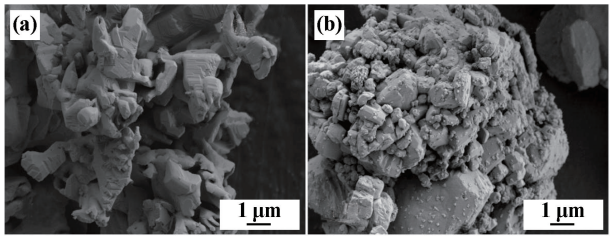


图 8　CuO、释氨产物和释硫产物的 XRD 图谱

Fig. 8　XRD patterns of CuO and its ammonia and sulfur release products

此外，经过空气煅烧再生后，低价铜物种可重新转化为 CuO，使材料活性得到恢复，验证了空气煅烧作为 CuO 化学链载体再生方法的有效性。

为深入探究 CuO 催化剂在热解过程中的结构演变与循环稳定性，采用扫描电子显微镜对初始 CuO 及循环 5 次后煅烧得到的CuO进行形貌表征，结果见图9。



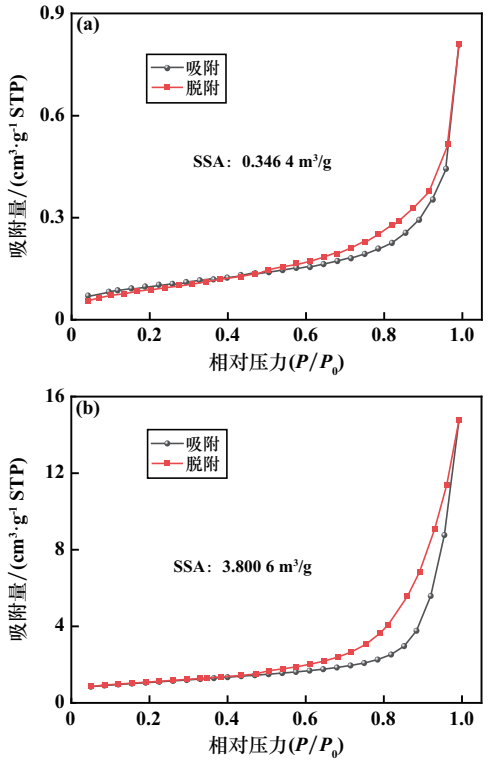
（a）初始氧化铜；（b）再生氧化铜

图 9　初始氧化铜和循环 5 次后再生氧化铜的 SEM 图像

Fig. 9　SEM images of fresh copper oxide and regenerated copper oxide after five cycles

由图 9 可知,初始 CuO 呈现不规则块状或片状聚集结构,表面较为粗糙,有利于反应物吸附与传质。经 5 次循环后,CuO 经空气煅烧再生,其 SEM 形貌与初始 CuO 基本一致,说明煅烧过程能有效恢复其物理结构,为其在化学链循环中的稳定性提供了结构基础。

通过氮气吸附-脱附测试分析了 CuO 与 $CuSO_4$ 的比表面积与孔结构特性。氧化铜和硫酸铜氮气吸附-脱附曲线见图 10。CuO 的 BET 比表面积(SSA)为 0.346 4 m^3/g,平均孔径为 16.52 nm,属于介孔材料范畴,有利于气体扩散与反应进行。而 $CuSO_4$ 的比表面积(3.800 6 m^3/g)增加,孔径分布更为集中,表明在热解过程中形成了更为发达的孔隙结构,有助于提升其作为中间产物的反应活性。



(a) 氧化铜;(b) 硫酸铜

图 10 氧化铜和硫酸铜氮气吸附-脱附曲线

Fig. 10 N_2 adsorption-desorption isotherm of CuO and $CuSO_4$

3 结论

1) 针对硫酸铵热解产物 NH_3 与 SO_2 易自发复合的问题,通过对 7 种金属氧化物进行筛选,确定 CuO 作为化学链载体。在第一阶段(释氨阶段),反应温度 400 ℃、硫酸铵/氧化铜物质的量比 1∶1.5 时,释氨率可达 96%以上;在第二阶段(释硫阶段),750 ℃反应 90 min 时,释硫率超过 98%。

2) 循环实验结果表明,CuO 经过 5 次循环辅助热解后仍保持较高活性,释氨率和释硫率均稳定在 95%以上。通过空气煅烧再生,CuO 的催化性能得到有效恢复。

3) 本工艺通过蒸发结晶预处理、两段式化学链热解实现硫酸铵废水中氮、硫资源定向分离,为冶金行业高浓度硫酸铵废水资源化处理提供低成本可行技术路径。

参考文献(References):

[1] 曾勇,申滔,华中宝,等. 矿山酸性废水与矿浆调整剂组合活化浮选高碱抑制的黄铁矿[J]. 矿冶工程, 2024,44(6):50-53.
Zeng Yong, Shen Tao, Hua Zhongbao, et al. Flotation of highly alkali-depressed pyrite activated by using acid mine drainage combined with pulp regulator[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2024, 44(6):50-53.

[2] Ju J R, Feng Y L, Li H R, et al. Extraction of valuable metals from minerals and industrial solid wastes via the ammonium sulfate roasting process: a systematic review[J]. Chemical Engineering Journal, 2023,457:141197.

[3] 范琳琳,高静,邱运仁. 异十醇聚氧乙烯醚-硫酸铵双水相体系萃取分离钼和铜[J]. 矿冶工程, 2024,44(6):77-82.
Fan Linlin, Gao Jing, Qiu Yunren. Separation of Mo(Ⅵ) and Cu(Ⅱ) using aqueous two-phase system of isodecanol polyoxyethylene ether and ammonium sulfate[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2024,44(6):77-82.

[4] 张忠朝,薛星原. 铵法磷酸铁废水处理副产硫酸铵工艺技术[J]. 磷肥与复肥, 2023,38(11):38-39.
Zhang Zhongchao, Xue Xingyuan. Ammonium sulfate production technology by treating wastewater from iron phosphate production with ammonium method[J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2023, 38(11):38-39.

[5] Liu L Y, Xie G J, Xing D F, et al. Sulfate dependent ammonium oxidation: a microbial process linked nitrogen with sulfur cycle and potential application[J]. Environmental Research, 2021,192:110282.

[6] 段付岗. 我国副产肥料级硫酸铵工艺研究及建议[J]. 硫磷设计与粉体工程, 2025(5):36-39.
Duan Fugang. Research and suggestions on by-product fertilizer-grade ammonium sulfate processes in China[J]. Sulphur Phosphorus & Bulk Materials Handling Related Engineering, 2025(5):36-39.

[7] 魏天顺,纪利俊,盛勇,等. 高盐废水中硫酸铵和硫酸钠的分质结晶工艺研究[J]. 无机盐工业, 2024,56(1):102-106.
Wei Tianshun, Ji Lijun, Sheng Yong, et al. Study on fractional crystallization process of ammonium sulfate and sodium sulfate in high salt wastewater[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2024,56(1):102-106.

[8] Guillen-Burrieza E, Moritz E, Hobisch M, et al. Recovery of ammonia from centrate water in urban waste water treatment plants via direct contact membrane distillation: process performance in long-term pilot-scale operation[J]. Journal of Membrane Science, 2023,667:121161.

[9] Steiger B G K, Bui N T, Babalola B M, et al. Sustainable agro-waste pellets as granular slow-release fertilizer carrier systems for ammonium sulfate[J]. RSC Sustainability, 2024,2(10):2979-2988.

(下转第 174 页)

nese Journal of Process Engineering, 2023,23(1):1-14.

[4] 马景治. X 射线荧光光谱法测定萤石中氟化钙[J]. 分析测试技术与仪器, 2020,26(1):61-66.
Ma Jingzhi. Determination of calcium fluoride in fluorite by X ray fluorescence spectrometry[J]. Analysis and Testing Technology and Instruments, 2020,26(1):61-66.

[5] 袁永海,杨锋,吴杰,等. 含钙乙酸分离-熔融制样-X 射线荧光光谱法测定萤石中氟化钙[J]. 冶金分析, 2023,43(3):34-39.
Yuan Yonghai, Yang Feng, Wu Jie, et al. Determination of calcium fluoride in fluorite by X-ray fluorescence spectrometry with fusion sample preparation after separation by calcium-containing acetic acid[J]. Metallurgical Analysis, 2023,43(3):34-39.

[6] 王潇,郭中宝,汤跃庆. 离子色谱法测定萤石中氟化钙的含量[J]. 中国建材科技, 2014,23(3):1-2.
Wang Xiao, Guo Zhongbao, Tang Yueqing. ICS method for determination of CaF_2 in fluorite[J]. China Building Materials Science & Technology, 2014,23(3):1-2.

[7] 张霞,张祁,刘浩然. 萤石中氟化钙的测定[J]. 化工矿产地质, 2017,39(1):58-60.
Zhang Xia, Zhang Qi, Liu Haoran. The determination of calcium fluoride in fluorite[J]. Geology of Chemical Minerals, 2017,39(1):58-60.

[8] 苏洁. 萤石中 CaF_2 分析方法的研究与应用[J]. 中国检验检测, 2019,27(2):10-12.
Su Jie. Research and application of CaF_2 analysis method in fluorite[J]. China Inspection Body & Laboratory, 2019,27(2):10-12.

[9] GB/T 5195.1—2017 萤石 氟化钙含量的测定 EDTA 滴定法和蒸馏-电位滴定法[S].
GB/T 5195.1—2017 Flurospar—determination of calcium fluoride content—EDTA titration method and distillation-potentiometric titration method[S].

[10] 杨晓婷. 含白云石萤石矿中氟化钙含量的准确测定[J]. 湖南有色金属, 2021,37(3):73-76.
Yang Xiaoting. Accurate determination of calcium fluoride in fluorite ore containing dolomite[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2021, 37(3):73-76.

[11] 马熠罡,高翔宇,张尼,等. 高含量碳酸钙基体中氟化钙的准确测定[J]. 化学分析计量, 2019,28(4):91-93.
Ma Yigang, Gao Xiangyu, Zhang Ni, et al. Accurate determination of calcium fluoride in high calcium carbonate matrix[J]. Chemical Analysis and Meterage, 2019,28(4):91-93.

[12] 李可及,张丽军,熊文良. 熔融制样-X 射线荧光光谱法同时测定稀土矿石中萤石、重晶石及天青石[J]. 理化检验-化学分册, 2021,57(9):855-859.
Li Keji, Zhang Lijun, Xiong Wenliang. Simultaneous determination of fluorite, barite and celestite in rare earth ores by X-ray fluorescence spectrometry after fusion sample preparation[J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B (Chemical Analysis), 2021, 57(9):855-859.

引用本文:周婷,李子尚,杨炳红,等. 复杂低品位萤石矿中氟化钙含量的测定方法研究[J]. 矿冶工程, 2026,46(4):169-174.
Zhou Ting, Li Zishang, Yang Binghong, et al. Determination method of calcium fluoride content in complex low-grade fluorite ore[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2026,46(4):169-174.

(上接第 168 页)

[10] Bian Z Z, Feng Y L, Li H R. Extraction of valuable metals from titanium-bearing blast furnace slag by ammonium sulfate pressurized pyrolysis-acid leaching process[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2020,30(10):2836-2847.

[11] 杨仲平,靳晓珠,朱国才. 铵盐焙烧法处理低品位锰矿的工艺研究[J]. 中国锰业, 2006,24(3):12-14.
Yang Zhongping, Jin Xiaozhu, Zhu Guocai. Process of techniques researches on low-grade manganese ore by roasting with ammonium salt[J]. China's Manganese Industry, 2006,24(3):12-14.

[12] 刘维燥,胡金鹏,刘清才,等. 硫酸铵与钛酸钙焙烧动力学[J]. 化工进展, 2021,40(8):4624-4630.
Liu Weizao, Hu Jinpeng, Liu Qingcai, et al. Roasting kinetics of ammonium sulfate and calcium titanate[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2021,40(8):4624-4630.

[13] 刘科伟,陈天朗. 硫酸铵的热分解[J]. 化学研究与应用, 2002, 14(6):737-738.
Liu Kewei, Chen Tianlang. Studies on the thermal decomposition of ammonium sulfate[J]. Chemical Research and Application, 2002, 14(6):737-738.

[14] 吴迪,李来时,王俊凯,等. 硫酸铵分解过程及其热分解动力学研究[J]. 无机盐工业, 2023,55(10):86-92.
Wu Di, Li Laishi, Wang Junkai, et al. Study on decomposition process and thermal decomposition kinetics of ammonium sulfate[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2023,55(10):86-92.

引用本文:袁治冶,马伟楼,陈珏锡,等. CuO 化学链催化热解硫酸铵废水及氨硫资源化回收[J]. 矿冶工程, 2026,46(4):163-168.
Yuan Zhiye, Ma Weilou, Chen Juexi, et al. Catalytic pyrolysis of ammonium sulfate wastewater via CuO-based chemical looping for resource recovery of ammonia and sulfur[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2026, 46(4):163-168.