研究论文

DOI：10.11949/0438-1157.

KCl含量对煤矿许用现场混装乳化炸药稳定性的影响

李健[1]，李雪交[1,2,3,4]，刘科洋[1]，邓梦阳[1]，刘旭文[2]，程有为[1]，洪嘉凯[1]，张梦阳[1]

（[1]安徽理工大学化工与爆破学院，安徽 淮南 232001；[2]精细爆破全国重点实验室，湖北 武汉 430056；[3]安徽省新型爆炸材料及爆破技术工程研究中心，安徽 淮南 232001；[4]智能爆破与安全防护淮南市重点实验室，安徽 淮南 232001）

摘要： 为研究KCl含量对煤矿许用现场混装乳化炸药稳定性的影响，制备了不同KCl含量的乳胶基质，通过水相析晶点、内相粒径、黏温特性、硝酸铵溶失率、电导率、TG及DSC测试综合评价其物理与热稳定性。结果表明，物理稳定性随KCl含量增加先增强后削弱，适量KCl通过改善水相离子环境和油水界面稳定性，降低界面张力并减小内相液滴尺寸，从而增强体系稳定性，过量KCl可能因水相析晶行为增强而削弱界面稳定性。当KCl含量为8%时物理稳定性最优，水相析晶点降至73.4℃，平均粒径减小至8.230 μm，硝酸铵溶失率与相对电导率变化率较空白样分别降低60.5%和49.0%，黏温曲线全程无突跃变化。热稳定性方面，分解起始温度和活化能总体随KCl含量增加而升高，但增幅在超过8%后减缓；放热量与峰值温度均呈非单调变化，放热量先由598.91 $J\cdot g^{-1}$骤降至467.23 $J\cdot g^{-1}$后小幅回升，峰值温度先降后升。综合多指标评价，本配方体系下KCl的适宜添加量为8%，为煤矿许用现场混装乳化炸药的配方优化与工程应用提供了实验依据。

关键词： 乳化炸药；现场混装；稳定性；粒度分布；热力学

中图分类号： TQ 564.4　　**文献标志码：** A

文章编号： 0438-1157（XXXX）XX-0001-14

Effect of KCl content on the stability of coal mine permissible on-site mixed emulsion explosive

LI Jian[1], LI Xuejiao[1,2,3,4], LIU Keyang[1], DENG Mengyang[1], LIU Xuwen[2], CHENG Youwei[1], HONG Jiakai[1], ZHANG Mengyang[1]

([1]*School of Chemical and Blasting Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan* 232001, *Anhui, China*; [2]*State Key Laboratory of Precision Blasting, Wuhan* 430056, *Hubei, China*; [3]*Anhui Province Engineering Research Center for New Explosive Materials and Blasting Technology, Huainan* 232001, *Anhui, China*; [4]*Huainan Key Laboratory of Intelligent Blasting and Safety Protection, Huainan* 232001, *Anhui, China*)

Abstract: To investigate the effect of KCl content on the stability of coal-mine permissible site-mixed emulsion explosives, emulsion matrices with different KCl contents were prepared. Their physical and thermal stability was comprehensively evaluated through aqueous-phase crystallization temperature, dispersed-phase particle size, viscosity-temperature characteristics, ammonium nitrate dissolution loss, conductivity, TG and DSC analyses. The results showed that the physical stability initially increased and then decreased with increasing KCl content. An

收稿日期： 2026-07-06　　**修回日期：** 2026-09-06

通信作者： 李雪交(1986—)，男，博士，副教授，xjli@aust.edu.cn

第一作者： 李健(2002—)，男，硕士研究生，19856132397@163.com

基金项目： 国家自然科学基金项目(11872002)；安徽省自然科学基金项目(2408085MA006)；精细爆破全国重点实验室开放基金项目(PBSKL25A10)

引用本文： 李健, 李雪交, 刘科洋, 邓梦阳, 刘旭文, 程有为, 洪嘉凯, 张梦阳. KCl含量对煤矿许用现场混装乳化炸药稳定性的影响[J]. 化工学报, XXXX, XX(XX): 1-14

Citation: LI Jian, LI Xuejiao, LIU Keyang, DENG Mengyang, LIU Xuwen, CHENG Youwei, HONG Jiakai, ZHANG Mengyang. Effect of KCl content on the stability of coal mine permissible on-site mixed emulsion explosive[J]. CIESC Journal, XXXX, XX(XX): 1-14

appropriate amount of KCl improved the ionic environment of the aqueous phase and the stability of the oil-water interface, reduced the interfacial tension, and decreased the size of dispersed-phase droplets, thereby enhancing the stability of the system. Excessive KCl may weaken the interfacial stability due to enhanced crystallization behavior in the aqueous phase. When the KCl content was 8%, the physical stability was optimal, with the aqueous-phase crystallization temperature decreasing to 73.4° C, the average droplet size decreasing to 8.230μm, the ammonium nitrate dissolution loss and relative conductivity change rate decreasing by 60.5% and 49.0%, respectively, compared with the blank sample, and no abrupt viscosity change occurring throughout the viscosity-temperature curve. Regarding thermal stability, the decomposition onset temperature and activation energy generally increased with increasing KCl content, but the increment slowed when the KCl content exceeded 8%. The heat release and peak temperature exhibited non-monotonic variations. The heat release initially decreased sharply from 598.91J·g^{-1} to 467.23J·g^{-1} and then slightly increased, while the peak temperature first decreased and subsequently increased. Based on the comprehensive evaluation using multiple indicators, the optimal KCl content was determined to be 8% for the investigated formulation system, providing an experimental basis for the formulation optimization and engineering application of coal-mine permissible site-mixed emulsion explosives.

Keywords: emulsion explosive; on-site mixing; stability; size distribution; thermodynamics

引 言

现场混装炸药是“十四五”产品结构调整的重要方向之一，规划明确要求提高其许可产能占比。近年来，随着矿山开采及大型工程爆破作业对高效、智能化施工需求的不断增加，现场混装炸药凭借生产、运输和装填一体化等优势得到快速发展，其许可产能占比持续提升，头部企业已超过50%。从国际发展情况来看，澳大利亚不仅90%以上的炸药采用混装车生产，还对新西兰、巴布亚新几内亚等周边国家实现了混装炸药的远程配送。当前，爆破作业正向规模化、自动化、少人化和智能化方向转型，深部高效开采同样成为采矿技术发展的重要方向。

目前，地下矿山爆破仍普遍使用包装炸药，但其出厂时即具有雷管感度，在生产、运输、储存和使用各环节风险较高；装药依赖人工逐节填装、压气，劳动强度大、效率低；药卷间的间隙导致不耦合系数偏大，长距离装药易发生拒爆；包装、储运等环节多，综合成本居高不下。因此，以现场混装炸药替代包装炸药，是地下矿山深部高效开采的必然趋势。

为此，团队研制了煤矿许用现场混装乳化炸药，用以替代地下矿山包装炸药。该炸药现场混装制药，契合爆破作业智能化方向发展方向；半成品现场敏化，无雷管感度，实现本质安全；机械化自动装药，劳动强度低、效率高；耦合装药，长距离稳定起爆；且减少中间环节，综合成本更低。

KCl是煤矿许用炸药不可或缺的消焰剂，但其加入会改变水相离子组成和过饱和度，可能对乳化炸药稳定性带来复杂影响[1]。国内外学者对此开展了广泛研究，张开明等[2]系统总结了乳化炸药的失稳原因、稳定机理及评估方法；徐志祥等[3]揭示了黄铁矿对乳化炸药热分解的催化作用；马志钢等[4]通过DSC测试证实，提高KCl含量可增强乳化炸药的热安定性；Galbraith等[5]通过平板撞击实验研究了KCl、硝酸铵及乳化炸药的动态响应，发现KCl在特定冲击压力下发生相变；谭柳等[6]探讨了KCl对硝酸铵爆轰特性的影响，并证实混合方法与添加剂类型是关键影响参数；Jones等[7]系统考察了多种外部参数对乳化炸药热行为的影响，为相关研究提供了方法参考。

上述研究从不同角度深化了对乳化炸药稳定性的认识，但KCl含量与煤矿许用现场混装乳化炸药稳定性之间的定量关系，特别是多指标综合评价下的最佳含量，目前尚属空白。

基于此，本文以煤矿许用现场混装乳化炸药为对象，制备不同KCl含量的乳胶基质，通过水相析晶点、内相粒径、黏温特性、硝酸铵溶失率与电导率、TG以及DSC测试，系统研究KCl含量对其物理稳定性和热稳定性的影响，确定最佳添加量，为配方优化与工程应用提供实验依据。

1 实验部分

1.1 实验试剂和仪器

硝酸铵(AN),工业级,国药集团化学试剂有限公司;SF15W-40机油,工业级,中国石化长城润滑油有限公司;0#柴油,工业级,中国石化集团;KCl和0.01 mol/L氢氧化钠标准溶液,分析纯,阿拉丁试剂有限公司;Span-80,工业级,阿拉丁试剂有限公司;实验用水为去离子水。

MCR 102e旋转流变仪,德国Anton Paar公司;DM4M光学显微镜,德国Leica仪器有限公司;TGA2热重分析仪,瑞士Mettler Toledo公司;TA DSC25差示扫描量热仪,美国TA Instruments公司;WB-2数显恒温水浴锅,常德比克曼生物科技有限公司;Mastersizer 3000激光粒度仪,英国Malvern公司。

1.2 乳化炸药基质的制备

按照表1配方称取定量各试剂,分别加入水相和油相烧杯中,将水相体系加热至105±2℃;油相体系加热至95±2℃;待两相温度达到设定温度后,将乳化器转速调至1200 r/min,匀速将水相快速加入油相体系,搅拌乳化2 min。制备完成后,将乳胶基质迅速移入烧杯并按照表1进行编号,自然冷却至室温以备后续测试。

表1 不同KCl含量的乳胶基质配方

Table 1 Emulsion matrix formulations with different KCl contents

试样编号	水相			油相		
	KCl/%	硝酸铵/%	水/%	0#柴油	机油	Span-80
0#	0	77.0	17.0	2.5	1.5	2.0
1#	6.0	72.1	15.9	2.5	1.5	2.0
2#	8.0	70.5	15.5	2.5	1.5	2.0
3#	10.0	68.8	15.2	2.5	1.5	2.0

1.3 物理稳定性测试

1.3.1 *水相析晶点* 按表1精确称量水相各组分置于试管中,水浴加热至完全溶解。以0.2 ℃/min速率缓慢降温,记录絮状物析出时的温度。补充2倍失水量的去离子水,重复上述步骤,若失水量之差不超过0.01 g,则记录温度就是水相的析晶点。

1.3.2 *内相粒径* 称取5 g乳胶基质,置于100 ml柴油中充分分散,静置后备用。取适量待测液均匀滴入激光粒度仪进行测试的样品池,以乳胶微粒的表面积加权平均值$D_{[3,2]}$表征其平均粒径。

1.3.3 *黏温特性* 采用直径25 mm的平行板转子,设定剪切速率0.3 s^{-1}。以2 ℃/min升温速率将体系温度由25℃升至75℃。称取3 g乳胶基质样品放置于流变仪平板传感器中央。静置5 min使体系温度达到平衡。

1.3.4 *硝酸铵溶失率和电导率* 将20 g基质平铺于培养皿中并放入烧杯,沿杯壁加入180 ml去离子水,室温浸泡24 h。取出培养皿,过滤浸出液,取25 ml滤液于锥形瓶中,滴加10 ml甲醛溶液和2~3滴1%酚酞指示剂,使用0.01 mol/L氢氧化钠标准溶液滴定至微红色且30 s不褪色,结合式(1)计算硝酸铵溶失率。

$$\varepsilon = \frac{0.48024 V_{NaOH} N_{NaOH}}{C_{AN} m_{样品}} \quad (1)$$

称取20 g基质置于烧杯中,加入180 ml去离子水,于20℃恒温条件下浸泡24 h。将电导率仪石墨电极浸没于液面下方同一位置进行测量,待仪器示数30 s内保持稳定后,记录为电导率测量结果。

1.4 热稳定性测试

1.4.1 *热重分析(TG)* 取5.0±0.1 mg乳胶基质样品平铺于Al_2O_3坩埚底部,将样品坩埚与空白坩埚放入热重分析仪中,待天平稳定后,在50 ml·min^{-1}氮气气氛下,分别以5、10、15、20 K·min^{-1}升温速率从25℃升至350℃进行测试。

1.4.2 *差示扫描量热法(DSC)* 取5.0±0.1 mg乳胶基质样品平铺于Al_2O_3坩埚底部,将样品坩埚与空白坩埚放入差示扫描量热仪中,待天平稳定后,在50 ml·min^{-1}氮气气氛下,以10 K·min^{-1}的升温速率从25℃升至350℃进行测试。

2 实验结果与讨论

2.1 物理稳定性

2.1.1 *KCl含量对水相析晶点的影响* 乳化炸药是内相占比超70%的油包水型体系,生产中的硝酸铵水溶液浓度达90%以上。该浓度下,硝酸铵的析晶点为定值,是影响炸药储存、运输及爆炸稳定性的关键参数[1]。将水相析晶点测试得到的数据列于表2。

添加KCl可有效降低煤矿许用现场混装乳化炸药水相析晶点,样品1#、2#、3#较空白样品0#水相析晶点分别下降3.1℃、4.0℃和3.8℃。随着KCl添加量的增大,水相析晶点呈现先降低后小幅回升的变化规律。

表2　4组试样水相析晶点测试结果

Table 2　Crystallization temperature of the four samples

试样编号	水相析晶点 T/℃			平均水相析晶点 T/℃	标准差/℃
	第一次	第二次	第三次		
0#	77.4	77.6	77.2	77.4	0.2
1#	74.4	74.2	74.3	74.3	0.1
2#	73.4	73.3	73.5	73.4	0.1
3#	73.5	73.6	73.7	73.6	0.1

当KCl适量加入时，根据拉乌尔定律，溶质的摩尔分数增加，溶液的蒸气压下降，凝固点随之降低[8]。KCl与硝酸铵共存形成多元离子体系，高离子强度环境会降低离子的活度系数，提升硝酸铵的表观溶解度，抑制铵根与硝酸根离子聚集形成晶核[9]。同时，K^+和Cl^-能够选择性地吸附在硝酸铵晶体表面的活性生长位点，阻碍溶质分子的进一步结合，从而干扰晶体的正常生长进程[10]。上述因素共同作用使硝酸铵水溶液需要降低温度至更低水平才能达到过饱和状态并析出晶体，宏观表现为体系水相析晶点下降。

当KCl含量进一步增加时，水相中KCl浓度升高，多组分电解质之间的相互作用增强，可能改变KCl在硝酸铵水相中的溶解平衡，使局部区域出现过饱和状态，并促进微量固相颗粒的形成。这些颗粒可能作为异质晶种，为硝酸铵提供异相成核位点，降低硝酸铵成核势垒，诱导硝酸铵在其表面结晶。同时，高浓度KCl的加入改变了水相中离子组成及溶剂化环境，可能降低硝酸铵在水相中的稳定溶解状态，促进其结晶。因此，过量KCl会使水相析晶点回升，水相的稳定性下降。研究配方条件下，当KCl添加量为8%时，水相析晶点最低，水相稳定性最佳，乳胶基质整体稳定性最强。

2.1.2　KCl含量对内相粒径的影响　4组样品的内相粒径分布及其分布曲线分别如图1和图2所示，测试数据列于表3。由图表可得，随着KCl含量的增加，内相粒径呈现先减小后增大的趋势，平均粒径分别为11.008、9.703、8.230、8.778 μm；粒度分布区间宽度与内相粒径变化趋势一致，分别为33.144、18.544、13.581、19.597 μm。

水相中加入适量KCl并完全溶解后，体系离子浓度升高。高离子强度压缩油水界面处的扩散双电层，降低界面电荷排斥，提高表面活性分子在界面的吸附密度，从而显著降低界面张力[11]。界面张力的降低使得在相同剪切能量输入下水相更易被分散为细小液滴，从而减小粒径。同时，均匀的界面吸附层使液滴尺寸分布更加集中，粒径分布宽度减小。

当KCl过量时，刚制备完成的乳胶基质(a)处于较高温度状态，过量KCl完全溶解于水相中且尚未析出，此时液滴粒径小于冷却后的实测粒径。由于KCl的溶解度小且随温度变化较大[12]，基质冷却后KCl率先达到过饱和状态并自发析晶(b)，析出的KCl晶体颗粒作为硝酸铵的异相成核位点(c)，诱导硝酸铵析晶，硝酸铵在KCl表面析出。液滴在排液作用下互相靠近直至表面近乎接触，析出晶体易在热扰动作用下刺破油膜侵入邻近液滴(d)。若相邻液滴同样发生析晶，晶体在范德华力作用下将进一步生长；若相邻液滴未发生析晶，则侵入的晶体相当于提供了晶核诱导硝酸铵晶体析出(e)[13]。油膜破损后邻近液滴发生聚结(f)，液滴粒径增大。同时，部分未发生聚结的液滴仍保持较小尺寸，导致粒度分布宽度显著增加。

表3　4组样品内相粒径测试结果

Table 3　Dispersed-phase droplet size of the four samples

样品编号	平均液滴尺寸 $D_{[3,2]}$/μm	粒度分布区间宽度 W/μm
0#	11.008	33.144
1#	9.703	18.544
2#	8.230	13.581
3#	8.778	19.597

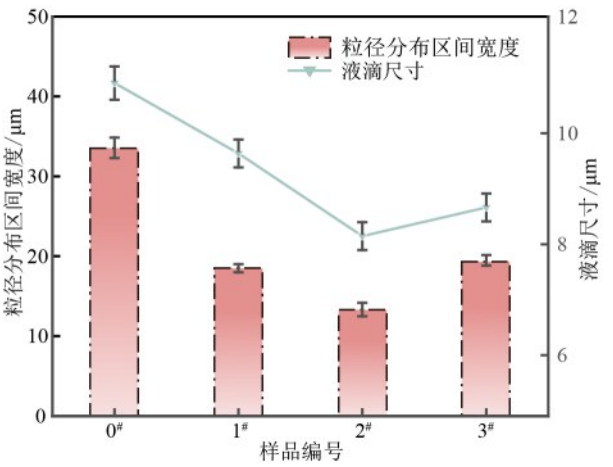


图1　4组试样粒径分布图

Fig.1　Particle size distribution of the four samples

随着KCl含量增加，乳胶基质粒径呈现先减小后增大的变化趋势。当KCl含量较低时，KCl的加入可能改变水相离子环境，有利于乳化体系界面稳定性的维持，使液滴尺寸减小；当KCl含量进一步增

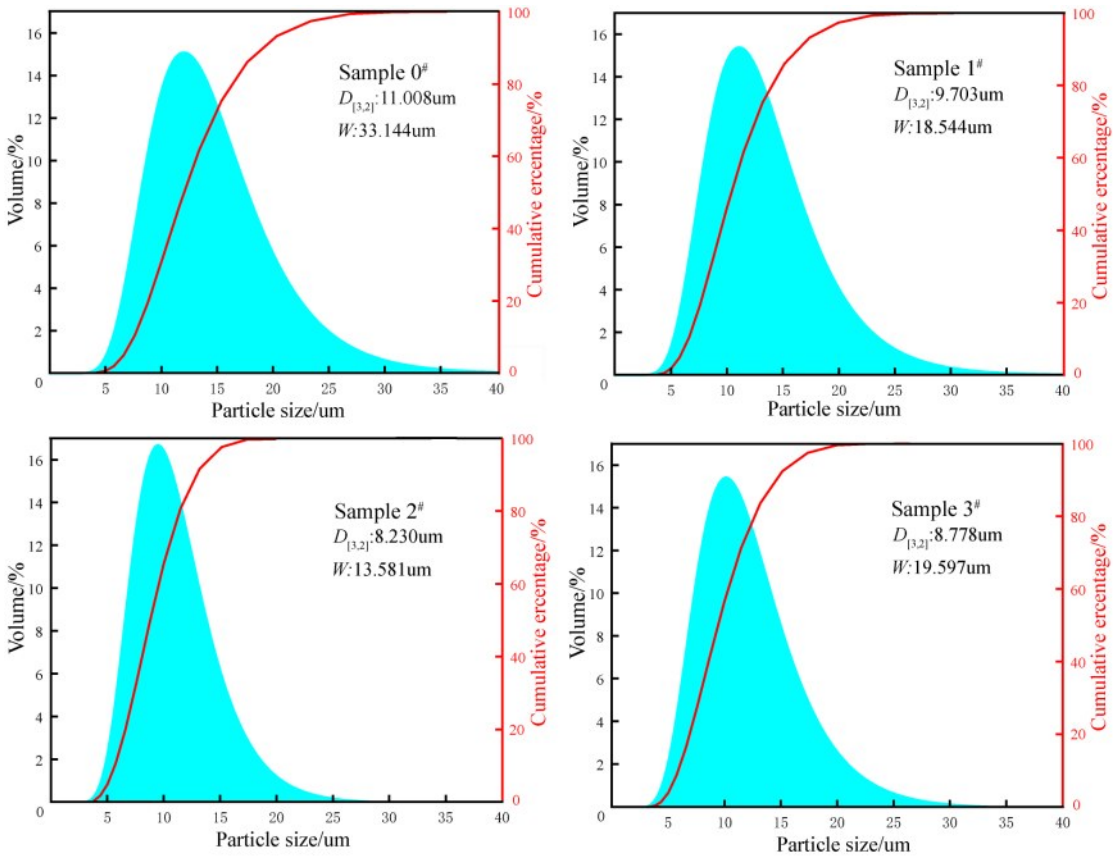


图2 4组试样粒径分布曲线图

Fig.2 Particle size distribution curves of the four samples

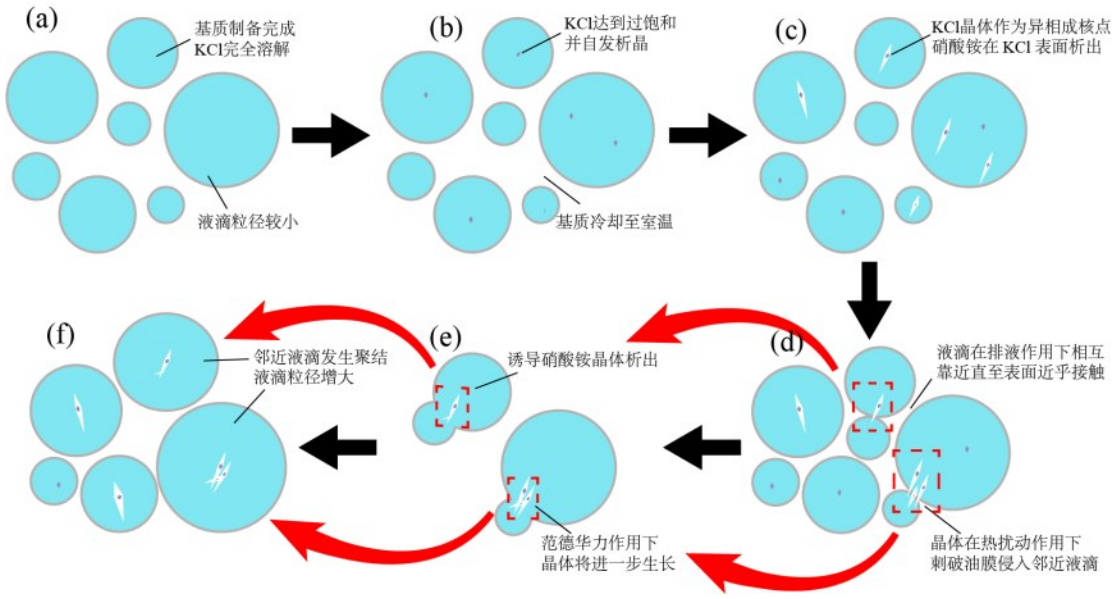


图3 液滴粒径演化过程示意图

Fig.3 Droplet size evolution process

加时,过高的盐浓度可能削弱界面膜稳定性,导致液滴聚并和尺寸增长。此外,盐浓度变化可能影响分散相液滴间的物质迁移过程,使奥氏熟化作用在一定程度上参与粒径演变[14],因此不排除其他界面失稳机制的共同作用。

2.1.3 KCl含量对黏温特性的影响 黏度是表征乳

胶基质流变特性的关键参数，直接影响其爆炸性能、储存稳定性及泵送装药等工艺过程[15]。现场混装车罐内温度通常为40~50℃，局部可达55℃，适宜黏度范围为1.5×10^5 ~ 3.0×10^5 mPa·s[16]。黏度过低会诱发炮孔内药柱沉降、敏化气泡逃逸，并削弱乳胶基质的储存稳定性；黏度过高则会导致泵送压力陡增，甚至超过现场混装车的许用工作压力。[17]。

4组样品的黏温变化曲线如图4所示，各温度下黏度数据列于表4。由图表可知，随着KCl含量增加，黏度呈先增大后减小的变化趋势，与内相粒径变化规律一致。以45℃为例，样品0#~3#黏度分别为165060、171703、178812、173640 mPa·s。KCl的加入降低了油水界面张力，使内相粒径减小，从而增大了乳胶基质的有效内相体积分数和流动阻力，导致黏度升高；样品3#黏度轻微下降，则由于过量KCl引发局部析晶，削弱了液滴细化效应[18]。乳化炸药基质的黏度与内相液滴粒径密切相关，W/O型乳状液黏度与液滴尺寸关系如式(2)所示，相同条件下粒径越小，黏度越大[19]。

$$\eta = \chi\frac{1}{d_m} + e \tag{2}$$

试样黏度随着温度升高整体呈下降趋势，这是因为温度升高使油相分子与水相液滴的热运动加剧，彼此间的滑动阻力减小。然而，样品0#在升温至47.2℃后出现异常现象，黏度随温度升高而升高，升温至51.5℃后黏度突跃增长。当温度升高至55℃时，样品0#黏度进一步突增，达到1.5902×10^6 mPa·s，表现出明显的高温失稳特征。

该异常现象可能与升温过程中乳胶基质结构失稳有关。由于MCR 102e旋转流变测试过程中存在持续剪切作用，该作用可能加剧已发生失稳区域的结构破坏，样品0#在47.2~51.5℃范围内可能发生局部破乳或析晶，导致体系结构逐渐破坏。随着温度进一步升高，结构失稳程度加剧，使流变仪检测到的表观黏度快速升高。此时由于局部破乳析晶导致乳胶基质结构发生不可逆变化，流变仪检测到的是破乳后形成的高阻力状态下的表观黏度，其数值已不能代表体系真实黏度，但该突增现象可作为基质高温失稳的重要表征。相比之下，含KCl的样品1#~3#在55℃时黏度均未超过180000 mPa·s，且直至65℃黏度仍随温度升高缓慢下降，全程未出现黏度突跃，表现出较好的高温结构稳定性。

添加KCl前后乳胶基质黏温特性的差异，本质上源于水相稳定性的改变。未添加KCl的样品0#，其水相硝酸铵已处于过饱和状态。升温过程中，乳化剂疏水链与蜡质组分构建的复合界面膜结构破坏，致密性下降，水分蒸发进一步加剧过饱和度，诱发硝酸铵晶体析出。析出的晶体刺破界面膜，引发连锁破乳，导致黏度急剧上升。添加KCl后，K^+和Cl^-显著提高了水相总离子浓度，通过盐析效应降低硝酸铵的表观溶解度，使体系更难达到过饱和，从而有效抑制升温过程中的析晶行为[9,20]。因此，样品1#~3#在65℃以下均表现出稳定的黏度下降趋势。当KCl含量增至10%时，基质中残留的未完全溶解的KCl微粒在热扰动下可能刺破油膜，引发局部破乳，同时KCl微粒充当异种晶核，诱导硝酸铵在其表面析晶，析出的晶体在热扰动作用下进一步加剧界面膜破坏，因此样品3#的黏度略低于样品2#。在40~55℃范围内，样品1#~3#的黏度均处于1.5×10^5 ~ 3.0×10^5 mPa·s的适宜区间，表明添加KCl的煤矿许用现场混装乳化炸药可满足现场泵送与装药过程的黏度窗口要求。

2.1.4　KCl含量对硝酸铵溶失率和电导率的影响

采用水浸泡法处理乳胶基质，通过甲醛-氢氧化钠滴定定量测定游离硝酸铵，以此计算硝酸铵溶失率，用于评价界面膜的抗水渗透能力与致密性；同时监测水相电导率，破乳后内相离子大量释放导致电导率急剧升高，可灵敏指示基质的破乳程度[21-22]。对4组样品进行测试，结果见表5和图5。

硝酸铵溶失率与电导率均为反映界面膜完整程度的特征参数。由图表可知，随着KCl含量从0%增至8%，二者均呈下降趋势，硝酸铵溶失率从2.641%降至1.043%，相对电导率变化率从1303.5%降至907.8%，适量KCl的加入能够减少浸泡过程中可溶性组分的释放，增强乳化体系的结构稳定性。当KCl含量进一步增至10%时，二者均出现小幅度回升，硝酸铵溶失率升至1.236%，相对电导率变化率升至735.1%，表明过量KCl会削弱乳化体系的结构稳定性。

适量添加KCl可降低水相析晶点，使硝酸铵过饱和溶液维持稳定的非晶态，从而抑制析晶对界面膜的破坏，保障油膜的完整性。而添加过量KCl会导致水相析晶点回升，使过饱和溶液难以维持非晶态；同时，过量KCl易以微粒形式析出，作为异相成核点诱导硝酸铵在其表面结晶。生成的晶体在热扰动作用下刺破油膜，界面膜完整性被破坏，导致

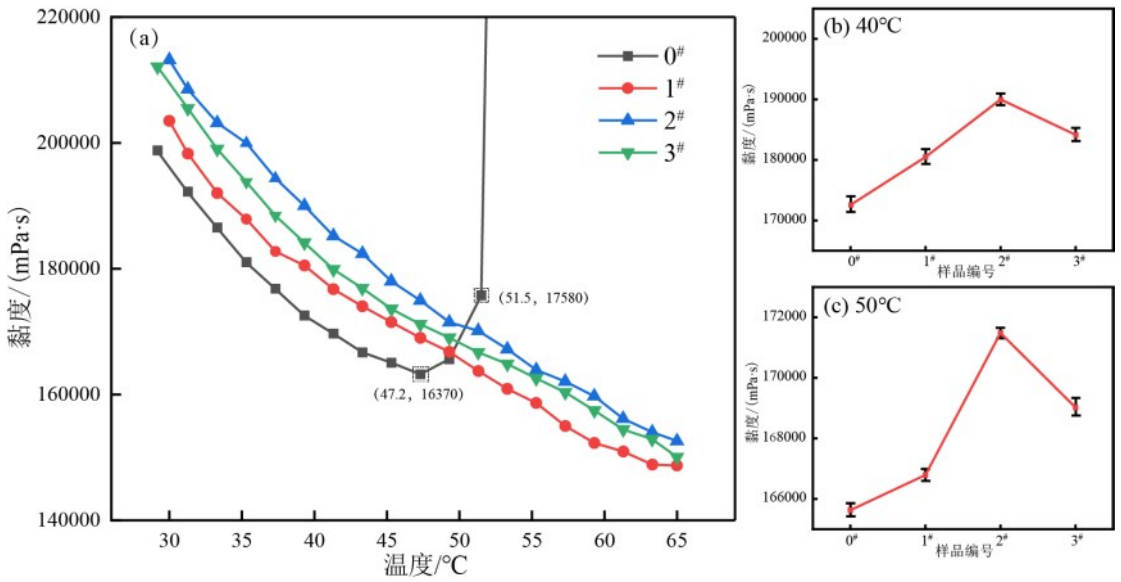


图4 4组样品黏温曲线

Fig.4 Viscosity-temperature curves of the four samples

注:样品0#55℃时黏度值为1.5902×10^6 mPa·s,因数值较高,未在图中直接标注。

表4 4组样品各温度下黏度

Table 4 Viscosity of the four samples at different temperatures

样品编号	40℃黏度 η_{40}/(mPa·s)	45℃黏度 η_{45}/(mPa·s)	50℃黏度 η_{50}/(mPa·s)	55℃黏度 η_{55}/(mPa·s)
0#	172670	165060	165630	1590200
1#	180490	171703	166790	158650
2#	190000	178812	171480	163910
3#	184140	173640	169020	162570

注:样品0#在55℃时黏度已超出适宜范围,黏度突增主要源于高温条件下破乳析晶导致的结构失稳,该数据用于表征其高温失稳行为。

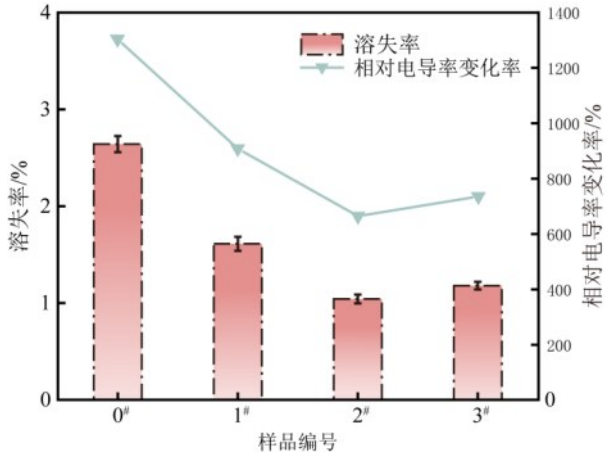


图5 4组样品的硝酸铵溶失率和电导率变化

Fig.5 Ammonium nitrate dissolution loss rate and conductivity changes of the four samples

内相溶液泄漏,滤液中离子浓度随之升高,宏观上表现为硝酸铵溶失率与电导率的回升。水相析晶点的变化趋势与硝酸铵溶失率及电导率的变化规律一致,进一步证实了适量KCl通过维持过饱和非晶态来保护界面膜,而过量KCl则因诱发析晶和界面破坏导致稳定性下降。

2.2 热稳定性

2.2.1 KCl含量对TG-DTG曲线的影响 四组样品在不同升温速率下的TG与DTG曲线见图6和图7,相应的热分解特征参数汇总于表6和表7。

以升温速率5 K·min^{-1}为例,四组样品的热分解过程可划分为四个阶段,如图8所示。随着升温速率增大,各样品的TG曲线均向高温区偏移,这是热分析中常见的动力学热滞后现象[23]。含KCl样品的偏移幅度小于未添加样品,表明KCl可削弱升温速率对热分解行为的影响,增强体系的热稳定性。

第一阶段为25~141℃,质量损失约为12%~14%,对应游离水的蒸发。随着KCl含量增加,该阶段温度范围略有延后,表明KCl对水分蒸发有一定抑制作用[24]。

第二阶段为141~176℃,质量损失不明显,属于热积累阶段,TG和DTG曲线变化平缓。

第三阶段为176~283℃,质量损失约为72%~80%,DTG曲线出现尖锐失重峰,对应硝酸铵的热分解。

第四阶段为283~350℃,热分解基本结束。由

表5　4组样品的硝酸铵溶失率和电导率测试结果

Table 5　Ammonium nitrate dissolution loss rate and conductivity of the four samples

编号	硝酸铵占比 C_{AN}/%	消耗氢氧化钠溶液体积 V/ml	溶失率 ε/%	初始电导率 σ_0/(μS·cm^{-1})	24 h后电导率 σ_{24}/(μS·cm^{-1})	相对电导率变化率 $(\Delta\sigma/\sigma_0)$/%
0#	77.0	0.843±0.019	2.641±0.059	57.5±0.3	807.0±13.0	1303.5
1#	72.1	0.482±0.016	1.612±0.050	51.5±0.2	519.0±10.0	907.8
2#	70.5	0.298±0.010	1.043±0.031	42.0±0.2	321.0±7.0	664.3
3#	68.8	0.361±0.013	1.236±0.041	46.5±0.3	388.0±5.0	735.1

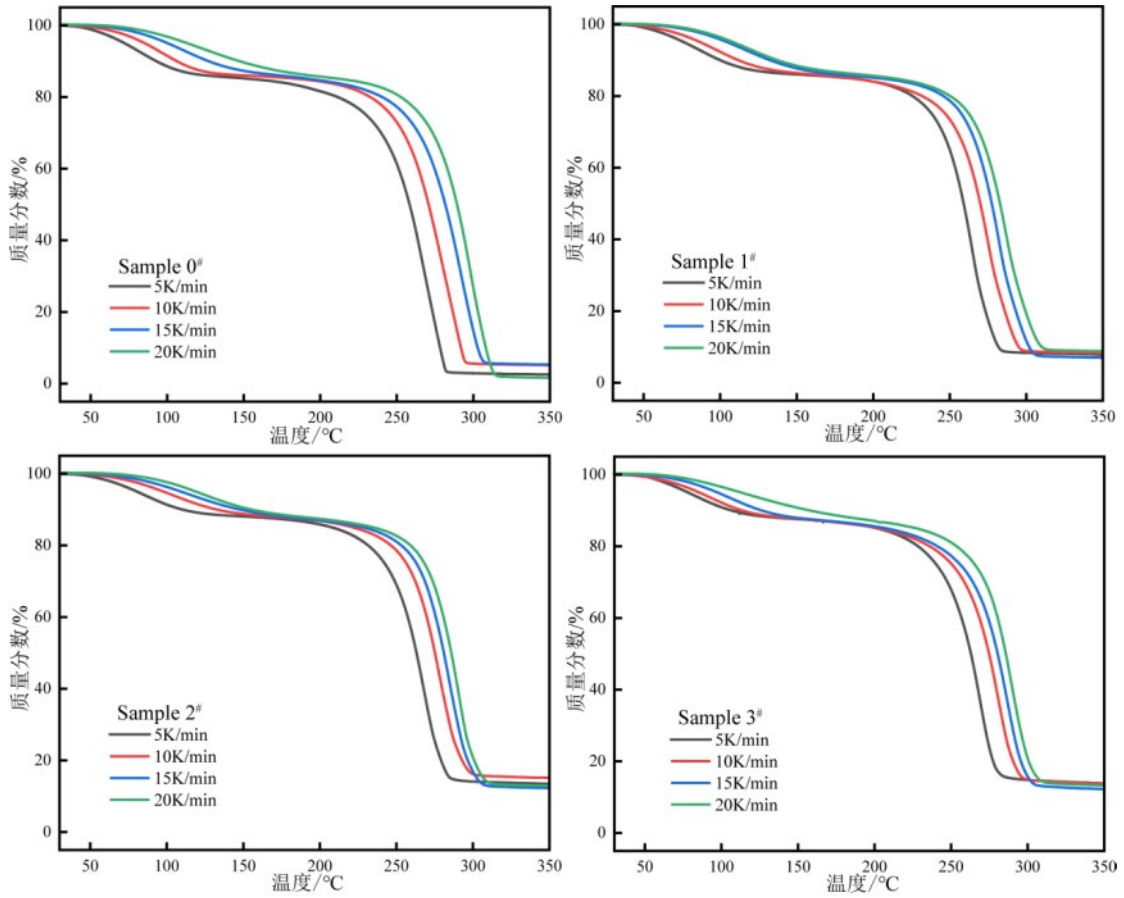


图6　样品0#～3#的TG曲线

Fig.6　TG curves of samples 0# ~ 3#

于KCl的升华温度远高于350℃，坩埚内仍有残留物留存。

以升温速率5 K·min^{-1}为例，样品0#～3#的起始温度分别为151.42、170.25、173.75、176.33℃，含KCl样品较样品0#分别提高12.44%、14.75%和16.45%，表明KCl的加入能够提高乳化炸药热分解起始温度，增强其热稳定性。在同一升温速率下，样品0#~3#的热分解峰值温度T_p分别为267.75、264.17、268.00和268.83℃。随着KCl含量增加，T_p表现出先略微降低后恢复的变化特征，整体变化幅度较小。此外，不同升温速率条件下DTG峰值温度变化规律基本一致，表明KCl含量变化对热分解峰值温度的影响有限。当KCl含量为8%时，Tp回升至略高于样品0#、1#。

2.2.2　KCl含量对动力学参数的影响　为进一步量化KCl对热稳定性的影响，采用Ozawa法、Starink法和Kissinger法计算样品0#～3#质量损失率α为30%~80%时的热分解动力学参数[25]。

(1)Ozawa法

对热分解过程中转化率在30%~80%的阶段，使用Ozawa法进行数据处理及计算[26]，具体方程如下：

$$\lg\beta = \frac{0.4567Eo}{R}\frac{1}{T} + \lg\left(\frac{AEo}{RG(\alpha)}\right) - 2.315 \qquad (3)$$

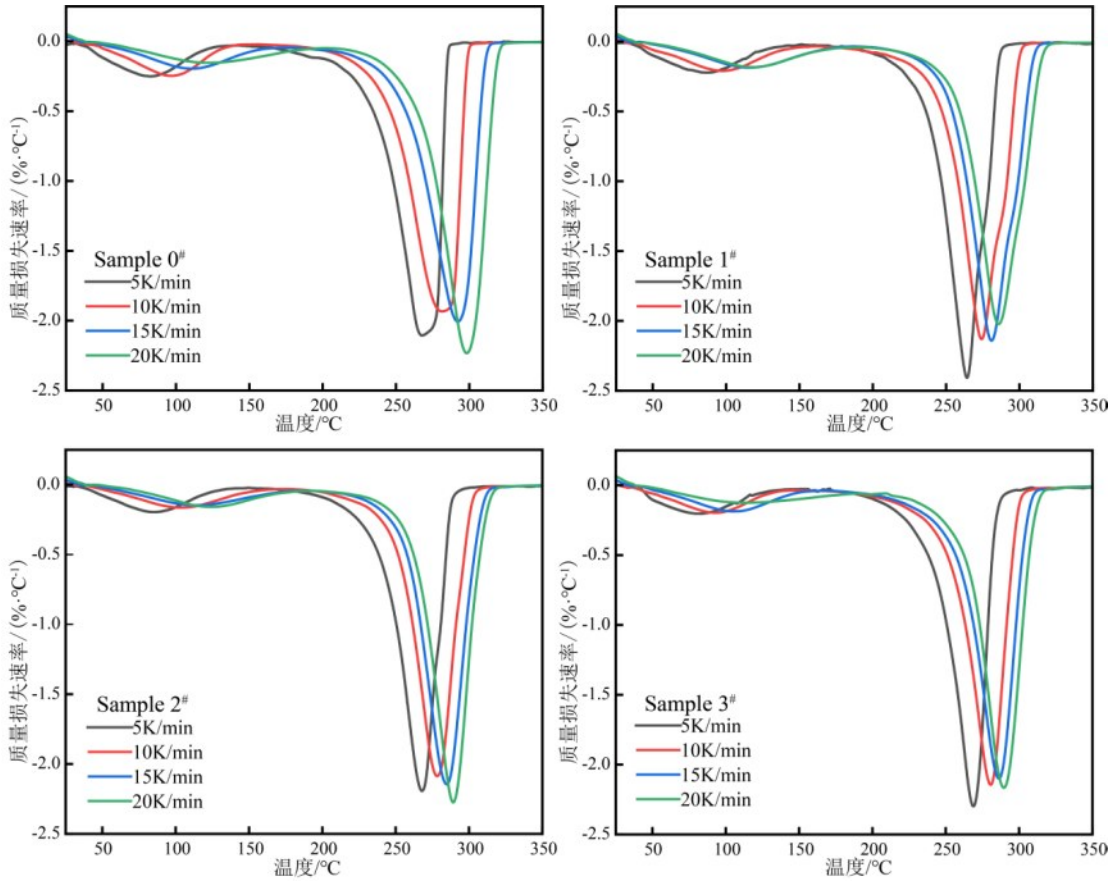


图7 样品0#～3#的DTG曲线

Fig.7 DTG curves of samples 0#～3#

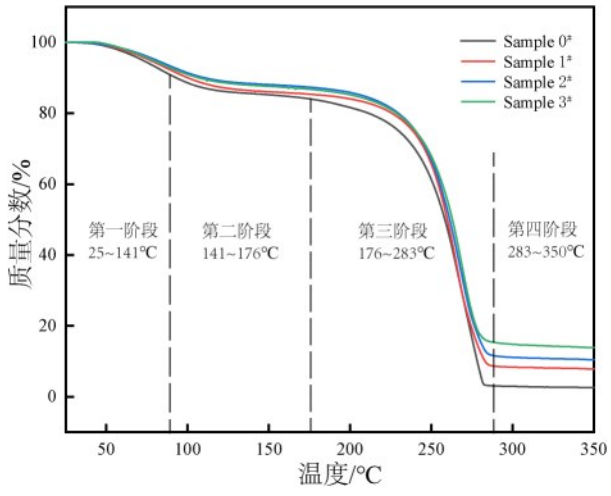


图8 各样品5K·min⁻¹的TG曲线

Fig.8 TG curves of the samples at a heating rate of 5K·min⁻¹

$$\alpha = \frac{mo - mt}{mo - me} \times 100\% \quad (4)$$

$$Eo = -\frac{Rko}{0.4567} \quad (5)$$

(2)Starink法

对热分解过程中转化率在30%~80%的阶段，使用Starink法进行数据处理及计算[27]，具体方程如下：

$$In\left(\frac{\beta}{T^{1.8}}\right) = -\frac{1.0037E_S}{R}\frac{1}{T} + C_S \quad (6)$$

表6 样品0#～3#的DTG峰值温度

Table 6 DTG peak temperatures of samples 0#～3#

β/K·min^{-1}	T_p/°C			
	0#	1#	2#	3#
5	267.75	264.17	268.00	268.83
10	281.50	274.67	278.33	280.67
15	292.25	281.00	284.75	286.25
20	298.33	286.67	289.33	289.67

表7 第三阶段样品反应起始温度

Table 7 Reaction onset temperatures of samples in the third stage

β/K·min^{-1}	T_0/°C			
	0#	1#	2#	3#
5	151.42	170.25	173.75	176.33
10	162.13	193.17	200.00	203.67
15	186.31	199.67	205.33	206.53
20	208.00	211.52	214.13	216.33

$$E_S = -\frac{Rk_S}{1.0037} \tag{7}$$

(3)Kissinger法

对热分解过程中转化率在30%~80%的阶段，使用Kissinger法进行数据处理及计算[28]，具体方程如下：

$$In\left(\frac{\beta}{T_P}\right) = -\frac{E_K}{R}\frac{1}{T} + In\left(\frac{RA}{E_K}\right) \tag{8}$$

$$E_K = -Rk_K \tag{9}$$

图9~11分别为4组样品采用Ozawa法、Starink法和Kissinger法的拟合结果，各拟合直线相关系数R^2均大于0.99，表明拟合结果可靠，计算所得的动力学参数列于表8~11。

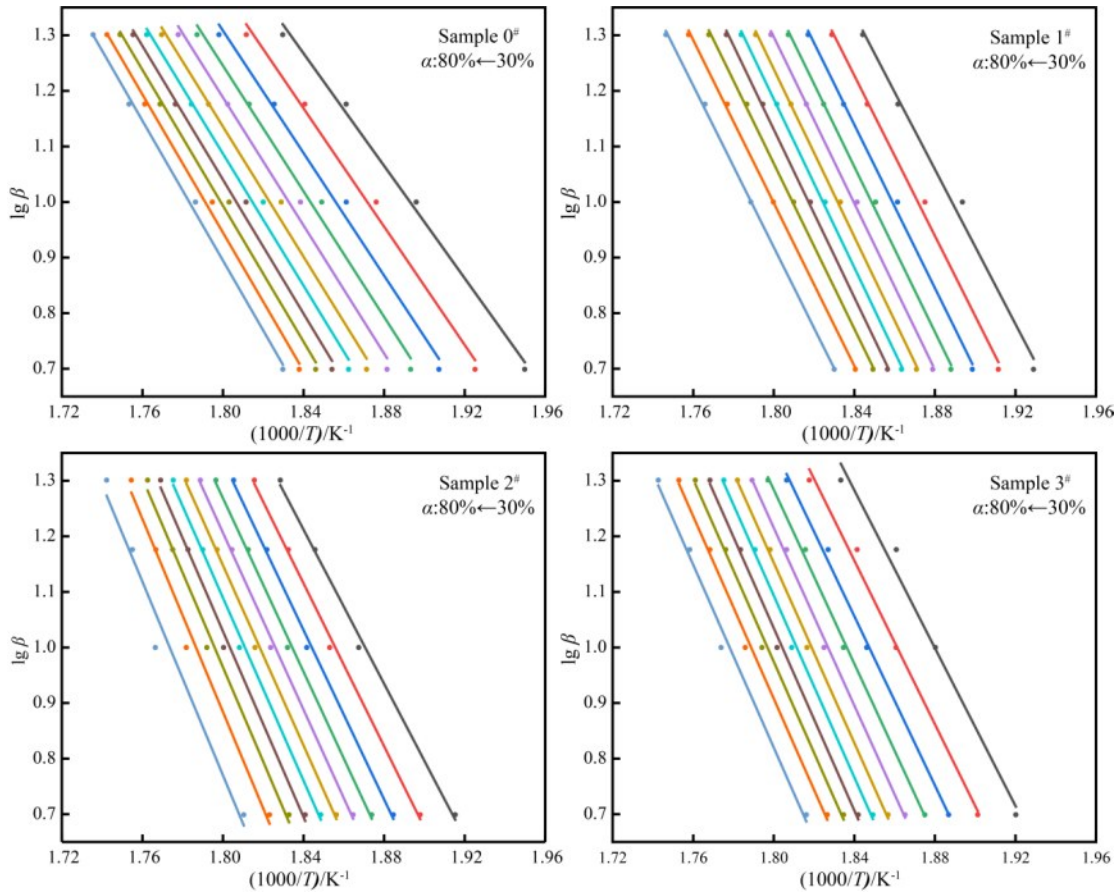


图9 样品0#~3#的Ozawa法拟合结果

Fig.9 Ozawa fitting results of samples 0#~3#

表8 Ozawa法计算所得的动力学参数

Table 8 Kinetic parameters obtained by the Ozawa method

样品编号	0#	1#	2#	3#
$\overline{k_o}$	−5.794	−7.43	−8.00	−8.30
$\overline{E_o}$	105.49	135.21	145.66	151.09

由表11可知，样品0#~3#的平均活化能分别为104.50、139.91、148.17和152.48 kJ·mol^{-1}。其中，8%KCl样品较6%KCl样品提高8.26 kJ·mol^{-1}，而10%样品较8%样品仅提高4.31 kJ·mol^{-1}，增幅显著减缓，表明KCl含量超过8%后，其对热稳定性的提升效果已趋于饱和。与样品0#相比，含KCl样品1#~3#活化能分别提升35.41、43.67和47.98 kJ·mol^{-1}，KCl可提高乳化炸药热分解过程的表观活化能，增强其热稳定性。

KCl加入后，其对乳化炸药热分解动力学行为的影响主要体现在体系组成及反应环境的改变。一方面，KCl作为非活性组分引入体系后，降低了单位质量样品中硝酸铵的有效比例，使热分解过程中的反应组分及反应环境发生变化，进而影响表观活化能；另一方面，KCl的加入改变了体系离子组成及整体反应环境，可能对硝酸铵热分解过程产生影响。上述因素可能共同影响含KCl样品的热分解过程，使其表现出较高的表观活化能。

当KCl含量超过8%后，其对热分解过程的影响

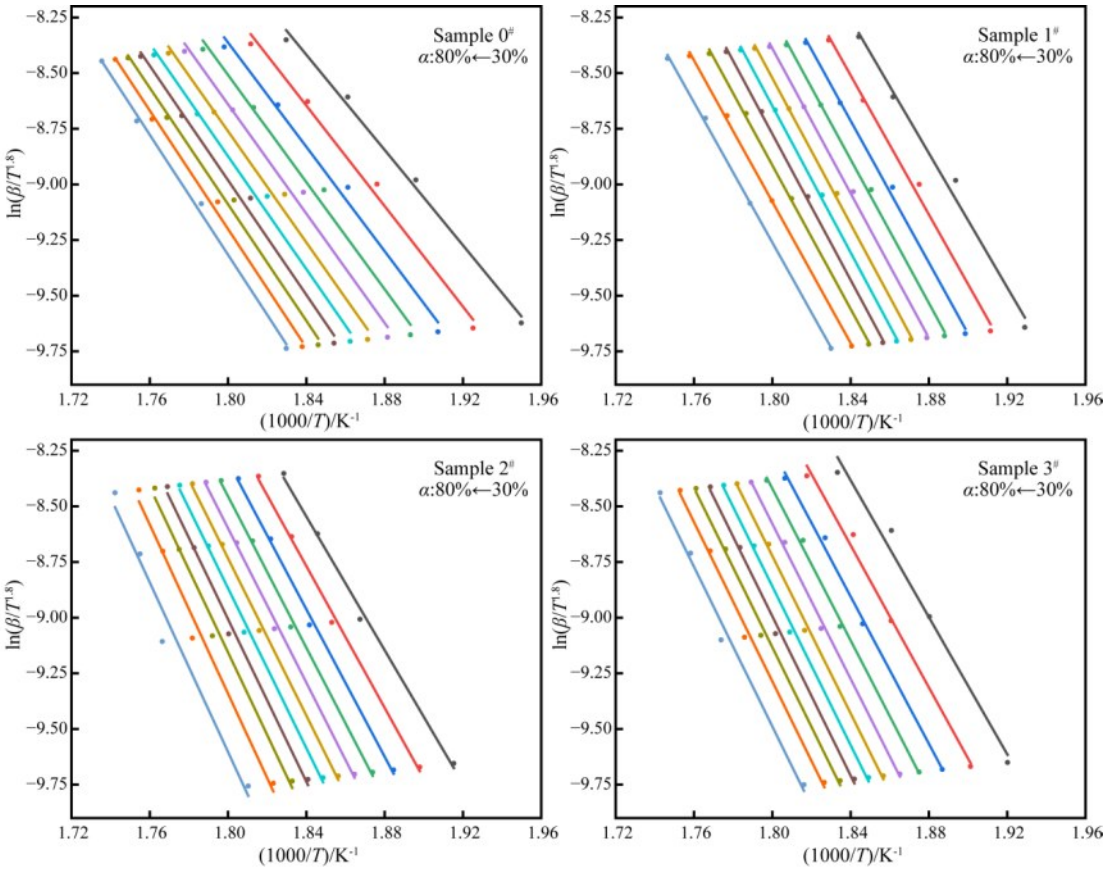


图10 样品0#~3#的Starink法拟合结果

Fig.10 Starink fitting results of samples 0#~3#

表9 Starink法计算所得的动力学参数

Table 9 Kinetic parameters obtained by the Starink method

样品编号	0#	1#	2#	3#
$\overline{k_s}$	−12.36	−16.67	−17.34	−17.95
$\overline{E_s}$	102.36	138.05	143.63	148.69

程度逐渐减弱。一方面,随着KCl含量继续增加,体系中可分解组分比例进一步降低,惰性稀释作用仍对热分解过程产生影响;另一方面,KCl加入对热分解过程的影响逐渐减弱,新增KCl对硝酸铵分解过程的影响程度降低。样品活化能仍保持增加趋势,但增幅较8%以下阶段明显减缓,表明KCl含量增加对热分解稳定性的提升存在一定的限度。

2.2.3 KCl含量对DSC曲线的影响 各样品DSC曲线如图12所示,相应特征温度参数列于表12。由图表可知,随着KCl含量增加,样品的初始分解温度逐步升高。添加KCl后,样品的峰值温度较未添加样品有所降低,但随着KCl含量的进一步增加,峰值温度又呈回升趋势。放热量变化趋势与初始分解温度变化趋势相似,添加KCl后放热量明显降低,随着KCl含量增加逐渐回升。初始分解温度与峰值温度变化趋势均与TG结果一致。

由表12可知,随着KCl含量增加,样品的初始分解温度由225.33℃逐渐升高至252.95℃,总体呈上升趋势,但增幅逐渐趋缓。KCl作为非放热组分,降低了单位质量样品中可分解组分的相对含量,使样品达到明显热分解状态所需温度升高;同时,KCl的加入改变了体系组成及反应环境,使热分解启动过程受到一定影响。随着KCl含量继续增加,其对初始分解温度的提升作用逐渐减弱,说明KCl对热稳定性的增强作用存在一定限度。

添加KCl后,样品放热量由未添加时的598.91 J·g^{-1}降低至467.23 J·g^{-1},随后随KCl含量增加小幅回升,最终达到496.64 J·g^{-1},但整体仍低于未添加KCl样品。放热量降低主要源于KCl的稀释作用,使单位质量样品中参与热分解反应的有效组分减少。放热量的变化表明,KCl加入后改变了体系组成,对热分解放热行为产生一定影响。

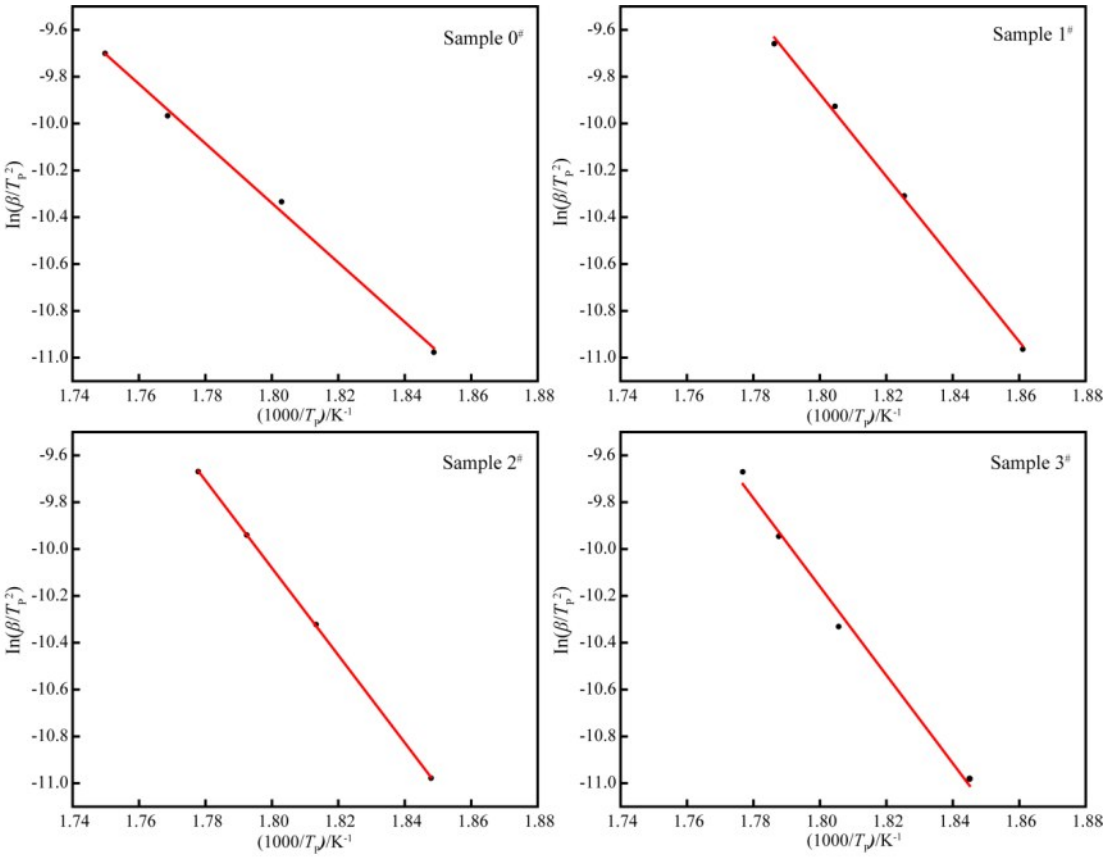


图11 样品0#～3#的Kissinger法拟合结果

Fig.11 Kissinger fitting results of samples 0#～3#

表10 Kissinger法所得动力学参数

Table 10 Kinetic parameters obtained by the Kissinger method

样品编号	0#	1#	2#	3#
$\overline{k_k}$	−12.71	−17.63	−18.67	−18.96
$\overline{E_k}$	105.64	146.47	155.21	157.67

表11 三种方法算得活化能

Table 11 Activation energies calculated by three methods

No.	0#	1#	2#	3#
Starink	105.49	135.21	145.66	151.09
Ozawa	102.36	138.05	143.63	148.69
Kissinger	105.64	146.47	155.21	157.67
Average/kJ·mol^{-1}	104.50	139.91	148.17	152.48

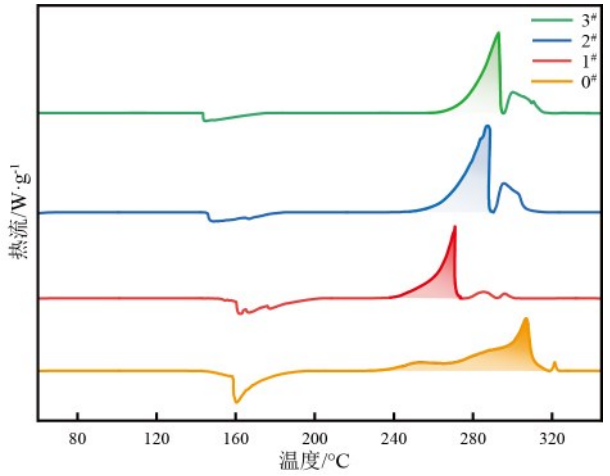


图12 各样品10 K·min^{-1}的DSC曲线

Fig.12 DSC curves of different samples at a heating rate of 10 K·min^{-1}

3 结 论

为系统研究KCl含量对煤矿许用现场混装乳化炸药稳定性的影响，本文对不同KCl含量的乳胶基质进行了物理稳定性与热稳定性测试，检测其在不同KCl含量下水相析晶点、内相粒径、黏温特性、硝酸铵溶失率、电导率、TG及DSC曲线变化，主要结论如下。

（1）KCl含量对煤矿许用现场混装乳化炸药的物理稳定性呈先增强后削弱的影响规律。随着KCl含量增加，水相析晶点、内相粒径、粒径分布宽度、硝酸铵溶失率及电导率均先降后升，黏度先增后减且添加KCl的样品在65℃以下全程未发生突跃变

表12 各样品热分解特征温度参数

Table 12 Characteristic thermal decomposition temperatures of different samples

样品编号	初始温度 T_0/℃	峰值温度 T_P/℃	结束温度 T_E/℃	放热量 Q/J·g^{-1}
0#	225.33	306.67	318.44	598.91
1#	238.98	270.87	273.65	467.23
2#	249.24	287.61	290.26	488.36
3#	252.95	289.12	291.52	496.64

化。对于本文实验配方，当KCl含量为8%时，乳化炸药基质物理稳定性最佳。

（2）KCl显著增强了煤矿许用现场混装乳化炸药的热稳定性。热分解起始温度与活化能总体随KCl含量增加而升高，但超过8%后增幅减缓。放热量与峰值温度呈非单调变化，放热量由598.91 J·g^{-1}骤降至467.23 J·g^{-1}后小幅回升，峰温表现出先降低后回升的变化特征。

（3）适量KCl通过改变水相离子环境，改善油水界面稳定性，降低界面张力并减小内相粒径，从而提升物理稳定性。过量KCl可能因水相中盐浓度升高及析晶行为增强，促进硝酸铵结晶析出并影响油水界面稳定性，导致液滴聚并增加，从而使物理稳定性下降。

（4）KCl加入后降低了单位质量样品中硝酸铵的相对含量，使热分解起始温度升高、表观活化能增加，从而提高了乳化炸药的热稳定性。DSC结果表明，KCl降低了体系放热量，并使峰值温度呈非单调变化趋势，说明KCl对热分解行为的影响主要体现在稀释作用及体系组成变化方面。

（5）本研究通过多指标综合评价，明确了KCl的适宜添加量及其对乳化炸药物理稳定性和热稳定性的调控规律，为煤矿许用现场混装乳化炸药的配方优化和工程应用提供了实验依据。

符号说明

A——指前因子，s^{-1}

C_{AN}——内相中AN质量浓度，%

C_S——Starink方程线性回归线的截距

d_m——液滴内相平均粒径，μm

E_o, E_s, E_k——分别为Ozawa、Starink、Kissinger法计算的活化能，kJ·mol^{-1}

e——极限黏度常数，mPa·s

$G(\alpha)$——积分机理函数

k_0, k_S, k_K——分别为Ozawa、Starink、Kissinger方程线性回归线的斜率

m_o, m_t, m_e——分别为试样反应前、t时刻、稳定后的质量，mg

N_{NaOH}——NaoH摩尔浓度，mol/L

Q——放热量，J·g^{-1}

R——通用气体常数，8.314，J/(mol·K)

T——绝对温度，K

T_0, T_P, T_E——分别为样品反应起始温度、峰值温度、结束温度，℃

V_{NaOH}——NaoH溶液滴定体积，ml

α——反应t时刻试样的转化率，%

β——升温速率，K·min^{-1}

γ——油-水两相间的界面张力，N/m

ε——硝酸铵溶失率，%

η——乳状液黏度，mPa·s

$\eta_{40}, \eta_{45}, \eta_{50}, \eta_{55}$——分别为样品40、45、50、55℃时黏度，mPa·s

χ——黏度-粒径系数，mPa·s·μm

σ_0, σ_{24}——基质浸泡0小时、24小时后溶液电导率，μS·cm^{-1}

参考文献

[1] 汪旭光. 乳化炸药[M]. 2版. 北京: 冶金工业出版社, 2008.
Wang X G. Emulsion explosives[M]. 2nd ed. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2008.

[2] Zhang K M, Zhao H R. Perspectives in the stability of emulsion explosive[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2022, **307**: 102745.

[3] Xu Z X, Wang Q, Fu X Q. Thermal stability and mechanism of decomposition of emulsion explosives in the presence of pyrite[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, **300**: 702-710.

[4] 马志钢, 王瑾. 乳化炸药的热分解特性[J]. 含能材料, 2004, (5): 294-295+255.
Ma Z G, Wang J. Thermal decomposition of emulsion explosives [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2004, (5): 294-295+255.

[5] Millett J C F, Bourne N K, Galbraith S D, et al. The use of strain gauges in the measurement of the B1/B2 phase transformation in shock-loaded potassium chloride[J]. Journal of Applied Physics, 2000, **87**(6): 2765-2768.

[6] 谭柳, 刘大斌, 徐森, 等. 氯化钾对硝酸铵爆炸性能和稳定性的影响[J]. 含能材料, 王瑾. 乳化炸药的热分解特性[J]. 含能材料,, 2017, **25**(6): 520-528.
Tan L, Liu D B, Xu S, et al. Effect of potassium chloride on the detonation performance and thermal stability of ammonium nitrate [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2017, **25**(6): 520-528.

[7] Jones D E G, Feng H T, Mintz K J, et al. Parameters affecting the thermal behaviour of emulsion explosives[J]. Thermochimica Acta, 1999, **331**(1): 37-44.

[8] Atkins P W, De Paula J, Keeler J. Atkins′ physical chemistry[M]. 11th ed. Oxford: Oxford University Press, 2018: 170-180.

[9] Reynolds J G, Nienhuis E T, Mergelsberg S T, et al. The apparent

reversal of the Law of Mass Action in concentrated multicomponent aqueous solutions[J]. Journal of Molecular Liquids, 2023, **377**: 121470.

[10] Kaniewski M, Hoffmann K, Hoffmann J. Influence of selected potassium salts on thermal stability of ammonium nitrate[J]. Thermochimica Acta, 2019, **678**: 178313.

[11] Cao X W, Xia W Z, Zhang P, et al. Microscopic mechanisms of $MgCl_2$ affecting anionic surfactant adsorption kinetics on the air–water interface[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2022, **653**: 129925.

[12] Mohameed H A, Abu-Jdayil B, Al Khateeb M. Effect of cooling rate on unseeded batch crystallization of KCl[J]. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2002, **41**(4): 297–302.

[13] 张阳. 乳胶基质失稳过程的规律研究[D]. 北京科技大学, 2020.
Zhang Y. Study on the evolution characteristic of emulsion explosive matrix during the aging process[D]. University of Science and Technology Beijing, 2020.

[14] 刘锋, 汪全, 吴攀宇, 等. 内相粒径对现场混装乳化炸药基质抗振动性能的影响[J]. 化工学报, 2022, **73**(9): 4217–4225.
Liu F, Wang Q, Wu P Y, et al. Effect of internal phase particle size on vibration resistance of on-site mixed emulsion explosive matrix[J]. CIESC Journal, 2022, **73**(9): 4217–4225.

[15] 何志伟, 岳嘉伟, 黄振祎, 等. 甲酸铵含量对现场混装乳胶基质流变及热分解性能的影响[J]. 高压物理学报, 2025, **39**(1): 55–65.
He Z W, Yue J W, Huang Z Y, et al. Influence of ammonium formate content on rheological and thermal decomposition properties of on-site mixed emulsion matrix[J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2025, **39**(1): 55–65.

[16] 魏国, 刘锋, 吴攀宇, 等. 振动作用对现场混装乳化炸药稳定性的影响[J]. 火炸药学报, 2022, **45**(1): 90–96.
Wei G, Liu F, Wu P Y, et al. Influence of vibration on the stability of on-site mixed emulsion explosive[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2022 ,**45** (1): 90–96.

[17] 牛草原, 黄文尧, 刘小辉, 等. 多孔粒状硝酸铵含量对现场混装乳化炸药的性能影响[J]. 火炸药学报, 2023, **46**(11): 999–1006.
Niu C Y, Huan W Y, Liu X H, et al. Influence of porous granular ammonium nitrate content on the performance of field mixed emulsion explosive [J] Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2023, **46**(11): 999–1006.

[18] 刘锋, 毕如洁, 汪全, 等. 振动作用对不同水含量现场混装乳化炸药基质稳定性的影响[J]. 化工学报, 2025, **76**(1): 405–415.
Liu F, Bi R J, Wang Q, et al. Effect of vibration on the stability of on-site mixed emulsion explosive matrix with different water contents[J]. CIESC Journal, 2025, **76**(1): 405–415.

[19] 赵国玺. 表面活性剂物理化学[M]. 2版. 北京: 北京大学出版社, 1991.
Zhao G X. Physical chemistry of surfactant[M]. 2nd ed. Beijing: Peking University Press, 1991.

[20] El Guendouzi M, Errougui A. Water activity and activity coefficients of the mixed electrolytes{$yNH_4Cl+(1-y)NH_4NO_3$}(aq) at 298.15K[J]. Fluid Phase Equilibria, 2005, **236**(1/2): 205–211.

[21] 宋锦泉, 汪旭光. 乳化炸药的稳定性探讨[J]. 火炸药学报, 2002, **25**(1): 36–40.
Song J Q, Wang X G. Discussion on stability of emulsion explosives[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2002, **25**(1): 36–40.

[22] 吴红波, 颜事龙, 刘锋. 动压作用下敏化剂对乳化炸药破乳程度的影响[J]. 含能材料, 2008, **16**(3): 247–250.
Wu H B, Yan S L, Liu F. Effect of sensitizing agent on demulsification degree of emulsion explosive under dynamic pressure[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2008, **16**(3): 247–250.

[23] Liu R, Wang X G, Wang H, et al. Thermal decomposition behaviors and reaction mechanism of emulsion explosive with the addition of TiH_2 powders[J]. Case Studies in Thermal Engineering, 2025, **65**: 105583.

[24] 马志钢, 周易坤, 王瑾. 乳化炸药基质含水量对其热分解的影响及动力学参数的计算[J]. 火炸药学报, 2009, **32**(1):44–47.
Ma Z G, Zhou Y K, Wang J. Influence of water content in emulsion explosives basic substance on their thermal decomposition and calculation of kinetic parameters[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2009, **32**(1): 44–47.

[25] 罗宁, 李晓杰, 王小红, 等. 几种乳化炸药的热分解动力学行为[J]. 含能材料, 2009, **17**(4): 463–466.
Luo N, Li X J, Wang X H, et al. Thermal decomposition kinetic behavior of emulsion explosives[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2009, **17**(4): 463–466.

[26] 潘长鑫, 刘锋, 毕如洁, 等. 密闭环境中压力对现场混装乳化炸药微观结构和热稳定性的影响[J]. 含能材料, 2024, **32**(10): 1080–1090.
Pan C X, Liu F, Bi R J, et al. Effect of confined environment pressure on the microstructure and thermal stability of on-site mixed emulsion explosives[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2024, **32**(10): 1080–1090.

[27] Starink M J. The determination of activation energy from linear heating rate experiments: a comparison of the accuracy of isoconversion methods[J]. Thermochimica Acta, 2003, **404**(1/2): 163–176.

[28] Kissinger H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis [J]. Analytical Chemistry, 1957, **29**(11): 1702–1706.