

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C06B 31/28

C05C 1/02 C01C 1/18



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99806969.8

[45] 授权公告日 2004 年 4 月 7 日

[11] 授权公告号 CN 1144773C

[22] 申请日 1999.6.2 [21] 申请号 99806969.8

[30] 优先权

[32] 1998.6.3 [33] GB [31] 9811824.3

[86] 国际申请 PCT/GB1999/001752 1999.6.2

[87] 国际公布 WO99/62845 英 1999.12.9

[85] 进入国家阶段日期 2000.12.4

[71] 专利权人 约翰古伯

地址 英国艾尔

共同专利权人 迈克尔布鲁斯 诺艾尔徐

罗纳德·O·派迪

[72] 发明人 约翰古伯 迈克尔布鲁斯 诺艾尔徐

罗纳德·O·派迪

审查员 吴顺华

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 白益华

权利要求书 2 页 说明书 8 页

[54] 发明名称 硝酸铵坯体及其制造方法

[57] 摘要

一种制造颗粒状硝酸铵坯体的方法，坯体中硝酸铵/水的液体混合物含有至少 92% (重量) 和优选至多 97.5% (重量) 硝酸铵，任选有部分的硝酸铵被碱 - 和/或碱土金属硝酸盐代替，将少量聚苯乙烯磺酸盐结晶习性调节剂以微滴喷入一种环境中，在其中冷却使硝酸铵结晶并且在其中对晶粒进行干燥脱除水份，其中液体混合物还含有硫酸铵，该液体混合物中聚苯乙烯磺酸盐的浓度至少为 0.01% (重量)，优选 0.02 - 0.06% (重量)，该液体混合物中硫酸铵的浓度比聚苯乙烯磺酸盐高，至少为 0.04% (重量)，优选 0.06 - 0.15% (重量)。由该方法制造的优选为颗粒状的硝酸铵坯体可以含有低于 0.1% (重量) 的水，并且能够吸收不低于它们重量的 6% (重量) 的燃油，同时保持为可倾倒的粒料。

ISSN 1008-4274

1. 一种制造颗粒状硝酸铵坯体的方法，其中硝酸铵/水的液体混合物含有至少 92 重量%的硝酸铵，任选含有部分替代硝酸铵的碱金属和/或碱土金属硝酸盐，将少量聚苯乙烯磺酸盐结晶习性调节剂以微滴喷入一种环境，在其中冷却使得硝酸铵结晶，并且在其中晶粒进行干燥以脱除水份；其特征在于所述液体混合物还含有硫酸铵，该硫酸铵与聚苯乙烯磺酸盐有组合协效作用，所述液体混合物中聚苯乙烯磺酸盐的浓度至少为 0.01 重量%，液体混合物中硫酸铵的浓度比聚苯乙烯磺酸盐高，至少为 0.04 重量%。
- 5
2. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述方法是造粒方法。
3. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其中所述液体混合物含有至多 97.5 重量%硝酸铵。
4. 如权利要求 3 所述的方法，其中所述液体混合物含有 94 重量%-97 重量%硝酸铵。
- 15
5. 如权利要求 4 所述的方法，其中所述液体混合物含有 95 重量%-97 重量%硝酸铵。
6. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述聚苯乙烯磺酸盐的浓度至少为 0.02 重量%。
7. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述聚苯乙烯磺酸盐的浓度至多为 0.06
- 20 重量%。
8. 如权利要求 7 所述的方法，其中所述聚苯乙烯磺酸盐的浓度至多为 0.05 重量%。
9. 如权利要求 8 所述的方法，其中所述聚苯乙烯磺酸盐的浓度至多为 0.04 重量%。
- 25
10. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述硫酸铵的浓度为 0.06 重量%-0.15 重量%。
11. 如权利要求 10 所述的方法，其中所述硫酸铵的浓度为 0.07 重量%-0.13 重量%。
12. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述聚苯乙烯磺酸盐与硫酸铵的比例为 1:5-1:10。
- 30

13. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述聚苯乙烯磺酸盐是聚乙烯基苯磺酸盐。
14. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述的聚苯乙烯磺酸盐是后磺化的聚苯乙烯，其中相对于聚乙烯基苯磺酸盐的磺化度至少为 50%。
- 5 15. 如权利要求 14 所述的方法，其中所述的聚苯乙烯磺酸盐是后磺化的聚苯乙烯，其中相对于聚乙烯基苯磺酸盐的磺化度至少为 75%。
16. 如权利要求 15 所述的方法，其中所述的聚苯乙烯磺酸盐是后磺化的聚苯乙烯，其中相对于聚乙烯基苯磺酸盐的磺化度高于 90%。
17. 如权利要求 14 所述的方法，其中所述的聚苯乙烯磺酸盐由这样的磺  
10 化方法制成：其中磺酸盐在硫酸介质中形成，而且剩余的硫酸用氨中和，使磺酸盐处于与硫酸铵的混合物中，该混合物用于制造硝酸铵坯体。
18. 如权利要求 17 所述的方法，其中所述的聚苯乙烯通过聚合苯乙烯制成，然后聚苯乙烯进行磺化，而不需先分离。
19. 一种硝酸铵坯体，它由权利要求 1 所述的方法制成。
- 15 20. 如权利要求 19 所述的硝酸铵坯体，它是颗粒状。
21. 如权利要求 19 所述的硝酸铵坯体，它含有低于 0.1 重量%的水，而且能够吸收不低于其重量的 6% 的燃油，同时仍保持为可倾倒的粒料。
22. 一种聚苯乙烯磺酸盐与硫酸铵的协效组合物的用途，它在制造硝酸铵颗粒过程中用作结晶习性调节剂。
- 20 23. 如权利要求 22 所述的用途，其中所述的硝酸铵颗粒是爆炸物级硝酸铵颗粒。

## 硝酸铵坯体及其制造方法

## 5 发明的领域

本发明涉及这样制成的硝酸铵坯体：将硝酸铵和高度浓缩在硝酸铵(以下简称“AN”)中的水的液体混合物喷入 AN 很快结晶而且水由蒸发而排出的环境中。坯体可以是颗粒(即由混合物的自由落体液滴结晶形成的致密圆颗粒)或团粒(即不太致密的 AN 晶粒成分的结合体，形状和尺寸不规则)或小粒(即将混合物喷到滚动的种子材料例如 AN 小颗粒使 AN 结晶层包在种子材料上而长成的通常的圆颗粒)。

本发明尤其涉及用于爆炸物的硝酸铵坯体，但并不限于这种坯体。确切地说，本发明也可以延伸到这种用于肥料的坯体。

## 15 现有技术的说明

AN 颗粒和 AN 凹饼状颗粒(pan-granulation, pan-granulated)坯体的制造技术的描述在专利和其他文献中可找到。有用的文献有 EP-A-0320153(声频振动造粒，制成实质上尺寸单一的颗粒)、美国专利 No. 5354520(深度的造粒方法)和美国专利 No. 5395559(造成凹饼状颗粒，使尺寸单一的小颗粒增大)。

20 用于爆炸物的 AN 颗粒的优选尺寸约为 2-3 毫米，颗粒物的优选尺寸约为 3-4 毫米，而且对于它们来说，1 毫米的种子颗粒是合适的。

要求预定用作爆炸物中氧化物的 AN 颗粒具有足够大的空隙率，使得可吸收 6-12%(重量)的燃油，而仍然是能够倒入或钻入镗孔的自由流动的粒料。该粒料就是所谓的 ANFO。对于与乳液爆炸物混合来说，该颗粒也是十分令人

25 满意的材料。为了获得所述的空隙率，AN/水混合物应当含有高达至多约 97.5%(重量)的 AN，优选 92-97.5%(重量)，更优选 94-96%(重量)的 AN。AN/水混合物中的水含量也影响 AN 颗粒的密度和易碎性。因此，例如，由含有至少 98%(重量)AN 的 AN/水混合物制成的肥料级 AN 颗粒是硬的、致密的、空隙率低。影响环境变化(例如温度循环和湿度)下的易碎性和稳定性的爆炸级 AN

30 颗粒的其他特性是微晶结构和颗粒的残留水份含量。就用作爆炸物中固体氧

化物的其他形式的 AN 坯体例如造成凹饼状的 AN 颗粒来说, 这些特性也是很重要的, 尽管它们不具有在爆炸级 AN 颗粒中所要求的硬度或低的易碎性。已知在 AN/水混合物中要加入结晶习性调节剂, 促使或引发 AN 结晶成优选结构的小晶粒, 所述 AN/水混合物在上述方法中用作种子。作为一个总的原则, 长  
5 宽比较小的较小晶粒是较强固、易碎性较低的 AN 坯体尤其是颗粒的一个特征。美国专利 No. 5597977 描述了使用聚苯乙烯磺酸盐作为用来制造 AN 坯体的 AN/水混合物中的一种成分。

除了残留的水、少量杂质和有意加入的少量加工助剂和产品改良剂以外, 预定用作爆炸物的氧化剂的 AN 坯体将优选由 AN 组成。然而, 由碱-和/或碱  
10 上金属硝酸盐代替爆炸物氧化物中的一些 AN 是已知的, 因此这里所指的 AN 应当解释为任选含有部分被一种或多种这样的其他硝酸盐氧化剂代替的硝酸铵的 AN。因此, 对于实用的目的来说, 所引用的进料混合物中 AN 的比例可以读作总硝酸盐氧化剂的比例。

#### 15 发明的概述

根据本发明, 提供制造颗粒状硝酸铵坯体的方法, 其中硝酸铵/水的液体混合物含有至少 92%(重量)的硝酸铵, 任选含有部分被碱-和/或碱土金属硝酸盐代替的硝酸铵, 将少量聚苯乙烯磺酸盐结晶习性调节剂以微滴喷入一种  
20 环境中, 在其中冷却使硝酸铵结晶并且在其中对晶粒进行干燥脱除水份, 其特征在于该液体混合物还含有硫酸铵, 硫酸铵与聚苯乙烯磺酸盐有组合协效作用。该液体混合物中聚苯乙烯磺酸盐的浓度至少为 0.01%(重量), 该液体混合物中硫酸铵的浓度比聚苯乙烯磺酸盐高, 至少为 0.04%(重量)。

本发明还提供通过造粒、造成凹饼状颗粒或其他制造 AN 颗粒的方式来制备 AN 坯体的方法, 所述 AN 颗粒由 AN 晶粒的聚集体组成, 在该方法中在冷却  
25 下将如上所述的 AN/水的混合物喷出, 使 AN 结晶, 然后在气流尤其是空气流中干燥, 以基本上脱除所有游离水份, 优选干燥产物中的残留水含量至多为 0.1%(重量)。方法类型优选是声频振动造粒条件下的造粒, 以便制成实际上尺寸单一的颗粒, 同时用一个或一系列的两个或多个旋转干燥器在同向或逆向干燥气流例如空气流作用下实施干燥, 该方法优选与前段内容一致。

30 本发明的方法也提供 AN 坯体, 尤其 AN 颗粒, 它们由前两段中任一段所述方法制成。AN 坯体通常含有低于 0.1 重量%的水, 而且能够吸收不低于其重量的 6%的燃油, 同时仍保持为可倾倒的粒料。

本发明也延伸至聚苯乙烯磺酸盐与硫酸铵作为制备硝酸铵颗粒尤其是爆炸物级硝酸铵颗粒中的结晶习性调节剂的协效组合使用。

AN/水的混合物优选含有至多约 97.5%(重量)、更优选 94—97%(重量)、甚至再优选 95—97%(重量)的 AN。然而,如果 AN 坯体要用于肥料制品,AN/水的混合物也可以含有更多的 AN。

聚苯乙烯磺酸盐的优选浓度至少为混合物的 0.02%(重量)。

- 5 该混合物进一步还包括一定数量的硫酸铵,比聚苯乙烯磺酸盐的含量高,其在混合物中的浓度优选约为 0.06—0.15%(重量),例如 0.07—0.13 重量%,更优选为 0.08—0.13%(重量)。

假设铵离子在混合物中占优势,而且由常规操作加入氨将 pH 值调节到 5.5 左右,那么可以考虑聚苯乙烯磺酸盐以其铵盐形式存在。聚苯乙烯磺酸盐以一定范围的分子形式存在,不仅仅因为作为聚合物,有由聚合过程和任何分级方法所形成的一定范围的链长,而且因为聚合物链的磺化度可以变化很大。因此,在可能存在的分子谱的一端是聚(乙烯基苯磺酸盐),自此特征最明显的分子种类向下,是一定范围的磺化聚苯乙烯。它们应当优选被磺化至这样的程度:相对于聚(乙烯基苯磺酸盐)至少为 50%,更优选至少为 75%,最好至少 90%。我们已经由数均分子量范围为 40,000—200,000 的聚苯乙烯制成了磺化度高于 90%的磺化聚苯乙烯,它们全都是有效的添加剂。分子量较高的材料较粘,这会使制备和加工较困难。通过苯乙烯聚合然后立刻磺化,没有任何中间分离或纯化阶段,已经制成了分子量低的材料。这些材料的分子量中间值约在 10000—20000,再次发现是有效的。确实,磺化之后,可以用氨中和反应产物,那么产物是可以用于本发明方法中制成硝酸铵坯体的磺化聚合物与硫酸铵的混合物。聚合物与硫酸铵的一般重量比可以约为 1:5—1:10,该范围也很适合于通过分别混合获得的成分而制成的混合物。

在本发明的一个实施方式中,聚苯乙烯磺酸盐由磺化方法制成,其中磺酸盐在硫酸介质中形成,而且剩余的硫酸用氨中和,使磺酸盐处于与硫酸铵的混合物中,该混合物用于制造硝酸铵坯体。聚苯乙烯磺酸盐一般通过聚合苯乙烯制成,然后聚苯乙烯进行磺化,而不需先分离。

能够使用磺化聚苯乙烯与硫酸铵(由氨水中和产生)的粗混合物从经济方面来说是重要的,因为聚苯乙烯磺酸盐不是容易获得的商品,而且就可以获得的程度而言,也期望它们是根据十分不同的最终应用而制成的特定材料。

30 单独使用少量聚苯乙烯磺酸盐作为结晶习性调节剂(以约 AN/水混合物中的 0.06%(重量)的浓度喂入喷头)所观察到效果是,它可制成比在相似的热/湿度梯度状态下单独使用硫酸铵或其他已知结晶习性调节剂所获得的固定水含量较低的 AN 坯体。因此,尽管一般会观察到使用其他结晶习性调节剂制成的

颗粒产物的残留水含量在最好的情况下为 0.1%(重量), 但是使用聚苯乙烯磺酸盐可使 AN 颗粒的水含量低至 0.05%(重量)、甚至 0.03%(重量)。我们相信, 该效应的原因是聚合物磺酸盐既促使游离水容易传递到暴露的 AN 颗粒表面, 以使干燥阶段的脱水更快, 又可用来“弹出”被硝酸铵较粘滞地固持的部分

5 内含水, 因此使它自由地传递并蒸发。当我们试验仍旧与大量硫酸铵(由氨中和废酸形成)混合着的实验室合成的磺化聚苯乙烯的粗料时, 我们意外地观察到, 首先, 即使硫酸铵为结晶习性调节剂, 对磺酸盐的性能也没有干扰。但经验的说法与此相反。接着, 我们研究了在含有 94—96% AN 液体的 AN 颗粒中使用降低比例的粗混合物的效果。我们吃惊地发现, 磺酸盐浓度低至液体

10 的 0.02%(重量)时, 在中试操作中(以 60 公斤/小时 AN 液体)是可接受的, 而且在较大生产规模的造粒加料速率(10te/小时以上)下, 即使 0.01%(重量)也是可行的。在如此低浓度下单独使用磺酸盐不会有效。单独使用硫酸铵也不会给出所观察到的结果。显然, 存在协同作用。使用以相似重量比即 1:5—1:10 的磺酸盐:硫酸盐制成的磺酸盐与硫酸盐配的混合物, 可获得同样的结果。由

15 此我们发现了在所述的制备 AN 坯体的方法中, 根据水份脱除速率、最终水含量(当要求时)、颗粒完整性和吸油性, 在 AN 液体进料中单独使用有效量的聚苯乙烯磺酸盐而显现的优点, 能够通过聚苯乙烯磺酸盐与硫酸铵的协效组合使用而获得, 其中所用的磺酸盐在 AN 液体进料中的浓度为 0.01—约 0.06%(重量), 硫酸铵的浓度为 0.04—约 0.15%(重量)。这些指定浓度范围的任选上限

20 值仅仅反映经济的优先选择。磺酸盐的浓度高于 0.06%时, 就不会获得协效作用的优点, 但能够使用含有大量硫酸铵的粗中和的磺酸盐批料的优点仍然是真实的。同样地, 利用协效效应时, 上述硫酸铵在 AN 液体中的用量在 0.15%(重量)以上时, 虽然在技术上是可接受的, 但很浪费。我们的经验是优化的聚苯乙烯磺化方法不会导致废酸(硫酸)的相对量, 这使得氨中和之后, 在产物混

25 合物中存在总体过量的硫酸铵。这就是使预选择的聚苯乙烯进行磺化, 还是使苯乙烯首先聚合然后以连续工艺磺化而不分离聚苯乙烯的例子。

鉴定了制成的 AN 坯体内的残留水含量。在我们的经验中, 当 AN 坯体是颗粒时, 它尤其重要。硝酸铵晶体在不同的温度段在不同晶体结构中都具有热力学稳定性。在 32℃附近发生自所谓的IV相到III相的转变。水份的存在似

30 乎促进该转变, 这使得对于爆炸物制造者所熟悉的通常的 AN 颗粒来说, 连续昼热/夜冷的储藏, 经常会导致颗粒破裂、易碎性增高并随后形成粉末(AN 粉

末)。制品的加工、储藏、运输和爆炸性能都会受到不利的影  
响。颗粒内残留水含量低时，即低于 0.1%(重量)时，对于该成问题的转变会具有显著的动力学阻碍。通过使用聚苯乙烯磺酸盐作为结晶习性调节剂而获得的起初颗粒硬度，看来不能单独地不构成在重复热循环下具有所观察到的稳定性的充分原因。

用于制备 AN 坯体的低级聚苯乙烯磺酸盐的附带的和工业上的重要优点是，当该坯体用来制备用于制造乳液爆炸物的 AN 液体时，乳液稳定性受聚合物磺酸盐(一种表面活性剂)与液化剂的干扰的不利影响的机会较少。

## 10 优选和任选实施方式的详细说明

### 聚苯乙烯磺酸盐的合成方法

具有所要求分子量的聚苯乙烯在 98—120℃温度下以细粉末分散于含有硫酸银催化剂的浓度为 98%的硫酸中。聚苯乙烯粉末在剧烈搅拌下加入，以确保溶解。反应在该加入过程中进行，然后，接着进行充分长的时间以获得所要求的或最大的磺化度。反应产物用氨进行中和。

或者，苯乙烯首先由低温(15—20℃)阳离子聚合在浓度为 96%(90 重量份数)的硫酸与用磷酸酐强化的磷酸(10 重量份数)的混合物进行聚合。还包含少量的表面活性剂(二磷酸二丙二醇酯)。充分进行聚合之后，将温度升高，进行如上所述的磺化。反应器内的产物用氨中和。

20 只是出于说明的目的，下面给出了根据本发明进行的实施例，不应当认为它们限制本发明的范围。

### 实施例 1

25 制备三个等重量的含有 90%(重量)AN 的硝酸铵/水的混合物样品。向一个样品(样品 1)中加入一定数量的聚(乙烯基苯磺酸钠)。它在液体中的浓度为 0.06%(重量)。向另一个样品(样品 2)中，加入 1 份(重量)同样的磺酸盐和 4 份(重量)硫酸铵的混合物。磺酸盐在液体中的浓度为 0.02%(重量)。第三个样品(样品 3)就这样使用，没有任何添加剂。

30 将样品在 130℃下放入重量相等的培养皿，并使之在 21℃的室温下冷却。定期对培养皿称重，测量减少的水份。下表 1 显示了水份的减少百分率随时间的变化。

表 1

时间	样品 1 的减少率 (%)	样品 2 的减少率 (%)	样品 3 的减少率 (%)
1 小时 25 分钟	3	10	1.5
3 小时 25 分钟	11	20	1.5
4 小时 25 分钟	21	31	1.5
5 小时 25 分钟	32	32	1.5
7 小时	50	34	1.5
24 小时	68	60	20
28 小时	69	61	24
48 小时	73	70	40

该实施例定性地说明干燥速率在添加剂作用下提高了，而且说明：如果存在硫酸铵，那么聚苯乙烯磺酸盐的浓度就可以大大降低，而不使干燥速率受损失。

### 实施例 2

使用半工业性实验规模的造粒车间来制备 AN 颗粒样品。该车间是造粒生产车间的规模缩小的型式。造粒圆柱的内部尺寸为 0.6 米×9 米，环境空气从其中通过。在圆柱的底部，已固化的颗粒被引到第一和第二旋转鼓干燥器，通过流动的同向或逆向气流(0.7 米/秒)脱除水份。第一干燥器内的温度是 50—70℃，第二干燥器内的温度为 50℃。鼓以 8 转/分钟的速率旋转，并沿其长度提供几个取样点，使脱除水份的速率和程度能够受到控制。造粒头以选定声频横向振动，造出的颗粒实际上是直径约为 1.7 毫米的单一尺寸。AN 液体进料是 94% 的 AN 浓度或 96% 的 AN 浓度。AN 液体中包含聚苯乙烯磺酸盐和/或硫酸铵。

AN 液体的进速率是 60 千克/小时，干燥时间通常是 30—60 分钟。

表 2 显示了一系列操作的结果。“喂入料中添加剂的重量百分率”给出了喂入料中聚苯乙烯磺酸盐和/或硫酸铵的比例，其中硫酸铵的比例通过减去“聚苯乙烯磺酸盐的重量百分率”来确定。

表 2

操作过程	1	2	3	4	5
进料中的 AN%	96	96	96	96	96
干燥器温度	50/50	70/50	50/50	50/50	50/50
空气流	同向	同向	同向	同向	同向
进料中的添加剂%(重量)	0.06	0.06	0.02	0.15	0.07
聚苯乙烯磺酸盐%(重量)	0.06	0.06	0.02	0.02	0.01
产物	1	2	3	4	5
堆积密度(克/厘米 <sup>3</sup> )	0.68	0.68	--	0.64	--
水份%(重量)	0.07	0.06	0.5	0.03	0.5
相对易碎性	5.9	7.8	-	8.9	-
吸油率(重量%)	10	10.1	-	9.2	-

表 2(续)

操作过程	6	7	8	9	10	11
AN%	96	96	96	96	94	94
干燥器温度	50/50	50/50	50/50	50/50	70/50	70/50
空气流	同向	同向	同向	同向	逆向	逆向
进料中的添加剂%(重量)	0.15	0.1	0.13	0.36	0	0.56
聚苯乙烯磺酸盐%(重量)	0.025	0.016	0	0	0	0.06
产物	6	7	8	9	10	11
堆积密度(克/厘米 <sup>3</sup> )	0.6	0.65	-	0.65	0.66	0.56
水份%(重量)	0.07	0.04	1.05	0.12	0.12	0.07
相对易碎性	6.9	6.5	-	5	45	16.1
吸油率(重量%)	10.6	7.2	-	7.4	8.4	15.2

在该表中, 在 1-3 操作中, 聚乙烯基苯磺酸盐是中等平均分子量; 在 4-5-7 操作中, 聚苯乙烯磺酸盐是中等分子量聚苯乙烯由上述方法进行磺化, 接着用氨中和的产物; 在 11 操作中, 聚苯乙烯磺酸盐是操作 1 的材料混合有试剂级硫酸铵。

相对易碎性数据表示颗粒产物经过特殊的磨损筛分方案之后的细小产物

的度量，它是所显示的重要数值的趋势。

#### 对实验性操作的评价

操作 1 和 2 显示了单独使用聚苯乙烯磺酸盐所获得的结果，其中聚苯乙烯磺酸盐在 AN 液体中的浓度为 0.06%，操作 3 说明将聚苯乙烯磺酸盐的用量减少至 0.02%(重量)，会给出差的结果，产物是湿的。

与操作 3 相比，操作 4 说明了在 AN 液体中共存有 0.13%(重量)硫酸铵的益处。操作 8 说明了以不足以产生效果的用量单独使用硫酸铵。

操作 5 说明，在该操作规模下，两种低浓度的添加剂不能产生效果。然而，如操作 6 和 7 所示，提高硫酸铵浓度可恢复产物质量。操作 9 说明了单独的高浓度硫酸铵的效果。操作 10 和 11 说明了使用含水更多的 AN 液体喂入料的结果。在操作 10 中，没有添加剂，在操作 11 中，添加剂是富含硫酸铵的混合物，而且颗粒产物显示出良好的吸油性和低密度材料的良好易碎性。

AN 液体喂入速率为或高于 10te/小时的的生产规模的实验证实了半工业性实验规模操作的趋向，但很重要地说明了添加剂量低于半工业性实验规模中所示的有效量是任选的，如果不是优选的操作状态的话。因此，生产规模的结果指示了聚苯乙烯磺酸盐在 AN 液体喂入料中的浓度下限值 0.01%(重量)和硫酸铵的下限值 0.04%(重量)，但优选浓度至少为 0.06%(重量)，更优选高达 0.15%或更高。我们认为在用上述方法制备 AN 坯体行业中的普通技术人员，能够毫不困难地或不需深入的实验，就可建立对他们操作和产物规格合适的混合添加剂含量。

在这里揭示的或在本发明说明书和/或权利要求中所涉及或指明的步骤、特征、组合物和混合物，单独的、组合的和所述步骤或特征的任意两个或多个的任何和全部组合都属于本发明的范围。