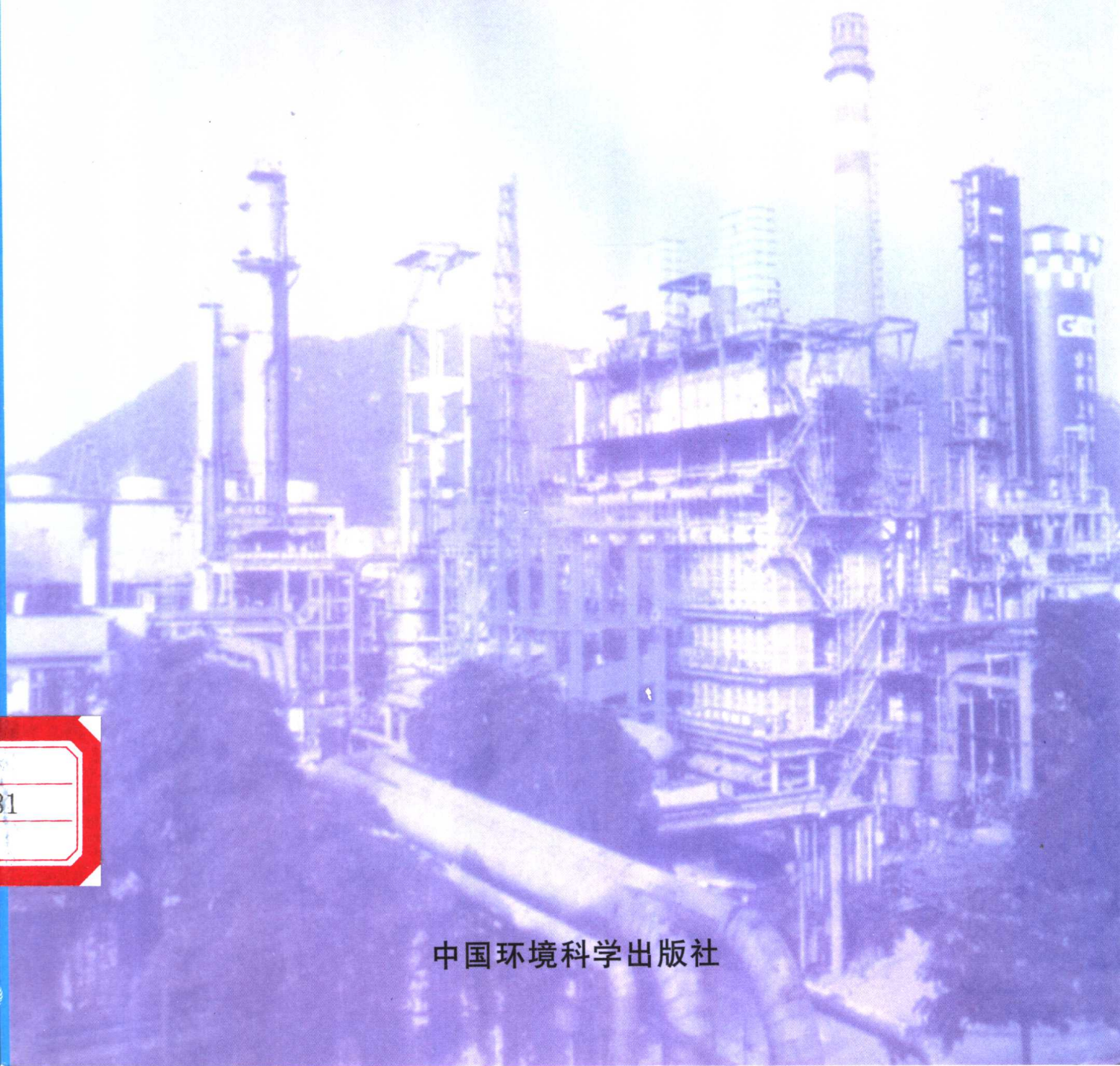


化肥工业大气污染源 控制手册



中国环境科学出版社

化肥工业大气污染源控制手册

《大气污染源控制手册》编写组 编

中国环境科学出版社

·北 京·

图书在版编目(CIP)数据

化肥工业大气污染源控制手册/《大气污染源控制手册》编写组编. —北京: 中国环境科学出版社, 2001. 11

ISBN 7-80163-222-2

I. 化… II. 化… III. 化学肥料-生产过程-空气污染-污染控制-手册 IV. X786-62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 078095 号

中国环境科学出版社出版
(100036 北京海淀区普惠南里 14 号)

北京市联华印刷厂印刷

各地新华书店经销

2001 年 11 月第 一 版 开本 787×1092 1/16

2001 年 11 月第一次印刷 印张 9 1/2

印数 1—3 000 字数 210 千字

定价: 23.00 元

大气污染源控制手册编写名单

日本方

主 编：日本环境省大气保全局大气规制课

副 主 编：海外环境协力中心

财团法人北九州国际技术协力协会

中国方

主 编：洪少贤

副 主 编：樊元生 李 蕾 焦志延

编写组成员：刘 孜 黄慧娟 吕文艳 周水华 汤大钢
陈 岩 杜 渐 张 杰 罗宜平 董景春
杨建军 郝彦伟 黄树林 夏昌建 薛延清
鄂保良 黄四领 徐建池 卢子文 张德发
崔 强

前 言

近年来，东南亚地区的发展中国家；因其城市化、工业化的加速发展大气污染问题越来越严重，而且这些国家针对污染物发生源的削减技术和测量技术往往又不十分普及，较难有效地防治大气污染。

另一方面，日本曾经有过随着经济的高速增长产生严重公害问题的教训，通过行政手段和产业界的积极协作，从而在大气污染防治方面取得了显著成果。

我们认为通过以上过程所积累的大气环境保护措施的一些专业知识和经验，对发展中国家会有很大帮助。

为此，日本环境厅为援助发展中国家防治大气污染，自 1995 年开始，根据各地的实际需求，编写了一系列主要工业行业大气污染对策手册，旨在推广普及此项事业。1995 年和 1996 年，以中国的火力发电业和钢铁业为目标，以在中国进行的实际情况调查和制定手册方案为基础召开了研讨会，和行政人员和企业相关管理者交换意见后，编制了火力发电业和钢铁业大气污染对策手册。同样地，1997 年和 1998 年编写了有色金属（铝、铜制造业）和水泥制造业手册；1999 年和 2000 年编写了玻璃制造业和肥料制造业手册。

本手册是以发展中国家的环境保护行政人员、企业的环保技术工作者为对象编成的，并分发给广大发展中国家的有关机构，我们希望今后有关人员充分利用该手册，以推动发展中国家大气污染防治对策的实施。

另外，在本手册的编制过程中，得到了中国国家环境保护总局、（社）海外环境协力中心、（株）爱克斯都市研究所、（财）北九州国际技术协力协会等多方支持与合作。

日本环境省环境管理局大气环境课

2001 年 3 月

目 录

1. 序 论

1.1 化肥的定义	1
1.2 化肥的规格	1
1.3 化肥的种类与分类	1

2. 化肥的制造

2.1 化肥的生产工艺	4
-------------------	---

2.1.1 氮肥	4
2.1.2 磷肥	26
2.1.3 钾肥	42
2.1.4 复合化肥	45
2.1.5 次要元素化肥及微量元素化肥	50
2.1.6 肥效调节型化肥	56
2.1.7 有机肥	61
2.1.8 特殊化肥与土壤改良物质	62

3. 化肥工业大气污染防治技术

3.1 化肥工业大气污染物及发生源	66
-------------------------	----

3.1.1 大气污染物的定义	66
3.1.2 化肥工业大气污染物质及发生源	66
3.2 大气污染防治技术	67
3.2.1 烟尘防治技术	67
3.2.2 硫氧化物防治技术	74
3.2.3 氮氧化物防治技术	75
3.2.4 防止粉尘产生的对策	78
3.2.5 氟化物防治技术	78
3.2.6 氨防治技术	80
3.2.7 恶臭防治技术	82
3.2.8 有机溶剂回收、防治技术	86
3.3 大气污染防治设备的管理	87
3.3.1 除尘设备管理要点	87
3.3.2 除氟设备的注意事项	89
3.4 大气污染监测	89
3.4.1 环境监测	89
3.4.2 监测技术	99
3.5 化肥厂的环境管理	111

3.5.1	环境管理体制	111
3.5.2	教育研修制度	113
3.5.3	生产车间的环境管理	116
4.	日本化肥制造工业防治大气污染的经验	118
4.1	大气污染法规的产生背景	118
4.1.1	煤烟控制法的设立	118
4.1.2	《大气污染防治法》制定的经过	119
4.2	防治大气污染的历史	120
4.2.1	粉尘防治对策	120
4.2.2	硫氧化物防治对策	121
4.2.3	氮氧化物防治对策	121
4.2.4	粉尘防治对策	121
4.2.5	氟化物防治对策	122
4.2.6	氨防治对策	122
4.2.7	恶臭防治对策	122
4.2.8	日本公害对策设备投资（大气方面）实例	123
4.3	日本化肥工业的发展历史和大气污染对策的成果及教训	123
4.3.1	日本氮肥工业的历史和大气污染对策的成果与教训	123
4.3.2	日本磷肥工业的历史与防治大气污染的成果和教训	128
5.	发展中国家化肥工业与大气污染对策现状	132
5.1	化肥工业的现状	132
5.2	实例研究	133
5.2.1	中国化肥工业的现状	133
5.2.2	中国化肥工业的环境问题	134
5.2.3	主要化肥工厂的概况和环境管理状况	135
5.2.4	中国煤炭的综合利用、有效的脱硫技术	137
5.2.5	对中国化肥厂大气污染问题的建议	140
6.	发展中国家化肥制造业大气污染对策方面的技术合作事例	142
	通过 JICA 的合作	142
	参考文献	143

1 序 论

1.1 化肥的定义

为确保化肥的质量,维护公正的交易,日本流通领域的化肥,都要符合《肥料管理法》的规定,并按普通化肥的法定品种制造、注册、检查及特殊化肥的指定等,以此来对化肥产业进行管理。

在化肥管理法中,对化肥的定义是“供给植物营养,或者是为了植物栽培以使土壤发生化学变化为目的而向土地施用的物质,以及以供给植物营养为目的向植物施用的物质。”

表 1-3 列举了“供给植物营养的物质”所指的一般植物所需要的必需元素。

1.2 化肥的规格

农林水产部制定了各种普通化肥所含主要成分的最小量和最大量、有害物质成分的最大量以及其它必要事项(称为“法定标准”)见表 1-1 化肥的规格。

表 1-1 化肥规格(粒状化肥)

	肥料管理法	* 全农品质目标
重 量	质量证明(品质标签)记载的重量以上	同左
成 分	质量证明(品质标签)记载的成分值以上	同左
水 分		高度化成为 1.0% 以下 含尿素 1.5% 以下 普通化成为 2.0% 以下 含有机 3.0% 以下
粒 径		1 ~ 4 mm
粒度分布		1 ~ 4 mm 为 95% 以上
硬 度		2.0 ~ 2.8mm 的范围内 1kg/粒以上(木屋式)
吸 湿		不给产品造成固结等理化性的品质方面的坏影响

* 全农: 全国农业合作社联合会

1.3 化肥的种类与分类

化肥根据其形态、成分和施用方法等,可分成许多种。根据化肥管理法及相关法令,在表 1-2 中作如下分类。

表 1-2 化肥管理法有关肥料的分类

一次分类	种 类						
普通化肥	三要素化肥	氮肥	磷酸肥	钾肥	有机肥	复合肥	
	其他肥料	钙肥	硅酸肥	镁肥	锰肥	硼肥	微量元素复合肥
特殊化肥							

(引自：化肥制造学 栗原、越野合著 1986)

表 1-3 植物必需元素一览表

		吸收形态	主要生理作用
十 要 素	四 要 素	氧 (O)	H_2O, CO_2, O_2 1. 必不可少的呼吸作用 2. 水、二氧化碳的构成元素 3. 淀粉、脂肪、蛋白质等植物成分中的主要元素
		氢 (H)	H_2O, H^+, OH^- 1. 以水的形式参与植物体内所有的生理作用 2. 在植物体内分解水, 产生叶绿素 3. 与氧相同, 是很多有机化合物的构成元素
		碳 (C)	CO_2, CO_3^{2-}, HCO_3^- 1. 光合作用 2. 与氧相同, 是有机化合物的合成不可缺少的物质 3. 具有一定的呼吸作用, 最终呼出二氧化碳
		氮 (N)	NH_4^+, NO_3^- 1. 氮是构成蛋白质的主要元素, 而蛋白质又是细胞原生质组成中的基本物质 2. 叶绿素、促进体内各种代谢的氧、激素和促进细胞分裂遗传的核酸等植物体中有重要促进作用的物质的构成元素 3. 促进生长和养分的光合作用
		磷 (P)	$PO_4^{3-}, HPO_4^{2-}, H_2PO_4^-$ 1. 光合作用、呼吸作用、糖代谢等重要中间生成物 2. 作为 ATP、ADP 在植物体内是转变能量的重要参与者 3. 参与生理作用的核酸、酶的构成元素 4. 促进植物的生长、分蘖、根的生长、开花、结果
		钾 (K)	K^+ 1. 与加强光合作用和碳水化合物的积蓄有关系, 日照不足时实效好 2. 与吸收硝酸, 在体内还原, 蛋白质的合成有关 3. 根据细胞的膨胀和收缩来调节水分 (增强作物对冷冻的抗逆力) 4. 增强对病虫害的抵抗力 5. 促进开花结果
		钙 (Ca)	Ca^{2+} 1. 与果胶酸结合, 强化植物的细胞壁的形成 2. 能消除铵、氢、铝、钠等离子对作物的毒害作用 3. 对于作物体内的碳水化合物的代谢作用能产生一定的影响 4. 促进根的生长
		镁 (Mg)	Mg^{2+} 1. 叶绿素的构成元素 2. 参与磷酸的吸收和转化 3. 能促进碳水化合物的代谢, 与磷酸代谢相关的各种酶的活化, 是酶的构成元素。
		硫 (S)	SO_4^{2-}, SO_3^{2-} 1. 生成蛋白质、氨基酸、维生素等生理上重要的化合物, 参与调整植物体内的氧化、还原、生长等生理作用 2. 形成植物体内的特殊成分 3. 间接地参与碳水化合物的代谢、叶绿素的生成
		铁 (Fe)	Fe^{2+}, Fe^{3+} 1. 参与叶绿素的形成 2. 在植物体内与铜、锰有抵抗作用 3. 作为铁酶参与生物体内的氧化还原

续表

		吸收形态	主要生理作用
微量 元素	锰 (Mn)	Mn^{2+}	1. 参与叶绿素的形成、光合作用、维生素 C 的形成 2. 氧化还原酶的活化剂
	硼 (B)	BO_3^{3-}	1. 参与水分、碳水化合物、氮的代谢 2. 参与钙的吸收和运输, 能促进细胞壁果胶的形成和维护运输系统 3. 酶的活化剂
	锌 (Zn)	Zn^{2+}	1. 酶的构成元素, 能使酶活化, 并催化植物体内的氧化还原 2. 参与生成植物的生长激素色氨酸的形成 3. 对铁、锰有抵抗作用
	钼 (Mo)	MoO_4^{2-}	1. 作物体内硝酸还原酶的成分, 参与硝酸态氮的还原过程。钼还能提高根瘤菌和固氮菌的固氮能力 2. 参与维生素 C 的形成
	铜 (Cu)	Cu^+ Cu^{2+}	1. 植物体内各种氧化酶活化基的核心元素 2. 间接地参与叶绿素的形成 3. 与铁、锌、锰、钼相互作用
	氯 (Cl)	Cl^-	1. 在叶绿体内光合反应中起着不可缺少的辅助酶的作用 2. 参与植物体内的淀粉、纤维素、木质素的等构成成分的形成
硅 (Si)		SiO_4^{4-} 胶状硅酸	1. 增加稻科植物、特别能增强稻的硅化细胞, 增强抗病、抗虫力 2. 使叶茎结实, 增强抗倒伏性

(引自: 农林水产省肥料机械课监修 袖珍肥料简介 1998)

2 化肥的制造

2.1 化肥的生产工艺

2.1.1 氮肥

(1) 氮肥的种类与形态

氮肥，是植物能够吸收、消化的含有铵或硝酸离子的化合物，或具有在土壤中能把这些离子转化成化合物的能力。但是若从经济方面考虑，必须是含氮量高，生产成本低，并且是对植物无毒害，在流通和施用时就都安全可靠的化肥。

氮肥是以氨（ NH_3 ）为原料而进行生产的，价格低廉，可大量供应。氨可直接作为肥料施用，但由于耐压容器的运输和使用都存在困难，因此在日本没有应用。氮肥按其形态可分为：铵态氮肥，如碳铵、硫铵、磷铵等；硝态氮肥，如硝酸铵、硝酸钙等；酰胺态氮肥，如尿素（ NH_2CONH_2 ）等。尿素是由氨和二氧化碳制成，其中的一部分与乙醛等聚合，成为缓效肥料。像这样以氨作为基本物质而生产的氮肥，称氨态氮肥。氮肥中 95% 以上都属这种形态。图 2-1 氨态氮肥的种类。

(2) 氮肥的主要原料

1) 氨

氨的制造方法有副产、变性、合成 3 种。副产氨主要从煤炭中产生的焦炭、城市煤气中副产出来。一般 1t 煤炭产氨 2~3.5kg、产硫铵 7.5~13.5kg。现在，副产氨占整个氨的产量不超过 2%。变性氨是由 CaCN_2 与水蒸气反应而制成。在合成法确立之前，曾 1 小时生产 10 万 t（按硫铵换算，1931 年），现在已被合成氨淘汰。

合成氨是相对副产氨而言，指合成工业制造的氨，占整个氨生产的 98%。合成过程大致分为 a) 气化、b) 气体精炼、c) 氨合成。

① 制造方法

(a) 气化工艺过程

氨中的氮是将空气进行深冷分离后，再通过燃烧加热去除氧而制取的。而氢的制取，根据原料、制造方法、精炼方法的不同，有很多的方法。它在制氨的成本中，占有很大比重。在日本，现在只用一种方法制取氢气，即把含炭材料氧化成氢和一氧化碳。氧化剂为氧或水，生成的一氧化碳与水反应，再用于氢的制取。或者对焦炉煤气（COG）和石油精炼时所产生的富含氢的废气进行深冷分离，然后去除一氧化碳、碳化氢就可制取氢。

第 2 次世界大战前，含炭材料一直以煤炭、褐煤、焦炭等固体原料为主，1939 年全世界占 90% 以上。1955 年至今，日本 70% 都采用这种方法。用固体原料，精制气体的工艺复杂，设备

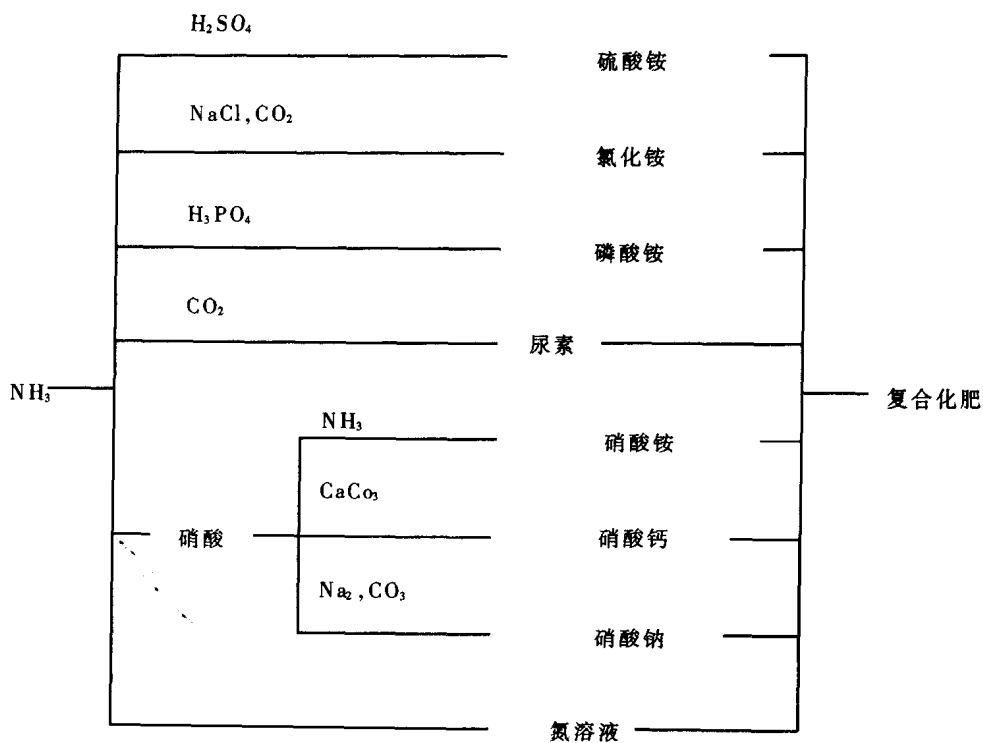


图 2-1 氨态氮肥的种类

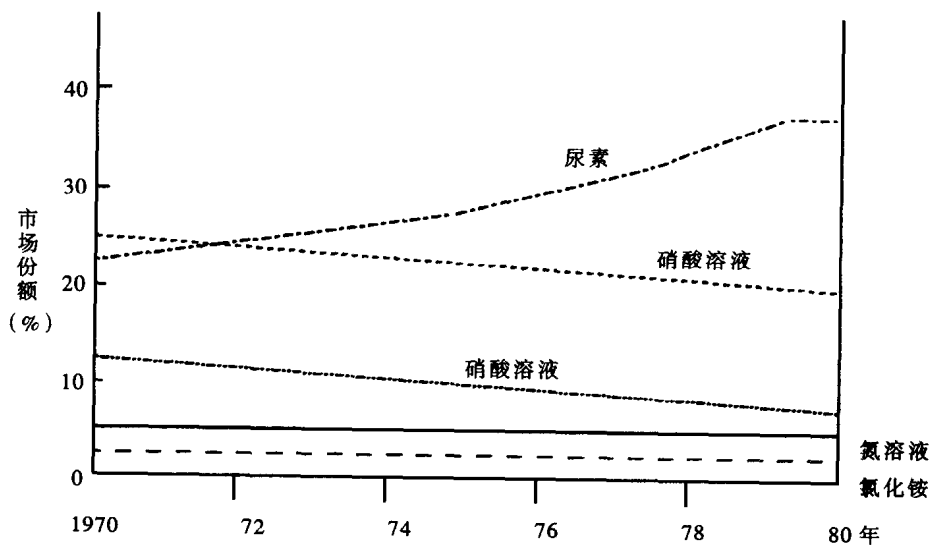


图 2-2 世界主要氮肥的生产能力占有率

费用高，并存在这样的缺点：固体原料中虽不含氢，但一氧化碳和转化后的二氧化碳多，要去除这些物质需用庞大的设备，因此现在都改用了流体原料。

根据所用固体原料种类、不同形态，气化炉可有多种炉型。但无论哪种炉型，固体原料（块或粉末）都要经过以下过程，在炉内与吹入空气（或氧）以及水蒸气进行一系列反应，达到约 1000°C 以上的温度，变成气体。



(注: $1\text{kcal} = 4.1868\text{kJ}$)

在这种情况下,以(3)式为中心的为水煤气反应,但这种反应吸热,温度会降低,所以(3)式的气化反应和(1)式的燃烧升温交替进行,便可获得所需气体。并且水蒸气和氧同时吹入,(1)~(3)同时进行就能获得半水煤气,以(1)式和(2)式的反应为主,也会获得能生成一氧化碳的发生炉气体(部分氧化法)。

哈伯·博希法是以焦炭作原料,最初用水煤气,之后用发生炉气体。与用煤取代焦炭相比,就可以省去焦炭制造设备。以这种方法为代表的就是用煤炭(小块)的鲁奇法、用煤粉的考帕斯法,然而,这些方法都已成为了历史。

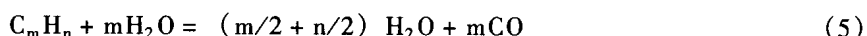
现在所用的都是流体原料。其中有天然气、焦炉煤气(COG)、石油精炼气体(蒸馏气、催化转化或催化分解后的分馏气体)、石油化学废气(制造乙烯、丙烯的废气)、液化石油气(LPG)、轻油(粗汽油)、原油、重油、残渣油等。如图2-3所示。

现在日本粗汽油、LPG仍占主流,但世界性天然气的使用量已超过70%,因此,从这一点来讲,日本的氨工业就会陷入不利的局面。

i) 水蒸气转化法

现在大型成套设备(日产500t以上)几乎都采用这个方法。凯米考公司的甲烷转化法、ICI(英国化学工业公司)、汤普索公司等企业所采用的方法都有代表性。

其工作原理如图2-4所示:原料首先要经过脱硫工序,而天然气由于纯度高而不需要这一过程。转化分2个阶段进行。第一阶段转化:在转化炉内有以镍为主催化剂的排列管,原料和水蒸气从这里通过。管外燃烧加热大约至 800°C ,加压至30个大气压时,进行水蒸气转化。主要反应如下。

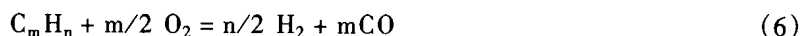


在加压下进行反应,维持原料天然气的压力就可取得精炼的效果。这一工艺过程具有总热回收率高,设备小等优点。

第一阶段没有完全转化的气体,还可以再通过二阶段继续转化,进一步减少残留碳氢化合物。为了给加入镍催化剂的转化炉补充导热气体而吹入空气,使一部分氢燃烧,出口温度达 $1,000^\circ\text{C}$,在这里部分碳氢化合物进行氧化。还可以利用吹入的空气中的氮进行氨合成。

ii) 部分氧化法

碳氢化合物加氧燃烧,生成氢和一氧化碳。以不需要催化剂的贝壳、德士古炉等方式最为典型。反应温度在 $1100 \sim 1500^\circ\text{C}$ (一般都在 1300°C 左右),在30个大气压条件下气化。



这种方法使用的原料范围较广,从天然气到重油都可利用。它虽然有需要热量少的优点,却存在着需配备吹氧装置及产生固体碳等缺点,在操作上有一定难度。

部分氧化法需用催化剂(镍)、并炉中吹入原料气体、水蒸气、氧,虽有反应温度较低(在 900°C 左右进行反应)的优点,但因为使用催化剂,存在着对原料天然气的纯度要求很高的缺点。

(b) 气体精制工程

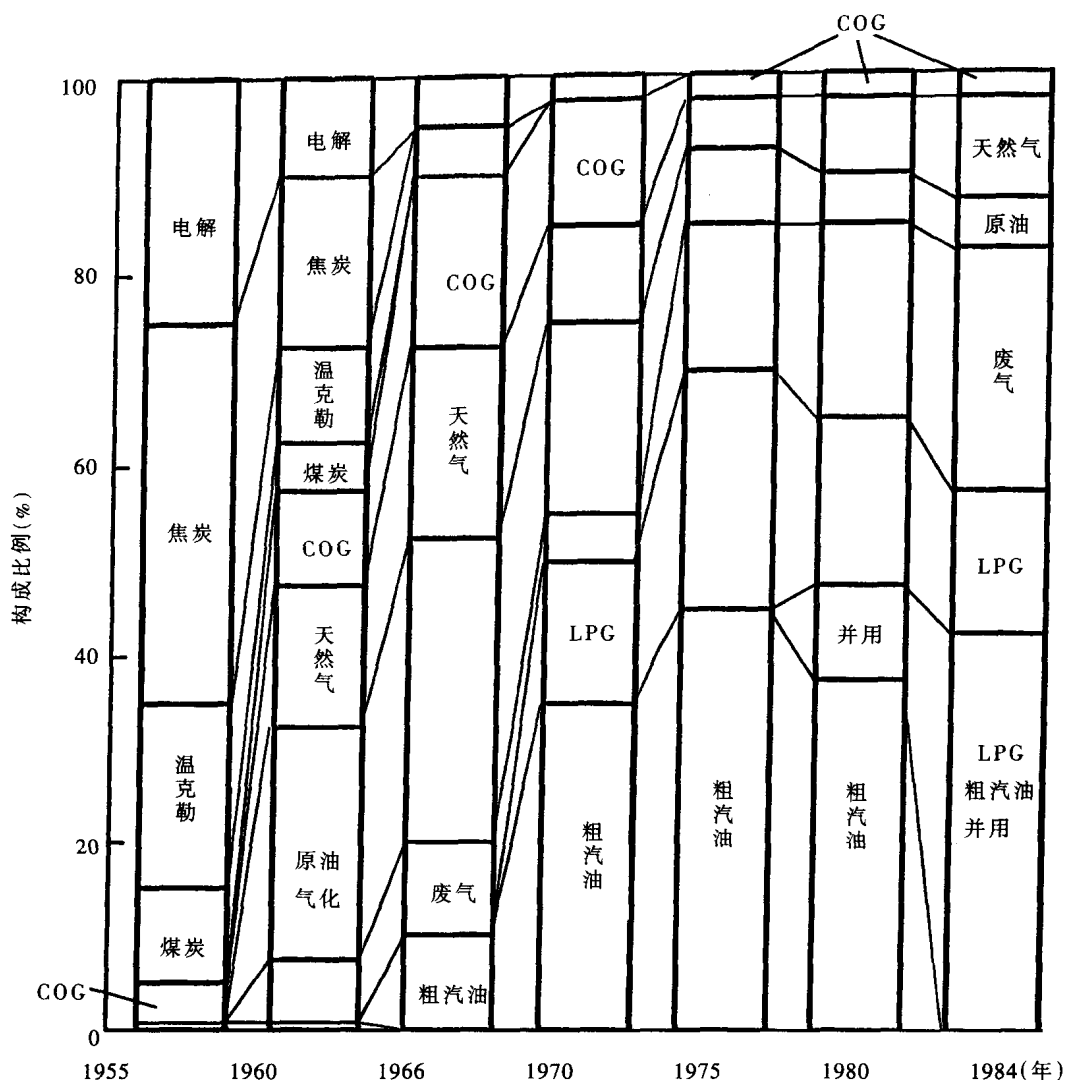


图 2-3 原料的分类与氨的生产能力的比率 (各肥料的年初比)

在气化过程所得到的合成气体必须精制到氢与氧的比例为 3:1。精制工艺过程中，用无催化剂部分氧化法，首先要进行脱硫。因为预先进行了脱硫，用水蒸气转化法，就可以马上进行一氧化碳转化反应，接着可分别进行去除二氧化碳、一氧化碳和惰性气体的反应。

i) 转化反应

生成气体中的一氧化碳与水蒸汽反应，转化为等摩尔量的氢。以前曾以氧化铁-铬催化剂在 400℃ 左右高温下转化为主，而现在则通过对低温活性催化剂（锌、铬、铜的氧化物）的开发，可以采用高、低温 2 段转化方式。低温转化在 200℃ 左右进行。出口的一氧化碳浓度用高压转化时约为 3%，低温转化时约为 0.3%。

ii) 去除二氧化碳

水蒸气转化后的合成气体约含 17% 的二氧化碳，可用溶液吸收去除。吸收液有水、氨水、氢氧化钠、乙醇胺 (MEA)、碳酸钾等。更多的是采用 MEA 方法，用 20% ~ 30% 的 MEA 溶液进入洗涤器，溶液通过减压、加温释放出二氧化碳，这种方法多用于尿素的合成，可使合成气体

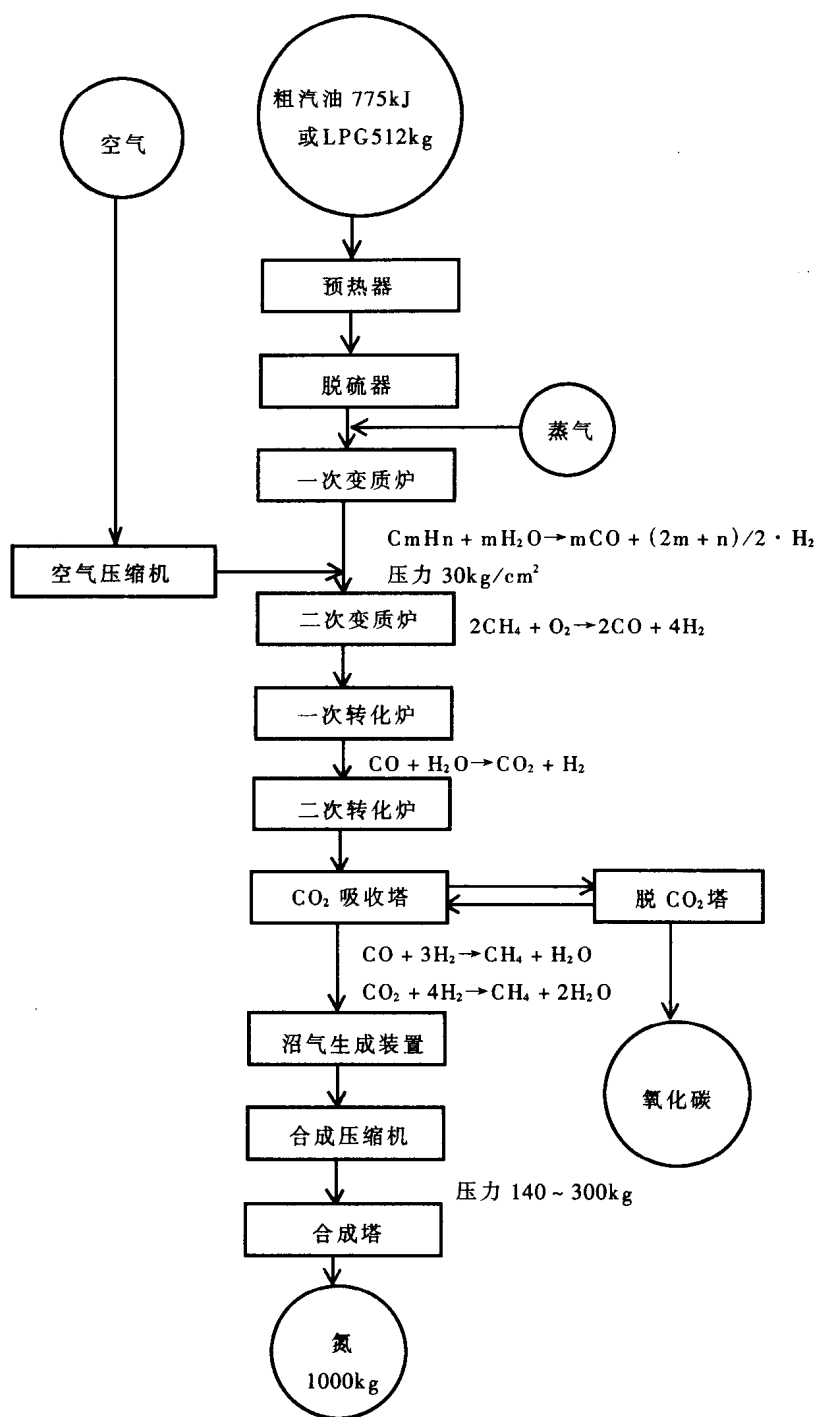


图 2-4 水蒸汽转化法合成氨工作原理

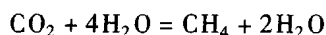
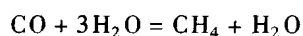
中的二氧化碳含量降到 0.1%，之后再用甲烷法去除残留的碳氧化物，可降到 $200 \times 10^{-6} \sim 300 \times 10^{-6}$ 。

碳酸钾溶液法虽然有再生不需用热量的优点，但气体中残留的二氧化碳量比 MEA 法多。为弥补这个缺点，就要加入三氧化砷予以改善。

iii) 去除残留碳氧化物

由于工艺过程不同, 去除二氧化碳后的合成气体也有所差异, $\text{CO} + \text{CO}_2$ 有 0.3% ~ 3% 残留。这些碳氧化物变成了氨合成催化剂的有毒物质, 因此要除去至 10×10^{-6} 以下。均可采用甲烷化、铜液洗涤或液氮冲洗。

甲烷化使合成气体在 300℃ 左右通过镍催化剂进行。



反应本身放热, 所以不需要补充热, 也具有经济性。生成的水在加压中被缩合、去除, 而且甲烷不会成为催化剂的有毒物质, 因此可直接送入合成塔。但是, 在这种循环中甲烷会不断积蓄, 因此, 要随时去除甲烷及氩等惰性气体, 这会有一部分氨损失。同时也损失了甲烷化所必需的氢, 因此残留碳氧化物量越少越好。二段转化—MEA 法的配合进行可以达到较佳效果。

铜液洗涤法, 是把甲酸 (或醋酸) 铜铵溶液作吸收液。吸收效率虽然高, 但溶液有腐蚀性, 装置复杂, 而且溶液再生需要热量等等, 新工厂不大采用这种方法。

液氮冲洗法具有去除率高, 甲烷、氩也可降到 $150 \times 10^{-6} \sim 200 \times 10^{-6}$ 以下的优点。但是必须有空气分离、液氮制造设备。用部分氧化法对氧进行特殊利用, 有利于这一过程。液氮冲洗法就是把使用过的液体中的气化氮作为合成气体的一部分使用。

(c) 氨合成工程

精制的合成气体在高压条件下, 经过催化剂合成为氨。



就这种平衡开始做过很多的研究, 如表 2-1 所示高压、低温有利, 而且惰性气体越少, 氢和氮的比越接近理论值, 平衡浓度就越高。

压力一般都在 300atm 以上, 有的可高达 1000atm。因此经过精制工程的合成气体应用压缩机升压。1960 年代前半期, 压缩机主要以往复式居多。每套设备它的生产能力限制在了 300 t/d。其后, 开发出大容量离心压缩机, 由于使用电汽轮机, 转化炉的废热得到了有效的利用, 热效率提高。这种 1000 ~ 1500t/d 的大型压缩机, 使用 250 ~ 300atm, 具有较好的经济性, 因此合成工艺过程一般多采用比较低的气压 (150 ~ 300atm)。低温有反应速度慢的缺点, 所以需要高效催化剂、新型合成塔或气体精制高度化等一并进行改良。最新工厂通常采用的方式见表 2-2。

表 2-1 氨平衡浓度 (%)

温度 /℃	压力/ (atm)					
	10	50	100	300	600	1000
200	50.66	74.38	81.54	89.94	95.37	98.29
300	14.73	39.41	52.04	70.96	84.12	92.55
400	3.85	15.27	25.12	47.00	65.20	79.82
500	1.21	5.56	10.61	26.44	42.15	57.47
600	0.49	2.26	4.52	13.77	23.10	31.43
700	0.23	1.05	2.18	7.23	12.60	12.87

注: 1 atm = 101325 Pa

表 2-2 主要氨合成方式

方式	压力 (atm)	温度/℃
Mont Cenis	120	400
Stamicarbon	310	500
Osterreichische Stickstoffwerke (OSW)	315	525
Fausser - Montecatini	220 ~ 300	500
Chemico - NEC	300 ~ 350	500
Kellogg	300 ~ 350	525
Lummus	270 ~ 330	500 ~ 510
Societe Belge de l' Azote (SBA)	300 ~ 325	525
Hoechst - Uhde	325 ~ 450	510
Claude (Grand Paroisse)	330 ~ 630	540 ~ 590
Casale	500 ~ 700	500

(引自：肥料制造学 栗原、越野合著 1986)

为了使反应顺利进行，合成气体要预先加热到指定的温度，然后通过催化剂，反应后应立即降到原来的低温。

在合成塔设计上，从延长催化剂寿命和提高氨的生产率考虑，合成塔有很多种类型。最近大型工厂采用较多的是库存恩其型，见图 2-5。

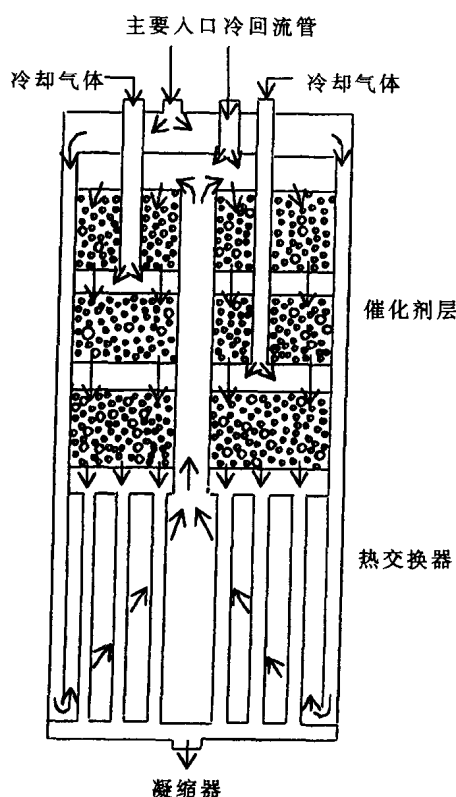
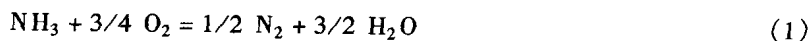


图 2-5 冷淬型氨反应器

(引自：A.V.Slack 1973)

杂，且同时也生成氮。主要反应式如下：



氨的合成并非一次完成，从合成塔出来的含氨气体（最大氨浓度为 25%），先经过水冷却器，再通过氨冷却器冷凝后，取出液态氨成品。未反应的气体再返回合成塔（循环利用）。循环速度取决于合成塔的规格。催化剂的单位容积即每小时通过气体的量，称为空间速度。它是操作上的重要参数。

2) 硝酸

硝酸不仅是重要的化肥原料，而且用于火药、炸药的制造，还是化学纤维等许多化工产品的原料，被广泛应用。全世界的硝酸约 75% 用于化肥，15% 用于炸药，可见用于化肥的比重很大。但是在日本，硝酸盐氮肥，由于吸水性强，在水田中使用效果不佳，因此硝酸用量较其他国家为少。

① 制造方法

现在普遍应用的制造方法是氨氧化法，由于原料氨来源容易、量多和价廉，因此几乎都采用这种方法。

并且，虽然已经有去除氮氧化物（脱硝）的大气污染防治技术，可以回收硝酸，但回收的硝酸浓度比较低，再把它制成肥料，经济上不合理。

(a) 氨的氧化

氨被氧化，生成一氧化氮的反应极为迅速，但反应复