

第一章 工业炸药概述

工业炸药又称民用炸药，是以氧化剂和可燃剂为主体，按照氧平衡原理构成的爆炸性混合物，属于非理想炸药。工业炸药具有成本低廉、制造简单、应用可靠等特点，因而广泛应用于煤矿冶金、石油地质、交通水电、林业建筑、金属加工和控制爆破等领域。随着各国经济建设的不断发展，工业炸药品种和产量的需求不断增大，因此得到迅速发展。

第一节 工业炸药的发展历史

黑火药是最早的工业炸药⁽¹⁾，是我国劳动人民的四大发明之一。早在汉代（距今约 2000 多年）就开始使用硝石、硫磺和木炭的混合物作为火工武器。到了宋代，黑火药技术才逐渐经阿拉伯国家传到欧洲。后来黑火药在矿业开采中获得应用，大大提高了矿岩开采的效率。因此，黑火药在采矿工业中的应用被认为标志着中世纪的结束和工业革命的开始。黑火药作为世界上第一代工业炸药使用到 19 世纪中叶，延续达数百年之久。

硝化甘油发明以后，诺贝尔（Nobel）在一个偶然的机会有把硝化甘油溅到包装用的硅藻土里，发现硅藻土能吸收大约三倍于自身质量的硝化甘油。于是他将 75% 硝化甘油和 25% 硅藻土混合物作为爆炸剂投放市场，这就是第一代代拿买特⁽²⁾。后来用活性吸附剂硝化棉取代硅藻土制得爆胶⁽³⁾，并掺入硝

酸铵等氧化剂及其他添加剂，发展成一直沿用至今的胶质炸药。由于胶质代拿买特容易起爆、传爆稳定和爆炸威力高等特点，它迅速取代了黑火药而获得广泛应用。

1867年瑞典工程师 Ohlsson 和 Norrbein 获得了硝酸铵和各种燃料制成的混合炸药专利⁽⁴⁾，从而出现了硝酸铵炸药和代拿买特炸药相互竞争发展的局面。至 20 世纪 30 年代硝酸铵炸药就在欧洲、北美洲和亚洲的许多国家大量生产和使用，成为最主要的工业炸药和军用炸药之一。

我国也比较早地研制和生产硝甘炸药（代拿买特）和铵梯炸药（硝酸铵炸药），拥有性能优良的配方和生产工艺。尤其是铵梯炸药，广泛应用于露天、井下、矿岩、能源、水利、建筑及爆炸加工等各行各业。

铵油炸药（ANFO）是一种由硝酸铵和燃料油组成的爆炸性机械混合物。20 世纪中叶，由加拿大联合矿冶公司（Consolidated Mining and Smelting Co.）研究生产了 Prill 多孔粒状硝酸铵以后，铵油炸药得到了极大的发展，尤其在欧美国家，很快取代了长期沿用的硝化甘油类炸药和粉状硝酸铵炸药而居首要地位，使用量达 70%~80%^(5,6)。

浆状炸药是 1956 年由 Cook 和 Farnam 发明和使用的^(7~14)。它是一种以胶凝剂稠化的无机氧化性盐类水溶液为连续相、燃料及敏化剂为分散相，通过交联剂形成网状结构的凝胶炸药。这种炸药打破了工业炸药不能含水的传统观点，将水引入体系中，以水抗水，不但增强了抗水性能，而且提高了炸药密度和体积威力。

在浆状炸药的基础上，各国也在发展水胶炸药。实际上，这是一种采用有机胺硝酸盐等为敏化剂的浆状炸药，同时含有硝酸铵、硝酸钠等多种氧化剂，降低了析晶点，所以物理稳定

性和爆炸能力明显提高。

20世纪50年代以来，液体炸药以其良好的特性，在许多特殊爆破场合显示出独到之处。例如，我国研制成功的硝酸胍类液体炸药，以高爆速、高猛度和制作简便的特点，良好地应用在特种爆破工程上^[15,16]。

1969年6月美国阿特拉斯（Atlas）化学工业有限公司发明了乳化炸药^[17]，它是含水炸药的新发展。它借助于乳化剂的作用形成油包水型乳状液，是一种反相的水胶炸药。这一结构特点进一步增强了含水炸药的抗水性和爆轰感度。很快，乳化炸药成为工业炸药的一支新秀，受到各国的普遍重视和大量使用。

此外，塑性炸药、挠性炸药、耐热炸药和低爆速炸药等特种炸药作为工业炸药不可缺少的品种而在不同的特殊场合获得应用^[18]。

第二节 工业炸药的主要特点和使用现状

工业炸药以成本低廉、制作简单、使用方便和能量较高为特点，作为一个特殊能源，广泛应用于矿岩爆破、爆炸加工、推进驱动、高压相变、起爆传爆等各个方面。

现在主要使用的工业炸药品种有三类：铵铵炸药、铵油炸药和乳化炸药，其中包括安全许用炸药等系列产品。它们各自的显著特点和应用情况如下：

一、铵梯炸药

铵梯炸药是以硝酸铵为主要成分的粉状爆炸性机械混合物，是应用最广泛的工业炸药品种之一。

硝酸铵早在 1658 年就被发现，但是它的爆炸性质却在 1843 年才被揭示。当时证实了将硝酸铵和煤的混合物加热至 170 °C 时就可以发生强烈爆炸。在此基础上，为了充分利用硝酸铵爆炸时释放的有效氧，1867 年瑞典工程师 C.J.Ohlsson 和 J.H.Norrbein 用固体可燃物、液体碳氢化合物和硝酸铵混合制得了最初的硝铵炸药。

为了提高使用可靠性和爆破效果，增加硝酸铵混合物的感度和作功能力，加入了多种不同的敏化剂。例如：梯恩梯、黑索今、硝化甘油、硝酸脲、硝酸胺盐等单质炸药，氯酸盐、高氯酸盐等烈性氧化剂；铝粉、镁粉等高热值金属可燃剂等。其中，梯恩梯敏化的硝铵炸药（俗称铵梯炸药）得到普遍使用。尤其在中国，20 世纪 80 年代粉状铵梯炸药的使用量一直在 70% 以上，甚至达到 90%。

根据不同的使用场合和性能特点，铵梯炸药有许多品种。通常分为：岩石硝铵炸药、煤矿许用硝铵炸药和露天硝铵炸药。

岩石硝铵炸药的显著特点是威力较高，通常梯恩梯质量分数为 10%~20%。主要用于露天或井下中硬岩石的小直径药卷爆破和岩石的二次爆破。

煤矿许用硝铵炸药的显著特点是爆温低和爆压低，因而可以有效地防止炸药爆轰引燃煤矿中可燃性气体——甲烷与空气混合物，保证煤矿井下爆破作业的安全性。产生这一效果的独特组分是消焰剂——氯化钠，其质量分数为 10%~30%。它不但降低爆温和爆压，而且是甲烷氧化链反应的有效抑制剂。

相比之下，露天硝铵炸药具有成本低、中威力的特点，梯恩梯质量分数仅为 5%~10%。它主要应用于露天松软岩层的爆破，有时用于大孔径爆破中。

铵梯炸药不仅大量使用于土岩爆破、矿产开采、控制爆破

和爆炸加工等各种民用爆破场合，也是重要的军用炸药。它可以装填在炮弹、航弹、地雷和水雷等炸弹中，作为主装药。这是由于它固有的特点决定的：

(1) 爆炸威力适中。与梯恩梯相比，铵梯炸药是零氧平衡体系，具有足够高的爆热和比容，因而作功能力大，在许多场合具有理想的爆破效果；

(2) 来源广泛、成本低廉。硝酸铵由氮、氢、氧元素构成，主要取自于大气中，是一种取之不尽的源泉。它的成本往往是单质炸药的几分之一到几十分之一。

(3) 组成简单、加工方便。常用铵梯炸药由硝酸铵、梯恩梯、木粉及氯化钠组成，其制作过程的基本操作仅包括粉碎、干燥和混合。所以，过程简单、生产效率高。

(4) 使用可靠、安全性好。铵梯炸药具有适中的使用感度和危险感度，不但足以保证使用过程的起爆和传爆，而且可以保证生产过程安全。

铵梯炸药的主要缺点有：

物理性能差，吸湿结块严重，甚至失去爆轰性能。

梯恩梯有毒，易造成对人体的毒害和环境污染。

产品成本仍偏高等。

各国研究者对上述问题进行了长期而深入的研究，先后采用过添加憎水剂、掺粉剂、结晶改变剂、表面活性剂和改善包装等方法，使上述问题得到一定程度的改进。我国膨化硝酸铵炸药技术使这一问题获得突破，用“微气泡”敏化代替 TNT 敏化，同时物料表面“被覆”憎水层和表面“活化”，使结构和性质发生质的变化，成本大幅度降低，所以得到广泛应用^(19,20)。

硝酸铵炸药中有时加入惰性稀释剂（如砂子、硅藻土、珍珠岩、玻璃微球、食盐等）制得低威力、低爆速和低猛度工业炸

药，用于软性介质爆破、不偶合装药控制爆破及爆炸焊接等特殊爆破工程中和低爆速震源药柱主装药⁽²¹⁾。

二、铵油炸药

铵油炸药最显著的特点包括：成本低廉、制作简便和比较钝感。这就决定了它只能采取强力起爆方式，在大孔径、大药量的露天大爆破场合使用。

多孔粒状铵油炸药是铵油炸药的特征品种，用多孔粒状硝酸铵和柴油混制得到。多孔粒状硝酸铵对柴油的吸附特性决定了混制过程既简单又快速。所以一般多采用机械化的连续“现场混制”的制作和装药相结合的方法。

无论是粉状铵油炸药，还是多孔粒状铵油炸药，它们的结块强度较小，尤其是多孔粒状铵油炸药几乎不结块。但是，它们的贮存稳定性比较差，宜于“现混现用”或“短期存放”。

为了增大爆轰感度、装药密度、爆炸威力和抗水性能，人们研制成功了“重铵油炸药”。它是多孔粒状铵油炸药（或多孔粒状硝酸铵）和乳化炸药（或乳胶基质）的机械混合物，它具有这两种炸药的综特点，广泛应用于水孔或排水孔的大爆破工程中⁽²²⁾。

三、乳化炸药

乳化炸药是含水炸药的典型代表，与浆状炸药、水胶炸药相比，它的物理性能稳定、原材料成本降低、成形性能较低和爆炸威力适中。

乳化炸药与硝酸炸药、铵油炸药相比，它具有优良的抗水性、几乎不吸湿、不易结块，可以较长时间浸泡在水中。所以，乳化炸药特别适宜在有水场合爆破。它的密度一般在 0.95~

$1.30 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 之间，因而具有不同的体积爆炸威力。

乳化炸药主要不足之处，一是不易装填成药卷和不便在炮孔中装药，影响生产效率；二是贮存稳定性差，不利于长期贮存；三是由于乳化炸药中含有 9%~12% 的水，影响乳化炸药的作功能力，导致乳化炸药的高爆速、高猛度和低的作功能力。

为克服乳化炸药作功能力低于粉状硝酸铵炸药的缺点，近年来我国科技工作者成功地开发了粉状乳化炸药⁽²³⁾。粉状乳化炸药保持原有较高爆炸性能的同时，由于破乳脱水干燥，炸药中的水分降低至 4% 以下，因而炸药的作功能力提高。但由此带来了装药困难和炸药贮存欠稳定等问题，如果这些问题得以妥善解决，粉状乳化炸药技术将具有较好的发展应用前景。

第三节 工业炸药的发展趋势

随着国民经济建设的不断发展，科学技术的日新月异，对环境保护要求的提高和有限资源的持续利用，对工业炸药的品种、性能、生产工艺和成本等方面提出更高的要求。总的发展趋势分析如下：

(1) 采取无毒无害的原材料，彻底革除对人体有害和对环境有污染的组分，如梯恩梯、硫磺等，发展无梯粉状工业硝酸铵炸药，淘汰铵梯（油）炸药和铵磺炸药。

(2) 工业炸药的配方设计趋于合理，组成简单，且原材料的成本较低，来源丰富；氧化剂一般以硝酸铵为主，可燃剂大多为复合油相材料。粉状工业炸药中可适量加入木粉或改性木粉。

(3) 工业炸药的生产工艺向连续自动化方向发展。工业炸药生产工艺长期以来十分落后，多为间断生产方式，体力劳

动强度大，生产条件恶劣、生产效率不高，产品质量不稳定。近年来，我国工业炸药行业在这方面做了大量工作，如膨化硝酸铵炸药连续生产线已投入生产，该生产线由硝酸铵连续膨化装置、氧化剂与可燃剂连续混合装置和连续自动装药机组成。另外国内已有多家乳化炸药连续自控生产线和乳化炸药全自动连续装药机投入生产运行。

(4) 工业炸药产品向系列化方向发展。以某一炸药为基础材料，向这一炸药中加入适当其他原材料，可制得某一工业炸药系列产品，以满足不同场合、不同岩石、不同地质条件的工程爆破。如膨化硝酸铵炸药就有如下系列产品：岩石膨化硝酸铵炸药、岩石膨化铵油炸药、2号煤矿许用抗水（非抗水）膨化硝酸铵炸药、3号煤矿许用抗水（非抗水）膨化硝酸铵炸药、高爆速膨化硝酸铵震源药柱、中爆速膨化硝酸铵震源药柱、低爆速膨化硝酸铵震源药柱、高威力膨化硝酸铵炸药、低爆速膨化硝酸铵炸药和抗水岩石膨化硝酸铵炸药等。

(5) 现场混装是大孔径露天爆破的捷径。炸药的氧化剂和可燃剂一边混合，一边装填炮孔，大大简化了生产和使用过程，提高了工作效率，简化了炸药危险品的贮存和运输环节，大幅度降低了爆破成本，提高了安全性。

(6) 工业炸药的生产安全性提高。由于新型粉状工业炸药不存在梯恩梯的运输、贮存和加工等环节；工业炸药生产线中破旧、间断生产设备更新为连续生产装置，如粉状工业炸药连续生产线的成功研制；乳化炸药从溶解—乳化—冷却—敏化连续生产线的投入使用；粉状乳化炸药连续生产技术的出现，使我国工业炸药生产技术在 10 年内可基本实现生产过程中的连续化。若所有工业炸药的装药均改造为全自动的装药机后，我国的工业炸药生产技术水平将接近国际先进水平。生产

线的连续化、自动化使产品质量稳定，生产效率提高，所需操作人员减少，将极大地提高工业炸药的生产安全性。

参 考 文 献

- 1 晋东. 黑火药. 北京: 国防工业出版社, 1974
- 2 Nobel A. Gubr Dynamite. Brit. P. 1345, 1867
- 3 Nobel A. Blasting Gelatine. USP, 175735.1876
- 4 Ohlsson C J, Norrbein J H. Mining Explosive Ammonium Krut. Swedish Pat. of 31 May, 1867
- 5 洪有秋. 现代工业炸药发展概况. 爆炸与冲击, 1982, (4):75
- 6 焦淑彦. 2000年我国工业炸药的展望. 爆破器材, 1986, (3): 30
- 7 Cook M A. Explosive Composition USP, 2930685, 1960
- 8 汪旭光. 浆状炸药的理论与实践. 北京: 冶金工业出版社, 1975
- 9 吕春绪 刘祖亮 倪欧琪. 工业炸药. 北京: 兵器工业出版社, 1994
- 10 Hugh B L. Blasting Process, USP, 2703528, 1955
- 11 Cook M A. Slurry Blasting Composition Containing Sulfur and Having High Sodium Nitrate Content. USP, 3473983, 1969
- 12 Cook M A. Explosive Composition Comprising Ammonium Nitrate and Heat-Producing Metal. USP, 3721036, 1964
- 13 Robert B C. System for Mixing and Pumping of Slurry Explosive USP, 3380333, 1968
- 14 Robert B C. Method for Mixing and Pumping of Slurry Explosive USP, 3303738, 1967
- 15 吕春绪, 胡刚, 吴腾芳. SJY 液体炸药及应用. 爆炸与冲击, 1985, (3): 54
- 16 吕春绪. 惠君明 胡刚. 耐寒高爆速液体炸药, CN85102869, 1989

- 17 汪旭光. EL 系列乳化炸药的研制. 爆破器材, 1981, (3): 1~5
- 18 魏运洋. 工业炸药的历史回顾与展望. 爆破器材, 1990, (2): 34
- 19 吕春绪, 刘祖亮, 惠君明. 岩石膨化硝铵炸药研究. 爆破器材, 1997, (1): 1~5
- 20 陆明. 膨化硝铵炸药研究: [博士学位论文]. 南京: 南京理工大学, 1999
- 21 陈勇富. 低爆速炸药性能研究. 爆炸与冲击, 1985, (2): 73
- 22 葛韬武. 矿用炸药的最新发展——重铵油炸药. 爆破器材, 1990, (6): 42
- 23 Ni Quqi, Zhang Xinmin. Powdery Emulsion Explosive. Proceeding of the 26th International Pyrotechnics Seminar, Nanjing, 1999, 397

第二章 工业炸药的原材料

炸药的爆炸反应本质上是一种极迅速的释放能量的氧化还原反应，所以工业混合炸药至少应包括一种氧化剂和一种还原剂。

由于适用的氧化剂和还原剂大多是非爆性和低爆炸性物质，其混合物对外界能量作用的反应比较迟钝。为保证使用的可靠性，体系中需要加入敏化剂；工业炸药使用范围十分广泛，为适应不同的使用要求，在配方中往往还含有其他添加剂。

因此，从工业炸药的组成角度分析，其原料可以概括地分为氧化剂、还原剂（俗称可燃剂）、敏化剂和添加剂等。

第一节 氧化剂

一、概述

1. 定义

广义说来，在爆炸反应中凡是含有能接受电子或使电子向其偏移，使原子氧化数降低的物质都是氧化剂。例如，铵油炸药的理想爆炸反应式为：



式中，反应后氮原子的氧化数由最初的 -3 和 $+5$ （平均 $+1$ ）降低为 0 ；氧原子氧化数的数值虽未变化，但由最初的“ $\text{N}-\text{O}$ ”

键变为“ $C-O$ ”和“ $H-O$ ”键，电子偏移程度增大，实际氧化数降低。所以，铵油炸药中硝酸铵是氧化剂。

通俗的理解是：在爆炸反应中，凡是能够提供有效氧的物质是氧化剂。有效氧包括了双重意义：一是氧化剂中的氧原子，除自身氧化以外仍有多余；二是反应产物中含氧键的键能大于原氧化剂中含氧键的键能。如上例中的硝酸铵，除自身完全氧化外还多余一个氧原子；反应形成的“ $C-O$ ”和“ $H-O$ ”键的键能和大于原硝酸铵中“ $N-O$ ”和“ $N-O$ ”键的键能和。所以硝酸铵是氧化剂。

2. 氧化剂种类

适于工业炸药中应用的氧化剂一般应满足下列要求：

含氧丰富，有效氧质量分数高。

来源广泛，价廉易得，加工方便。

安定性好，感度适中。

爆炸反应时放出的热量多，气态产物多。

满足或基本满足这些要求的物质并不多，常用氧化剂主要有以下几类：

硝酸盐类 如硝酸铵、硝酸钠、硝酸钾、硝酸钙等。

氯酸盐类，如氯酸钾、氯酸钠等。

高氯酸盐类，如高氯酸铵、高氯酸钾等。

金属氧化物，如氧化铁、氧化铜等。

液体氧化剂，如硝酸、四硝基甲烷等。

工业炸药中，这些氧化剂可以单一使用，也可以复合使用。但应注意，氯酸盐不能和其他铵盐混合使用，否则会生成极不稳定的氯酸铵。

二、硝酸铵

硝酸铵于 1658 年首次制得，1867 年开始用来制造混合炸药。由于硝酸铵来源广泛、价格便宜、含氧丰富、安全性好，用它制成的炸药威力较大，感度适中。所以硝酸铵很快占据了工业炸药的主导地位，硝酸铵也就成为应用最广泛的氧化剂。

1. 硝酸铵的物理性质

(1) 一般性质。硝酸铵的分子式为 NH_4NO_3 ，相对分子质量 80.01，氮的质量分数为 34.98%，氧的质量分数为 59.99%，氧平衡 K 为 +19.98%。可用缩写代号 AN 来表示。

常温常压下，纯净硝酸铵是白色无结晶水的结晶体，工业硝酸铵由于含有少量铁的氧化物而略呈淡黄色。硝酸铵可以制成多种形状，工业炸药中一般用粉状、粒状和多孔粒状硝酸铵。

硝酸铵晶体的比容和密度随温度和晶型改变而变化（见图 2-1 和表 2-1）。硝酸铵的堆积密度决定于颗粒度，一般粉状硝酸铵为 $0.80 \sim 0.95 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ，多孔粒状硝酸铵为 $0.75 \sim 0.85 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

硝酸铵的比生成焓为 $-4405 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，熔化焓为 $76.5 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

硝酸铵的熔点为 $169.6 \text{ }^\circ\text{C}$ 。某些盐类可以使硝酸铵的熔点降低，如 10%~15% 的硝酸钙可使熔点降低 $8 \text{ }^\circ\text{C} \sim 10 \text{ }^\circ\text{C}$ ；硝酸铵与尿素以 70:30 的比例组成的低共熔物的熔点仅 $70 \text{ }^\circ\text{C} \sim 75 \text{ }^\circ\text{C}$ 。硝酸铵还可以和硝酸钠、硝酸钾、硝酸胍、硝酸胍、甲酰胺、间苯二酚等组成低共熔物。硝酸铵含有水分时，熔点也迅速降低。例如：

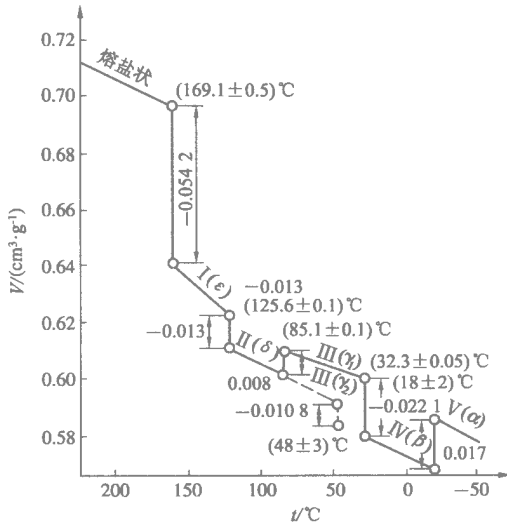


图 2-1 硝酸铵比容随温度和晶型的变化

水分/%	1.7	2.5	8.0
熔点/°C	160	140	100

常压下硝酸铵的比热容随温度升高而增大，并且在晶变点发生突变。表 2-1 给出了各种变体在相应温度范围内比热容与温度之间的关系式⁽¹⁾。

表 2-1 硝酸铵比热容与温度的关系式

晶型	$t/^{\circ}\text{C}$	经验关系式
V	-50.0 ~ -17.0	$c_p = 1.722 + 5.453 \times 10^{-3}t$
IV	-17.0 ~ 32.3	$c_p = 1.625 + 4.717 \times 10^{-3}t$
III	32.3 ~ 84.2	$c_p = 1.414 + 2.424 \times 10^{-3}t$
II	84.2 ~ 125.2	$c_p = 1.724 + 1.290 \times 10^{-3}t$
I	125.2 ~ 140.0	$c_p = 1.803 + 1.523 \times 10^{-3}t$

堆积硝酸铵的导热系数与温度和密度相关。当温度为 $0^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ 、密度为 $0.68 \sim 0.78 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 时，其平均导热系数为

$0.238 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。表 2-2 给出了结晶硝酸铵的导热系数值⁽²⁾。

表 2-2 结晶硝酸铵的导热系数值

$t/^\circ\text{C}$	0	20	40	60	80	100	120	150	170.5
$\lambda/(\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	0.422 0	0.419 5	0.416 5	0.413 5	0.409 5	0.404 0	0.398 0	0.387 5	0.264 0

硝酸铵极易溶于水，其溶解度随温度升高而增大见表 2-3。硝酸铵溶于水时吸收热量，例如 6 份硝酸铵溶于 10 份水中，温度降低约 27°C 。表 2-4 给出了不同浓度水溶液中硝酸铵的溶解焓。其饱和水溶液的特性列于表 2-5 中。

表 2-3 硝酸铵在水中的溶解度

$t/^\circ\text{C}$	-16.9	-10	0	10	20	30	40	50
硝酸铵质量分数/%	42.4	47.1	54.3	60.3	65.5	70.2	74.1	77.6
$t/^\circ\text{C}$	60	70	80	90	100	120	150	169
硝酸铵质量分数/%	80.8	83.6	86.7	88.8	91.1	95.0	98.3	100.0

表 2-4 硝酸铵在溶液中的微分溶解焓

硝酸铵质量分数/%	0	20.0	34.8	50.0	56.8	57.0	65.6	70.6	
ΔH $/(\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1})$	28 $^\circ\text{C}$	-308.3	-241.4		-174.0	-166.7		-157.8	-153.1
	36 $^\circ\text{C}$	-279.5		-179.7			-140.0		-132.2

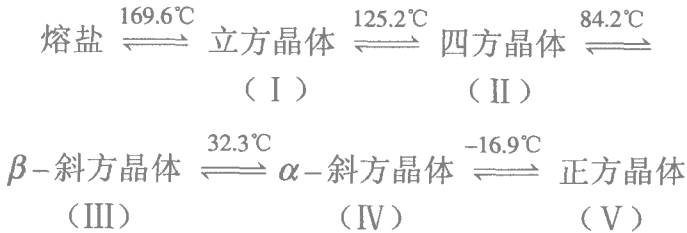
表 2-5 硝酸铵饱和水溶液的特性⁽³⁾

$t/^\circ\text{C}$	0	20	40	60	80	100
硝酸铵质量分数/%	54.3	65.5	73.3	80.8	86.7	91.1
$c_s/(\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	4.11	3.55	3.07	2.62	2.17	1.67
$\lambda/(\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	0.461	0.445	0.441	0.419	0.425	0.370
$\rho/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	1.24	1.30	1.35	1.37	1.39	1.41
$\mu/(\text{mPa} \cdot \text{s})$	2.20	2.22	3.44	5.50	3.04	3.61

硝酸铵能够很好地溶于硝酸、液氨和氨水中，较好地溶于乙酸和丙酮， 0°C 时每 100 g 溶剂可溶解硝酸铵 27 g，在醇中也有一定的溶解度（如 20°C 时每 100 g 乙醇可溶解 2.5 g 硝酸

铵)，几乎不溶于苯中。

(2) 多晶性。常压下，固体硝酸铵在温度 $-16.9\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 169.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内存在五种热力学稳定的结晶变体：



各种晶体的有关参数和晶型见表 2-6 和图 2-2。

表 2-6 硝酸铵晶体的有关参数^(2,3)

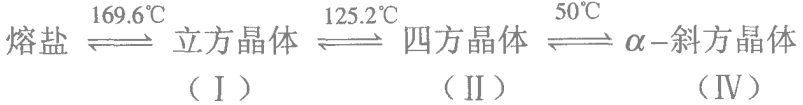
参 数	立方晶体 (I)	四方晶体 (II)	β -斜方晶体 (III)	α -斜方晶体 (IV)	正方晶体 (V)
温度范围/ $^{\circ}\text{C}$	169.6~125.2	125.2~84.2	84.2~32.3	32.3~16.9	<-16.9
晶体密度 $/(g \cdot cm^{-3})$	1.594 (130 $^{\circ}\text{C}$)	1.666 (93 $^{\circ}\text{C}$)	1.661 (40 $^{\circ}\text{C}$)	1.720 (32.3 $^{\circ}\text{C}$)	1.710 (-25 $^{\circ}\text{C}$)
单位晶格参数 /nm	a=b=c =0.440	a=b=0.575 c=0.495	a=0.706 b=0.766 c=0.580	a=0.575 b=0.545 c=0.496	a=b=0.803 c=0.983
晶格体积/ nm^3	85.2×10^{-3}	163.7×10^{-3}	313.7×10^{-3}	155.4×10^{-3}	633.8×10^{-3}
单位晶格粒子数	1	2	4	2	6
晶变焓 $/(kJ \cdot kg^{-1})$	熔 I 69.88	I II 51.16	II III 17.43	III IV 20.85	IV V 6.69
体积变化 $/(cm^3 \cdot g^{-1})$	-0.054 2	-0.013 8	+0.008 0	-0.021 5	+0.017 0



图 2-2 硝酸铵五种晶体形状

I—立方晶体；II—四方晶体；III— β -斜方晶体；
IV— α -斜方晶体；V—正方晶体

在高温高压（如压力 883 MPa、温度 170 °C 以上）和极低温（如 -170 °C 以下）时，硝酸铵还有另外两种晶体。当硝酸铵以 $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度快速冷却时，只观察到三种晶型变化：



其中，晶体 II \rightleftharpoons IV 的变化是引人注目的。因为晶体 II \rightleftharpoons IV 的变化不但使晶体体积变化较大，而且这一变化发生在接近室温的温度，给工业生产和贮存带来了极大的不利。为了避免 II \rightleftharpoons IV 的转变，人们进行了大量研究，得到了有意义的结果：

水分质量分数可以改变晶变途径。表 2-7 所列的数据是将不同水分质量分数的硝酸铵在 100 °C ~ 25 °C 范围内反复升温 and 降温得到的。这些数据说明水在硝酸铵中的质量分数小于 0.07% 时，晶型 II 将直接转变为晶型 IV，晶变温度 49 °C ~ 50 °C。

X 射线对干燥的粉状硝酸铵衍射研究的结果说明⁽⁴⁾，温度变化时仅存在 II 和 IV 两种晶相，相变温度介于 52 °C ~ 56 °C 之间，在此范围内两种晶体同时存在，且晶变速度缓慢。

表 2-7 水分对硝酸铵晶变的影响

水分质量分数/%		晶变温度/°C				
最初	最终	IV \rightleftharpoons III	III \rightleftharpoons II	II \rightleftharpoons III	II \rightleftharpoons IV	III \rightleftharpoons IV
0.05	0.03	48	89		50	
0.07	0.04	47	88		49~50	
0.12	0.06	43	85	49		21
0.39	0.20	42	85	73		28~30
0.98	0.50	39	87	78		31

掺入某些无机盐可以改变晶变途径。硫酸铵、硫酸镁、尿