

(19)



(10) **LT 5121 B**

(12) **PATENTO APRAŠYMAS**

(11) Patent numeris: **5121**

(51) Int. Cl.⁷: **C05C 13/00**

(21) Paraiškos numeris: **2003 053**

(22) Paraiškos padavimo data: **2003 06 03**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **2003 12 29**

(45) Patent paskelbimo data: **2004 03 25**

(62) Paraiškos, iš kurios dokumentas išskirtas, numeris: —

(86) Tarptautinės paraiškos numeris: **PCT/US01/46008**

(86) Tarptautinės paraiškos padavimo data: **2001 11 14**

(85) Nacionalinio PCT lygio procedūros pradžios data: **2003 06 03**

(30) Prioritetas: **60/248,977, 2000 11 15, US**
09/970,466, 2001 10 04, US

(72) Išradėjas:

Ronald Earl HIGHSMITH, US
Steven Thomas CORREALE, US
James Alphonse KWEEDER, US

(73) Patent savininkas:

HONEYWELL INTERNATIONAL INC, 101 Columbia Avenue, P. O. Box 2245,
Morristown, NJ 07960, US

(74) Patentinis patikėtinis:

Rita LAURINAVIČIŪTĖ, UAB „Metida”, Gedimino pr. 45-6, LT-2600 Vilnius, LT

(54) Pavadinimas:

Amonio sulfatas nitratas

(57) Referatas:

Išradime pateikiamos amonio sulfato nitrato mišrios medžiagos, tinkančios trąšoms ir turinčios norimą kiekį nitrato jonų, didesnį stabilumą detonacijos atžvilgiu, didesnį tankį, didesnį atsparumą drėgmei, ir jų gavimo būdas. Šiose amonio sulfato nitrato mišriose medžiagose pagrindiniais komponentais yra amonio sulfatas ir $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2(\text{NH}_4\text{NO}_3)$ dviguboji druska, o labiau pavojingos $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 3(\text{NH}_4\text{NO}_3)$ dvigubosios druskos ir amonio nitrato yra mažiau nei 5 masės %. Šio išradimo mišrios medžiagos yra gaunamos reaguojant amonio sulfatui su amonio nitratu, kurių molių santykis yra nuo 0,9:1 iki 1,1:1, esant nedideliame kiekiui vandens siaurame temperatūrų intervale ir po to atšaldant iki sukietėjimo pakankamai dideliu greičiu, kad būtų galima išvengti makroskopinės reakcijos produktų segregacijos.

Išradimo kilmė

1. Išradimo sritis

Šis išradimas yra susijęs su amonio sulfato nitrato mišriomis medžiagomis, tinkančiomis naudoti trąšoms ir turinčiomis norimą nitrato jonų kiekį, didesnę stabilumą detonacijos atžvilgiu, didesnę tankį, didesnę atsparumą drėgmei, ir jų pagaminimo būdu.

2. Giminingų darbų aprašymas

Amonio sulfatas nitratas (ASN) – viena iš pirmųjų sintetinių trąšų – buvo pastoviai naudojama beveik 100 metų, pateikianti svarbiausias pirmines ir antrines maitinamąsias medžiagas – azotą ir sierą. Azotą dalinai pageidautina pateikti per nitrato joną, kadangi dauguma augalų jį lengvai sugeria ir jis skatina ankstyvąjį augimą. Istoriskai terminas “amonio sulfatas nitratas” nereiškia konkretaus cheminio junginio su fiksuotais elementų santykiais. Atvirkščiai, jis buvo naudojamas įvairiems amonio nitrato ir amonio sulfato mišiniams aprašyti. Amerikos Augalų Maisto Atstovų Asociacija (AAPFCO), kuriai priklauso trąšų kontrolės ir apibūdinimo vaidmuo, pabandė įvesti tvarką į šią nomenklatūrą. AAPFCO apibūdino ASN kaip dvigubą ekvimolinių amonio sulfato ir amonio nitrato kiekių druską, turinčią ne mažiau nei 26 % azoto. Amonio sulfato ir amonio nitrato lygių molinių kiekių mišinys turi 26,4 % azoto.

Nežiūrint į AAPFCO apibrėžimą, pavadinimas “amonio sulfatas nitratas” buvo naudojamas daugeliui amonio sulfato ir amonio nitrato derinių pažymėti. Žr., pavyzdžiui, R.S. Meline, *J. Agric. Food Chem.*, **16(2)**, 235-240 (1968), kur vienas produktas turi 30 % azoto. JAV patente 2795495 aprašomas amonio sulfatas nitratas, turintis amonio sulfato/amonio nitrato molių santykį 1:2, o ne 1:1. Didžiosios Britanijos patente Nr. 798690 teigiama, kad amonio sulfato dalis nėra kritinė ir jis gali būti naudojamas bet kokių santykiu, reikalingu norimam azoto kiekiui pasiekti. Tokios terminologijos

naudojimas įvedė painiavą tarp grynų dvigubųjų druskų ir mišinių. Be to literatūroje kartais yra sukeičiama žodžių "sulfatas" ir "nitratas" tvarka.

Dviguboji druska yra atskiras junginys. AAPFCO apibrėžimas suprantamas kaip junginio, susidedančio iš vieno molio amonio sulfato ir vieno molio amonio nitrato, buvimas. Keletas autorių aprašė tokį junginį, tačiau 1:1 dviguboji druska nebuvo išskirta ir nebuvo tiksliai įrodyta, kad ji egzistuoja. Nikonova et al., *Zhurnal Prikladnoi Khimii*, 15(6), 437-446 (1942) kritikuoja ir taiso ankstesnių autorių darbus.

Paprastas amonio sulfato ir amonio nitrato sumaišymas neduoda nei reakcijos nei galimybės ją realizuoti. Kad būtų galima iki galo įvykdyti cheminę reakciją tarp šių pradinių druskų, turi būti tinkamos sąlygos, įskaitant laiką. Tačiau net ir idealiomis sąlygomis vienodų amonio nitrato ir amonio sulfato molinių kiekių reakcija neduoda ekvimolinio junginio. Priešingai, reakcijos produktai yra kitų santykių dvigubosios druskos, susimaišę su nesureagavusiu amonio sulfatu ir/arba amonio nitratu.

Buvo išskirtos ir patvirtintos dvigubosios druskos, susidedančios iš $\text{NH}_4\text{SO}_4 \cdot 2(\text{NH}_4\text{NO}_3)$ ir $\text{NH}_4\text{SO}_4 \cdot 3(\text{NH}_4\text{NO}_3)$ (čia ir toliau atitinkamai 1:2 ir 1:3 dviguboji druska). 1:3 produktas buvo išskirtas iš vandeninio tirpalo ir aprašytas jau 1909 m. (Reicher et al., *Chemisch Weekbld.*, 3(Jan.), 51-56 (1909). Scheinmakers et al. 1910 m. toje pačioje publikacijoje (Volume 6, 1910, p.51-56) aprašo 1:2 bei 1:3 dvigubųjų druskų išskyrimą iš vandeninių tirpalų. 1:2 ir 1:3 dvigubųjų druskų egzistavimą tarp kitų autorių patvirtino ir Nikonova (*loc. cit.*); Itoh, *Kogyo Kagaku Zasshi*, 63(11), 1913-1916 (1960); Emons et al., *Wissenschaftliche Zeitschrift Techn. Hochsch. Chem. Leuna-Merseburg*, 14(3), 295-299 (1972) ir Smith et al., *J. Agr. Food Chem.*, 10, 77-78 (1962).

Publikuotuose amonio sulfato nitrato gamybos būduose aprašomas vienaarūšių trąšų granulių gavimas. Dauguma produktų paprasčiausiai yra amonio sulfato ir amonio nitrato mišiniai, o ne būdingos kristalinės struktūros, nes aprašyta cheminė sudėtis neatspindi kokio nors būdingo junginio. Išimtis yra JAV patentas 2762699, kuriame aprašomas 1:2 dvigubosios druskos pagaminimo būdas.

Buvo publikuoti kristalizacijos ir įvairaus granuliavimo tipo gamybos būdai. GB 798690 aprašomas kristalizacijos iš amonio sulfato ir amonio nitrato vandeninio tirpalo būdas. Granuliavimo būduose paprastai naudojamos temperatūros, žemesnės už amonio nitrato lydymosi temperatūrą (170 °C), kurios užtikrina nepilnai sureagavusio produkto įvedimą. Granuliavimo būdų pavyzdžiai yra aprašyti JAV patente Nr. 3635691, GB 893389, DE 1039498, GB 1259778 ir anksčiau minėtame R.S. Meline et al. straipsnyje žurnale. Kitame granuliavimo būde naudojamos temperatūros yra virš amonio nitrato lydymosi temperatūros (170 °C). Jo pavyzdžiai yra aprašyti Lenkijos patente Nr. PL86766 ir *Przem. Chem.*, 55(12), 611-614 (1976). Nitrato lydymuisi palengvinti pridedamas nedidelis kiekis vandens. Švedijos patente 70119 aprašomas būdas, kuriame naudojama iki 10 % vandens, o įkrova susideda iš amonio sulfato ir amonio nitrato 0,6:1 molių santykiu ir po sulydymo tuoj pat granuliuojama.

Buvo aprašyta keletas detalių apie šiais būdais gaunamų produktų sudėtį. Dauguma iš jų, jei ne visi, yra mišiniai, susidedantys iš dvigubųjų druskų, amonio sulfato ir amonio nitrato.

Iš daugelio literatūros šaltinių paaiškėja, kad šiais būdais gaunami produktai yra lengvai sutrupinami, sugeria drėgmę ir sulimpa į gabalus. Pavyzdžiui, Prancūzijos patente Nr. 1368035 pažymima, kad susiduriama su problemomis laikant amonio sulfato nitrato trąšas. Belgijos patente Nr. 388046 išvardijama keletas būdų, kuriuose šioms problemoms sumažinti naudojami priedai. Polinkis sulipti, kai sugerama drėgmė, buvo mažinamas pridedant amfoterinių metalų oksidų. JAV patente Nr. 2795495 aprašomas būdas amonio sulfato nitrato stabilumui pagerinti pridedant geležies druskų, po to palaikant amoniako atmosferoje. GB 1259778 aprašoma kompozicija, į kurią įeina aliuminio hidroksidas arba aliuminio druska apsaugančioms nuo sulipimo savybėms pagerinti. GB 372388 stabilumas pagerinamas pridedant karbamido ir magnio druskų.

J. Turlej, *Prz. Chem.*, 55(12), 611-614 (1976) aprašo pastangas, kurias taikė įvairūs gamintojai amonio sulfato nitrato stabilumui nuo sulipimo padidinti. Konstatuojama, kad BASF, kuris dabartiniu metu yra didžiausias gamintojas, prideda aliuminio, magnio ir/arba kalcio junginių. Ruhrchemie prideda geležies(II) sulfato; Victor-Chemische prideda geležies(II) sulfato;

Uhde Hebernia prideda geležies(II) sulfato ir fanolito (mineralo). SBA (Belgija) prideda kai kurių kitų medžiagų. Paties Turlej darbas, aprašytas tame pačiame žurnale, parodė, kad dolomito, aliuminio ir/arba magnio junginių pridėjimas padidina stabilumą ir leidžia išvengti sulipimo.

Kai kuriuose literatūros šaltiniuose rašoma, kad amonio sulfatas nitratas visada turi nesureagavusių pradinių medžiagų. I.G. Farbenindustries DE 555581 ir DE 555902 aprašo, kad visada yra laisvo amonio nitrato. Srinivass et al., *Technology*, 6(1), 21-23 (1969) praneša, kad produkte visada yra laisvo amonio nitrato. Yra žinoma, kad amonio nitratas yra labai higroskopiškas ir panašu, kad jis duoda įnašą į sulipimo ir dalelių netvirtumo problemas.

Amonio nitratas, sumaišytas su organinėmis medžiagomis, tokiomis kaip degalai, yra svarbi pramoninė sprogstamoji medžiaga. Ji taip pat yra susijusi su teroristų išpuoliais, tokiais kaip Niujorko Pasaulio Prekybos Centro ir Oklahoma Siti sprogdinimai. Pageidautina padaryti amonio nitrata mažiau jautrų detonacijai. Vienas iš tokių būdų yra amonio nitrato praskiedimas palyginus inertine medžiaga. JAV patente 3366468, 1968 teigiama, kad 5-10 % priedų, tokių kaip amonio fosfatai arba amonio sulfatas gali desensibilizuoti ir padaryti amonio nitrata atsparų liepsnai ir detonacijai. Be to, grynos amonio sulfato-amonio nitrato dvigubosios druskos taip pat turėtų būti laikomos kaip potencialiai sprogstamos medžiagos, nes deguonies santykis su azotu yra palankus oksidacijos reakcijoms.

Naoum et al., *Zeit. fur das Gesamte Sceiss. und Sprengstoff*, 19, 35-38 (1924) aprašo amonio nitrato ir amonio nitrato mišinių su amonio sulfatu sprogimo (reakcijos) šilumą kaip sudėties funkciją. Amonio nitrato mišinių, turinčių 64,5 masės % ir 54,8 masės % amonio nitrato, atitinkančių 1:3 ir 1:2 dvigubąsias druskas, slaptosios energijos sudaro atitinkamai 81 % ir 76 % gryno amonio nitrato sprogimo energijos. Duomenys, gauti nepriklausomos tyrimo laboratorijos Honeywell International, rodo, kad 1:3 dviguboji druska skildama išskiria daugiau energijos nei 1:2 druska. Be to, Naoun et al. pažymi, kad visiškai homogeninis mišinys, turintis mažiau nei 40 masės % amonio nitrato, tikriausiai nebebus sprogstamas. Esant 1:1 amonio sulfato/amonio nitrato molių santykiui (37,7 masės % amonio nitrato), slaptoji sprogimo energija yra nulis. Naoum et al., WO 9961395 A1 taip pat parodė, kad kuo

glaudesnis amonio nitrato ir amonio sulfato mišinys, tuo sunkiau jis detonuoja. Be to, amonio nitrato ir didelių amonio sulfato granulių mišinys, jeigu jau pasiekama detonacija, gali duoti didesnę dujų išsiplėtimą nei vienas amonio nitratas. Todėl labiausiai pageidaujamas yra glaudus amonio nitrato mišinys su amonio sulfatu, susidedantis iš labai smulkių dalelių. Dvigubosios druskos duoda molekulinio lygio glaudumą ir kelių angstromų skalės dispersiją. Sąlygos, reikalingos amonio sulfatui sureaguoti su amonio nitratu, yra išlaikymas pakankamą laiką, kad amonio nitratas pilnai sureaguotų susidarant dvigubosioms druskoms. Tokia reakcija, jeigu vykdoma esant pakankamam amonio sulfato moliniam pertekliui, duoda visišką arba beveik visišką virsmą į saugesnę 1:2 dvigubąją druską.

Amonio sulfato nitrato medžiagas dabar gamina ir parduoda BASF ir Fertiberia. BASF medžiagos Rentgeno spindulių difrakcijos analizė rodo, kad ji susideda iš vidutiniškai 27 masės % amonio sulfato, 1 masės % 1:2 dvigubosios druskos ir 72 masės % 1:3 dvigubosios druskos. Fertiberia medžiaga yra 29 masės % amonio sulfato, 35 masės % 1:2 dvigubosios druskos ir 36 masės % 1:3 dvigubosios druskos. Pasirodė, kad šie produktai gaminami granuliavimo būdu. Granulės yra nehomogeninės paviršiuje ir šerdyje.

Amonio sulfato nitrato kompozicijų maitinamoji vertė ir saugumas yra konkuruojančios savybės. Maitinamoji vertė didėja didėjant nitrato kiekiui, bet taip pat didėja ir jautrumas detonacijai bei drėgmei. Dėl didelio detonacijos keliamo pavojaus labai svarbu užtikrinti pusiausvyrą tarp šių savybių, kad būtų užtikrintas saugumas. Iš šių svarstymų seka, kad yra reikalingas amonio sulfato nitrato produktas, turintis maksimalų nitrato kiekį, o tuo pačiu ir nepavojingas savybes.

IŠRADIMO SANTRAUKA

Šiame išradime yra pateikiama nesprogstanti amonio sulfato nitrato mišri medžiaga, pagal Rentgeno spindulių difrakcijos analizę turinti nuo maždaug 14 masės % iki maždaug 35 masės % amonio sulfato ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), nuo maždaug 60 masės % iki maždaug 85 masės % $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2(\text{NH}_4\text{NO}_3)$

dvigubosios druskos ir nuo 0 iki maždaug 5 masės % bendro $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 3(\text{NH}_4\text{NO}_3)$ dvigubosios druskos ir amonio nitrato (NH_4NO_3) kiekio. Šios mišrios medžiagos yra tinkamos trąšoms, turi sumažintą jautrumą drėgmei ir yra laikomos nepavojingomis medžiagomis pagal 2000 m. spalio 1 d. Code of Federal Regulations, "Transportation", Part 172, "Hazardous Materials Table", 2000 m. spalio 1 d. 49 punktą, ir nėra įtrauktos kaip oksidatoriai į United Nations Recommendations on the Transport of Dangerous Goods, Manual of Tests and Criteria, 1995", "Section 34, Classification Procedures, Test Methods and Criteria relating to Oxidizing Substances of Division 5.1".

Išradime taip pat yra pateikiamas amonio sulfato nitrato mišrių medžiagų gavimo būdas, apimantis tokias stadijas: (a) medžiagų, susidedančių iš amonio sulfato dalelių, amonio nitrato ir vandens įkrovimą į lydymo įrenginį, kur amonio sulfato ir amonio nitrato molekulių santykis yra nuo maždaug 0,9:1 iki maždaug 1,1:1, o vandens yra nuo daugiau nei 2 masės % iki maždaug 10 masės %, skaičiuojant pagal įkrautų medžiagų masę; (b) amonio nitrato sulydymą ir bent dalies amonio sulfato dalelių ištirpinimą nuo maždaug 180 °C iki maždaug 210 °C temperatūroje; (c) įkrautų medžiagų sąveiką nuo maždaug 180 °C iki maždaug 210 °C temperatūroje; ir (d) produkto sukietinimą esant šaldymo greičiui bent jau maždaug 100 °C/min.

Išradimas taip pat apima amonio sulfato nitrato mišrią medžiagą, pagamintą būdu, apimančiu tokias stadijas: (a) medžiagų, susidedančių iš amonio sulfato dalelių, amonio nitrato ir vandens įkrovimą į lydymo įrenginį, kur amonio sulfato ir amonio nitrato molekulių santykis yra nuo maždaug 0,9:1 iki maždaug 1,1:1, o vandens yra nuo daugiau nei 2 masės % iki maždaug 10 masės % skaičiuojant pagal įkrautų medžiagų masę; (b) amonio nitrato sulydymą ir bent dalies amonio sulfato dalelių ištirpinimą nuo maždaug 180 °C iki maždaug 210 °C temperatūroje; (c) įkrautų medžiagų sąveiką nuo maždaug 180 °C iki maždaug 210 °C temperatūroje; ir (d) produkto sukietinimą esant šaldymo greičiui bent jau maždaug 100 °C/min.

TRUMPAS BRĖŽINIŲ APRAŠYMAS

Pridedamuose brėžiniuose:

Fig.1-3 rodo amonio sulfato nitrato mišrios medžiagos, turinčios pagal Rentgeno spindulių difrakcijos analizę 7,6 masės % amonio sulfato, 42,4 masės % $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2(\text{NH}_4\text{NO}_3)$, 45,7 masės % $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 3(\text{NH}_4\text{NO}_3)$ ir 4,3 masės % amonio nitrato, $\text{Cu K}\alpha_1$ Rentgeno spindulių difrakcijos skeistines.

Fig.1 rodo minėtos amonio sulfato nitrato mišrios medžiagos Rentgeno spindulių difrakcijos skeistinę $18,2-21^\circ 2\theta$ kampų intervale.

Fig.2 rodo minėtos amonio sulfato nitrato mišrios medžiagos $\text{Cu K}\alpha_1$ Rentgeno spindulių difrakcijos skeistinę $30,4-31,8^\circ 2\theta$ kampų intervale.

Fig.3 rodo minėtos amonio sulfato nitrato mišrios medžiagos $\text{Cu K}\alpha_1$ Rentgeno spindulių difrakcijos skeistinę $31,8-33,8^\circ 2\theta$ kampų intervale.

Fig.4 yra grafikas, rodantis ryšį tarp vandens kiekio įkrovoje ir 1:2 dvigubosios druskos procentinio kiekio produkte.

Fig.5 yra grafikas, rodantis ryšį tarp vandens kiekio įkrovoje ir 1:3 dvigubosios druskos procentinio kiekio produkte.

Fig.6 yra grafikas, rodantis ryšį tarp vandens kiekio įkrovoje ir amonio nitrato procentinio kiekio produkte.

Fig.7 yra grafikas, rodantis ryšį tarp susidariusio vandens kiekio produkte ir 1:2 dvigubosios druskos procentinio kiekio produkte.

SMULKUS IŠRADIMO APRAŠYMAS

Šiame išradime yra pateikiama amonio sulfato nitrato mišri medžiaga, pagal Rentgeno spindulių difrakcijos analizę turinti nuo maždaug 14 masės % iki maždaug 35 masės % amonio sulfato $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, nuo maždaug 60 masės % iki maždaug 85 masės % $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2(\text{NH}_4\text{NO}_3)$ dvigubosios druskos ir nuo 0 iki maždaug 5 masės % bendro $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 3(\text{NH}_4\text{NO}_3)$ dvigubosios druskos ir amonio nitrato (NH_4NO_3) kiekio. Geriau, kad amonio sulfato nitrato mišri medžiaga, pagal Rentgeno spindulių difrakcijos analizę būtų pagrindinai susidedanti iš nuo maždaug 14 masės % iki maždaug 35 masės % amonio sulfato $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, nuo maždaug 60 masės % iki maždaug

85 masės % $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2(\text{NH}_4\text{NO}_3)$ dvigubosios druskos ir nuo 0 iki maždaug 5 masės % bendro $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 3(\text{NH}_4\text{NO}_3)$ dvigubosios druskos ir amonio nitrato (NH_4NO_3) kiekio.

Geriau, kad $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 3(\text{NH}_4\text{NO}_3)$ dvigubosios druskos ir amonio nitrato (NH_4NO_3) bendras kiekis šio išradimo amonio sulfato nitrato mišrioje medžiagoje būtų nuo 0 iki maždaug 3 masės %. Dar geriau, kad amonio nitrato (NH_4NO_3) būtų maždaug 0-1 masės %.

Čia naudojamas terminas "dviguboji druska" reiškia cheminį junginį, sudarytą iš dviejų junginių-pirmtakų jonų, kurio kristalinė struktūra yra skirtinga nuo šių junginių-pirmtakų. Junginių-pirmtakų molių santykis dvigubojoje druskoje yra mažų sveikųjų skaičių santykis, pvz., 1:2, ir nėra nenutrūkstamai kintamas dydis kaip kieto tirpalo atveju.

Šio išradimo mišrus produktas susideda iš mažų amonio sulfato kristalų, įterptų į kitų sudėtinių dalių matricą. Reikia skirti šio išradimo mišrią medžiagą nuo laisvų dalelių mišinio. Amonio sulfato kristalų pagrindinė masė yra maždaug tokio paties dydžio kaip ir pradinės amonio sulfato dalelės, bet kietėjant maždaug 5 masės % nusėda kaip mažesnio nei 2 mikrometrai dydžio kristalai. Matricoje amonio sulfato kristalai yra disperguoti vienodai. Amonio sulfato kristalų maži matmenys ir vienodas pasiskirstymas 1:2 dvigubojoje druskoje žymiai padidina produkto stabilumą detonacijos atžvilgiu.

Mažiau nei maždaug 5 masės % produkto sudaro pavojų keliantis amonio nitratas arba 1:3 dvigubosios druskos forma. Šio išradimo mišrios medžiagos yra tinkamos trąšoms, turi sumažintą jautrumą drėgmei ir yra laikomos nepavojingomis medžiagomis pagal 2000 m. spalio 1 d. Code of Federal Regulations, "Transportation", Part 172, "Hazardous Materials Table" 49 punktą, ir nėra įtrauktos kaip oksidatoriai į United Nations Recommendations on the Transport of Dangerous Goods, Manual of Tests and Criteria, 1995", "Section 34, Classification Procedures, Test Methods and Criteria relating to Oxidizing Substances of Division 5.1".

Šio išradimo mišrioms medžiagoms gauti naudojamas amonio sulfatas ir amonio nitratas yra trąšų grynumo klasės medžiagos mažiausiai apie 90 masės % grynumo. Geriau, kad amonio sulfatas ir amonio nitratas būtų bent apie 95 masės % grynumo. Dar geriau, kad amonio sulfatas ir amonio nitratas

būtų bent apie 97 masės % grynumo. Dėl organinių medžiagų mišinio su amonio nitratu pavojingumo yra labai pageidautina, kad nei amonio sulfate, nei amonio nitrato nebūtų daugiau nei maždaug 0,2 masės % organinių priemaišų. Vienas išradimui tinkamo amonio sulfato pavyzdys yra Honeywell International Inc. parduodamas amonio sulfatas.

Amonio nitrato dalelių dydis nėra lemiamas, bet pageidautina, kad maždaug 95 masės % amonio nitrato dalelių pereitų per Tyler Nr.6 sietą (skylučių dydis 3,36 mm).

Amonio sulfato dalelių dydis yra svarbus faktorius išradimo tikslams pasiekti. Bendrai imant, kuo mažesnė dalelė, tuo greitesnė reakcija tarp amonio sulfato ir amonio nitrato ir tuo geresnis bus jų dispersijos mastas. Pageidautina, kad bent 85 masės % amonio sulfato pereitų per Tyler Nr.48 sietą (skylučių dydis 0,30 mm). Prekybiniu rutuliniu malūnu sumaltas amonio sulfatas paprastai atitinka šį kriterijų be papildomo siojimo. Dar geriau, kad apie 99 masės % amonio sulfato pereitų per Tyler Nr.48 sietą. Visų geriausia, kad maždaug 99 masės % amonio sulfato pereitų per Tyler Nr.48 sietą ir maždaug 50 masės % pereitų per Tyler Nr.200 sietą (0,074 mm skylučių dydis).

Šio išradimo mišrios medžiagos yra gaunamos veikiant amonio sulfatą amonio nitratu nuo maždaug 0,9:1 iki maždaug 1,1:1 molių santykiu, esant nedideliame kiekiui vandens, siaurame temperatūrų intervale ir po to atšaldant iki sukietėjimo pakankamai dideliu greičiu, kad būtų išvengiama reakcijos produktų makroskopinio atsiskyrimo. Rasta, kad esant mažesniems nei maždaug 100 °C/min. šaldymo greičiams fazės linkę atsiskirti. Šio išradimo būdas apima tokias stadijas: (a) medžiagų, susidedančių iš amonio sulfato dalelių, amonio nitrato ir vandens, įkrovimą į lydymo įrenginį, kur amonio sulfato ir amonio nitrato molių santykis yra nuo maždaug 0,9:1 iki maždaug 1,1:1, o vandens yra nuo daugiau nei 2 masės % iki maždaug 10 masės % skaičiuojant pagal įkrautų medžiagų masę; (b) amonio nitrato sulydymą ir bent dalies amonio sulfato dalelių ištirpinimą nuo maždaug 180 °C iki maždaug 210 °C temperatūroje; (c) įkrautų medžiagų sąveiką nuo maždaug 180 °C iki maždaug 210 °C temperatūroje; ir (d) produkto sukietinimą esant šaldymo greičiui bent jau maždaug 100 °C/min.

Pageidautina šio išradimo būdą įgyvendinti nepertraukiamame procese.

Kitame įgyvendinimo variante išradimas apima amonio sulfato nitrato mišrią medžiagą, pagamintą būdu, susidedančiu iš tokių stadijų: (a) medžiagų, susidedančių pagrindinai iš amonio sulfato dalelių, amonio nitrato ir vandens, įkrovimo į lydymo įrenginį, kur amonio sulfato ir amonio nitrato molių santykis yra nuo maždaug 0,9:1 iki maždaug 1,1:1, o vandens yra nuo daugiau nei 2 masės % iki maždaug 10 masės % skaičiuojant pagal įkraudų medžiagų masę; (b) amonio nitrato sulydymo ir bent dalies amonio sulfato dalelių ištirpinimą nuo maždaug 180 °C iki maždaug 210 °C temperatūroje; (c) įkraudų medžiagų sąveikos nuo maždaug 180 °C iki maždaug 210 °C temperatūroje; ir (d) produkto sukietinimo esant šaldymo greičiui bent jau maždaug 100 °C/min.

Išlydymo ir reakcijos temperatūrų intervalas yra apribotas poreikio išlydyti amonio nitrata ir poreikio sumažinti jo skilimą. Tinkamiausios išlydymo ir reakcijos temperatūros yra nuo maždaug 190 °C iki maždaug 205 °C. Dar geriau, kai išlydymo ir reakcijos temperatūros yra nuo maždaug 190 °C iki maždaug 200 °C

Laikas, reikalingas reakcijai tarp amonio sulfato ir amonio nitrato įvykti, nėra lemiamas, jeigu yra duodama pakankamai laiko amonio sulfatui ištirpti. Manoma, kad greitį ribojanti stadija yra amonio sulfato ištirpimas amonio nitrato lydale. Būtinasis ištirpimui laikas bus trumpesnis mažesnių amonio sulfato dalelių atveju, intensyviai maišant lydalą ir esant aukštesnėms leidžiamo intervalo temperatūroms.

Žemės ūkio tikslams pageidautina, kad išradimo produktai būtų laisvai tekančių granuliu formos. Pageidautina, kad šio išradimo būdo d) stadija (produkto sukietinimas esant bent maždaug 100 °C/min. šaldymo greičiui) būtų vykdoma granuliavimo bokšte. Šaldymo greitis bus didesnis esant mažesniems lašeliams ir žemesnėms oro temperatūroms granuliavimo bokšte. Tinkamiausias granuliavimo būdas yra aprašytas laukiančioje sprendimo paraiškoje Ser. Nr. 09/468668, paduotoje 1999 m. gruodžio 12 d., kuri duodama kaip literatūros šaltinis.

Vanduo yra esminis reakcijos mišinio komponentas. Stebėtina, kad kai vandens kiekis įkrovoje viršija maždaug 2 masės %, atsiranda staigus 1:2 ir

1:3 dvigubųjų druskų santykio pokytis. Kai vandens yra mažiau nei maždaug 2 masės %, skaičiuojant pagal įkrautą medžiagą, susidaro daugiau pavojingesnės 1:3 dvigubosios druskos, lyginant su norima 1:2 dvigubąja druska, ir lieka daugiau nesusireagavusio amonio nitrato. Pageidautina, kad vandens kiekis būtų nuo daugiau nei 2 masės % iki maždaug 5 masės %, skaičiuojant pagal įkrautą medžiagą. Dar geriau, kad vandens kiekis būtų nuo maždaug 2,5 masės % iki maždaug 4 masės %, skaičiuojant pagal įkrautą medžiagą.

Nėra labai svarbu, koku būdu į reakcijos mišinį pridedama vandens. Vanduo gali būti įpilamas skystu pavidalu arba jis gali būti įterpiamas į amonio sulfatą, amonio nitratą arba į abi šias medžiagas kaip sugerta drėgmė.

Taip pat stebėtina, kad liekamojo vandens kiekis produkte po sulydymo ir atšaldymo yra proporcingas pradiniam vandens kiekiui net ir tokiuose pavyzdžiuose, kur išlydyta įkrova buvo laikoma maišant 200 °C temperatūroje daugiau nei valandą. Liekamojo vandens koncentracija taip pat buvo netikėtai didelė turint omenyje aukštą vandens garų slėgį 200 °C temperatūroje. Tikriausiai didžioji dalis vandens išgaruoja greitai, tačiau galutiniai dvigubųjų druskų santykiai yra labai susiję su produkte liekančio vandens koncentracija.

Buvo rastas kitas stebėtinasis vandens poveikis. Esant lydymui naudojamoms temperatūroms, vanduo tikriausiai turėtų sudaryti burbuliukus (tuštumas) ir duoti mažesnę tankį. Priešingai negu tikėtasi, produkto tankis didėja, didėjant liekamojo vandens kiekiui.

Nesilaikant kokios nors konkrečios išradimą paaiškinančios teorijos, daroma prielaida, kad, nesant vandens, amonio sulfatas nepilnai ištirpsta išlydytame amonio nitrato ekvimoliariniame amonio sulfato ir amonio nitrato mišinyje. Tai limituoja amonio sulfato reakciją su amonio nitratu ir todėl skatina turinčios didesnę nitrato kiekį 1:3 dvigubosios druskos susidarymą. Kai į įkrovą pridedama vandens, laikoma, kad amonio sulfato tirpumas išlydytame amonio nitrato yra padidinamas ir tai skatina amonio nitrato reakciją su amonio sulfatu ir 1:2 dvigubosios druskos susidarymą.

Šio išradimo mišrūs produktai buvo analizuoti miltelių Rentgeno spindulių difrakcijos (RSD) metodu, nustatant amonio sulfato, amonio nitrato, 1:2 ir 1:3 dvigubųjų druskų santykius. Pavyzdžiuose duoti duomenys gauti

Philips APD 1700 Rentgeno spindulių difrakcijos sistema, turinčia toliau duodamas charakteristikas.

Rentgeno spindulių difrakcijos prietaisas

- Užlydyto vamzdelio tipo XRG 3100 generatorius su Cu taikiniu, dirbančiu esant 50 kV, 40 mA.
- Vertikalus paražidininės geometrijos varianto difraktometras.
- Kintamas įėjimo plyšys (teta kompensacija).
- Iškreivintas grafitinis monochromatorius su suskaldytų pluoštelių rinkiniu $\text{CuK}\alpha$.
- $0,2^\circ$ priėmimo plyšys.
- Uždaras ksenoninis proporcingumo skaičiuoklis.
- Automatinis mėginių keitiklis.
- PC-APD programinė įranga.

Mėginiai ir standartai rentgenostruktūrinei analizei buvo sumalti iki mažesnio nei $40\text{ }\mu\text{m}$ dalelių dydžio naudojant 8000 SPEX Mill, Wig-L-Bug malūną arba grūstuvą ir piestelę ir tada įdėti į mėginių laikiklį iš priešingos pusės. Mažos dalelės ir tokio tipo įdėjimas buvo naudojamas tam, kad būtų sumažinti bet kokie efektai, atsirandantys dėl palankios orientacijos arba mikroabsorbcijos.

Junginiai ir jų difrakcijos smailės buvo identifikuojamos naudojant įprastą paieškos pagal atitikimą paprogramį ir International Centre for Diffraction Data (ICDD), Newton Square, PA miltelių difrakcijos duomenų bazę. Pradinės etaloninių medžiagų ir jų mišinių su aliuminio oksido standartu difraktogramos buvo matuotos nuo 5° iki $85^\circ 2\theta$, naudojant $0,02^\circ 2\theta$ žingsnį ir 1 sek. kaupimo laiką.

Difraktogramų smailės buvo aproksimuotos įprastu būdu panaudojant duotą Philips programą. Smailių aproksimavimo paprogramyje buvo naudojamas Marquardt netiesinis mažiausių kvadratų algoritmas, Voigt smailės kontūras ir tiesinis fonas. Aproksimacijos rezultatai kiekvienai smailei susidėjo iš jo 2θ smailės padėties $\text{CuK}\alpha_1$, naudojant $\lambda = 1,54056\text{ }\text{\AA}$, pločio esant pusei $\text{K}\alpha_1$ smailės komponento maksimalaus aukščio (FWHM), $\text{K}\alpha_1$ smailės komponento smailės aukščio, $\text{K}\alpha_1$ smailės komponento ploto ir

bendro smailės ploto, kuris apima abiejų $\text{Cu } K\alpha_1$ ir $K\alpha_2$ bangų ilgių įnašą. FWHM nebuvo koreguoti dėl prietaiso duodamo paplatėjimo.

Kiekybinė analizė buvo vykdoma naudojant pasirinktą difrakcijos smailių aproksimuoto kontūro smailės aukštį ir plotą kiekvienam junginiui ir etaloninį intensyvumą santykį (RIR). Junginių RIR buvo nustatytas matuojant jų intensyvumo santykį su į mėginius įmaišyto sertifikuoto aliuminio oksido standarto (NBS 674a) iš NIST intensyvumu, naudojant ir keičiamo plyšio pločio, ir apskaičiuoto fiksuoto plyšio pločio intensyvumus, turint žinomas fazės ir aliuminio oksido proporcijas. Amonio sulfato, amonio nitrato ir dvigubųjų druskų mišiniai su aliuminio oksidu buvo pagaminti imant 25/75, 50/50 ir 75/25 masių santykius. Rentgeno spindulių skleistinės RIR nustatymui buvo išmatuotos nuo 5° iki $45^\circ 2\theta$ imant $0,02^\circ 2\theta$ žingsnį.

Amonio nitrato RIR buvo gautas naudojant ACS markės amonio nitratai sertifikuotą Fischer Scientific. RIR nustatymui naudotas amonio sulfatas buvo maždaug 98 % grynumo prekybinė medžiaga iš Honeywell International Inc., Hopewell VA gamyklos. Dvigubųjų 1:2 ir 1:3 druskų RIR reikšmėms nustatyti naudoti standartai buvo pagaminti kristalinant, ir įvestos pataisos dėl mėginiuose esančių priemaišų. 1:2 standartas turėjo 16,7 % amonio sulfato. 1:3 standartas pagal įvertinimą turėjo 1-2 % amonio sulfato ir maždaug 3 % amonio nitrato.

Dauguma smailių šių mišinių skleistinėse buvo aproksimuota tarp 15° ir $45^\circ 2\theta$. Kiekvienai fazei jo difrakcijos smailių santykiniai intensyvumai (%) buvo nustatyti eksperimentiškai lyginant su intensyviausia smaile. Kiekvienos fazės santykiniai intensyvumai buvo apskaičiuoti trims intensyvumo parametrams: $K\alpha_1$ smailės aukščiui, $K\alpha_1$ smailės plotui ir bendram smailės plotui, naudojant grynos analitės standarto ir jos mišinių su aliuminio oksidu vidutinius intensyvumus. Aliuminio oksido smailių santykiniai intensyvumai buvo nustatyti kiekvienai fazei, naudojant gryno aliuminio oksido ir jo mišinių su šia faze vidutinius intensyvumus.

Literatūroje rentgenogramų santykiniai intensyvumai ir jų RIR yra duodami remiantis fiksuoto plyšio pločio intensyvumų matavimais. Kadangi eksperimentiniai intensyvumai buvo gauti naudojant kintamą plyšio plotį, fiksuoto plyšio pločio intensyvumai buvo apskaičiuoti naudojant:

$$I(\text{fiksotas}) = I(\text{kintamas})/\sin\theta.$$

Bendru atveju kiekvienos fazės RIR nustatymui buvo naudotos trys intensyviausios smailės. Kiekvienam mišiniui smailių intensyvumai buvo normalizuoti naudojant jų santykinį intensyvumą. Tada RIR skaičiavimams buvo naudoti šių normalizuotų analitės fazės ir aliuminio oksido (atitinkamai $I(a)$ ir $I(s)$) intensyvumų vidurkiai:

$$RIR(a) = \frac{X(s) I(a)}{X(a) I(s)},$$

kur $X(s)$ = aliuminio oksido masės dalis,

$X(a)$ = analitės fazės masės dalis.

Buvo gautas eilės mišinių RIR aritmetinis vidurkis ir nustatytas standartinis nukrypimas. Buvo nustatyti ir kintamo, ir fiksuoto plyšio pločio ir visų 3 intensyvumo parametrų: $K\alpha_1$ smailės aukščių, $K\alpha_1$ smailės plotų ir bendrų smailės plotų RIR.

I lentelėje parodytos difrakcijos smailės, naudotos RIR nustatymui ir jų santykiniai intensyvumai, II lentelėje parodytos tokiu būdu nustatytos vidutinės RIR reikšmės ir jų standartiniai nukrypimai.

Kadangi pavyzdžių produktai buvo 100 % kristaliniai ir visos fazės yra žinomos kartu su jų RIR, nebuvo reikalo maišyti mėginius su standartu. Vietoj to, pavyzdžių produktai buvo matuojami tiesiogiai ir masės dalys buvo skaičiuojamos naudojant "Matrix Flushing" ("Normalized RIR") metodą (R.L. Snyder, *Powder Diffraction*, 7(4) 186-193 (1992)). Matricinio srauto metode atotosios fazės masės procentai n fazių mišinyje, naudojant normalizuotus intensyvumus, yra apskaičiuojami pagal tokią lygtį:

$$X(a) = \frac{I(a)}{\left(RIR(a) \cdot \sum_j \frac{I(j)}{RIR(j)} \right)}$$

kur sumuojama nuo $j=1$ iki n fazių.

I lentelė

Aliuminio oksidas				Amonio sulfatas				Amonio nitratas				(NH ₄) ₂ SO ₄ ·2(NH ₄ NO ₃)				(NH ₄) ₂ SO ₄ ·3(NH ₄ NO ₃)			
NBS 674				ICDD kartotekos kortelė: 40-660				ICDD kartotekos kortelė: 47-0867				ICDD kartotekos kortelė: nėra ²				ICDD kartotekos kortelė: 20-100			
hkl	2θ	Santyk. intensy- vumas		hkl	2θ	Santyk. intensy- vumas		hkl	2θ	Santyk. intensy- vumas		hkl	2θ	Santyk. intensy- vumas		hkl ¹	2θ	Santyk. intensy- vumas	
120	25,58	55,4		120	20,20	49		011	22,47	46			26,95	43			27,31	55	
104	35,13	87,4		100	20,47	100		111	28,92	100			27,18	100			28,04	100	
113	43,36	100		200	22,83	33		020	32,90	64			30,50	47			30,81	50	

1) Kartotekos duomenys yra neindeksuoti.

2) Nei vienas iš esančių kartotekos failų tiksliai neatitiko eksperimentinių duomenų.

II lentelė

Intensyvumo parametras	Amonio sulfatas		Amonio nitratas		(NH ₄) ₂ SO ₄ ·3(NH ₄ NO ₃)		(NH ₄) ₂ SO ₄ ·2(NH ₄ NO ₃)	
	RIR	St. nukryp.	RIR	St. nukryp.	RIR	St. nukryp.	RIR	St. nukryp.
<u>Kintamas plyšys</u>								
K _{α1} smailės aukštis	0,866	0,027	0,912	0,056	0,534	0,023	0,368	0,033
K _{α1} smailės plotas	0,717	0,010	0,737	0,051	0,503	0,006	0,401	0,021
Bendras smailės plotas	0,724	0,006	0,714	0,050	0,508	0,008	0,381	0,027
<u>Fiksuotas plyšys</u>								
α ₁ smailės aukštis	1,789	0,055	1,337	0,090	0,813	0,035	0,578	0,052
α ₁ smailės plotas	1,481	0,021	1,090	0,075	0,767	0,013	0,630	0,033
Bendras smailės plotas	1,497	0,013	1,057	0,740	0,773	0,013	0,599	0,042

Kai kurių formų atveju kiekybinei analizei negalima naudoti didžiausio intensyvumo smailių, nes jos smarkiai persikloja. Buvo naudotos mažiau intensyvios difrakcijos smailės, kurios mažai persikloja arba nepersikloja ir kurios buvo normalizuotos remiantis jų santykiniais smailių aukščiais. Aukščiau duotoje lygtyje naudoti intensyvumai buvo daugelio smailių normalizuotų intensyvumų vidurkiai.

Kiekybinei analizei difrakcijos duomenys buvo gauti naudojant dvi skleistines. Pirmoji skleistinė buvo tarp 18° ir $21^\circ 20'$, esant $0,02^\circ 20'$ žingsniui, 8 sek./žingsniui. Antroji skleistinė buvo tarp 30° ir $34^\circ 20'$, esant $0,02^\circ 20'$ žingsniui, 8 sek./žingsniui. Iš viso duomenų registracijos laikas buvo 48 min./mėginiui ir gauti du failai vienam mėginiui.

Pirmasis duomenų failas buvo aproksimuotas $18,2^\circ$ - $21^\circ 20'$ intervale ir susidėjo iš iki 6 smailių, priklausomai nuo to, kokios buvo fazės. Antrasis duomenų failas buvo aproksimuotas 2-se intervaluose: $30,4^\circ$ - $31,8^\circ 20'$ ir $31,8^\circ$ - $33,8^\circ 20'$. $30,4^\circ$ - $31,8^\circ 20'$ intervale buvo rasta iki 4 smailių, o $31,8^\circ$ - $33,8^\circ 20'$ intervale gali būti iki 6 smailių. Fig. 1, 2 ir 3 parodytos mėginio, pagaminto sumaišant lygiomis dalimis (negrynus) aukščiau aprašytus 1:2 ir 1:3 standartus, difrakcijos skleistinės ir aproksimuotos smailės

Aproksimavimo rezultatai buvo suvesti į šiai analizei sukurta EXEL skaičiuoklę. Remiantis santykinio smailės plotu ir FWHM skaičiuoklė leido nustatyti ar galima naudoti atskirą smailę ir ar yra tokia fazė. 1:2 smailės ties maždaug $30,5^\circ$ ir $30,8^\circ 20'$, esant mažoms koncentracijoms ($<5\%$), buvo sunku tiksliai išskirti ir paprastai jų FWHM buvo labai dideli. Todėl tokių smailių buvimo priėmimo riba yra tai, kad FWHM turi būti $<0,25^\circ 20'$. Jeigu 1:2 smailės FWHM ties maždaug $30,5^\circ$ yra $>0,25^\circ$, tada 1:3 smailės ties $30,8^\circ$ aproksimacijos tinkamumas yra abejotinas ir buvo laikomas nepriimtiniu.

Tada elektroninė skaičiuoklė normalizavo smailių intensyvumus, išvedė kiekvienos fazės normalizuotų intensyvumų vidurkius ir panaudojant $K\alpha_1$ smailių aukščius, $K\alpha_1$ smailių plotus, bendrus smailių plotus apskaičiavo kiekvienos fazės masės procentus ir davė trijų skaičiavimų vidutinius masės procentus.

Šios metodikos fig.1-3 parodytų difrakcijos skleistinių apdorojimo elektroninės darbo lentelės pavyzdys yra pateiktas III lentelėje.

III lentelė
Kiekybinės Rentgeno spindulių difrakcijos analizės elektroninė darbo lentelė

Rezultatų apksimavimas															Normavimo faktorius					Sunormuotas intensyvumas				
Aproks. ribos	Fazė	Tipinė smailės padėtis	Kα1 padėtis	Kα 1 plotis	Kα 1 aukštis	Kα 1 plotas	Bendr. plotas	Kα 1 aukštis	Kα 1 plotas	Bendr. plotas	Kα 1 aukštis	Kα 1 plotas	Bendr. plotas	Kα 1 aukštis	Kα 1 plotas	Bendr. plotas	Žymė(1 =taip) (0=ne)							
1-a skleistinė 18,2-20,9	3:1	18,6	18,570	0,151	10467	1925	2567	0,28	0,31	0,31	37382	6210	8281	1										
	3:1+2:1	18,9	18,886	0,133	15685	2533	3628	0,1,0,38	0,09,0,42	0,09,0,43	31439	4699	6702	1										
	3:1	19,5	19,467	0,143	6136	1064	1532	0,16	0,16	0,15	38350	6650	10213	0										
	AS	20,2	20,141	0,161	5353	1050	1499	0,45	0,64	0,64	11896	1641	2342	1										
	AS	20,5	20,416	0,133	8925	1447	2018	1	1	1	8925	1447	2018	1										
2 skleistinė, 1 aproks., 30,2-31,8	2:1	30,5	30,417	0,178	15674	3392	3505	0,52	0,62	0,61	30142	5471	5746	1										
	3:1	30,8	30,750	0,130	18658	2937	4181	0,49	0,42	0,42	38078	6993	9955	1										
	2:1	31,8	31,265	0,114	7222	997	1390	0,25	0,32	0,31	27777	3116	4484	1										
2 skl., 2 apr., 31,8-33,8	AN	32,8	32,161	0,161	4208	823	1180	0,81	0,89	0,89	5195	925	1326	1										

Rezultatai	AS				1:2				1:3				AN	
	Kα1 aukšt.	Kα1 plotas	Bendr.plot.		Kα1 aukšt.	Kα1 plotas	Bendr.plot.		Kα1 aukšt.	Kα1 plotas	Bendr.plot.	Kα1 aukšt.	Kα1 plotas	Bendr.plot.
RIR(vid.)	0,888	0,717	0,724		0,367732	0,401	0,38096		0,534	0,503	0,508	0,912	0,737	0,714
Norm.1	10410	1544	2180		29786	4428	5644		37730	6601	9118	5195	925	1326
Masės %	7,1%	7,8%	8,0%		47,8%	40,1%	39,4 %		41,7%	47,6%	47,7%	3,4%	4,5%	4,9%
Vidurkis	7,6 %				42,4 %				45,7 %			4,3 %		

Iš lentelės matyti, kad Rentgeno spindulių difrakcijos būdu ištirtas mėginys susideda iš 7,6 masės % amonio sulfato, 42,4 masės % 1:2 dvigubosios druskos, 45,7 masės % 1:3 dvigubosios druskos ir 4,3 masės % amonio nitrato.

Rentgeno spindulių difrakcijos metodo atsikartojamumas buvo apie $\pm 2\%$. Tačiau, lyginant medžiagų balansą pradinėse medžiagose ir toliau duodamuose pavyzdžiuose, pagal Rentgeno spindulių difrakcijos rezultatus yra vidutiniškai maždaug 4,8 masės % mažiau bendro amonio sulfato visose formose ir 5,0 % per daug bendro amonio nitrato. Vis dėlto, kadangi medžiagų balansas negali pateikti informacijos apie esamų formų pasiskirstymą, šio išradimo mišrūs produktai yra apibūdinami Rentgeno spindulių difrakcijos analizės duomenimis, gautais pagal aukščiau smulkiai aprašytą metodą.

Kristalitų dydžio ir tobulumo (CSP) laipsnis buvo nustatytas naudojant pasirinktų difrakcijos smailių plotį pusėje maksimalaus aukščio (FWHM), pakoreguotą dėl instrumentinio paplatėjimo, ir Šererio lygtį. Dvigubosios 1:2 druskos kristalitų dydis buvo gautas iš dviejų smailių, esančių ties maždaug $18,9^\circ$ ir $31,3^\circ$ 2θ , CSP vidurkio. Dvigubosios 1:3 druskos kristalitų dydis buvo gautas iš dviejų smailių, esančių ties maždaug $18,6^\circ$ ir $30,8^\circ$ 2θ , CSP vidurkio. Amonio sulfato CPS buvo išmatuotas naudojant (111) smailę ties $20,5^\circ$ 2θ .

Pavyzdžių produktų analizė, nustatant vandens kiekį, buvo atlikta Karlo Fišerio metodu.

Toliau duodami pavyzdžiai yra pateikti geresniam šio išradimo supratimui. Konkrečios metodikos, sąlygos, medžiagos, proporcijos ir paskelbti duomenys, duoti šio išradimo pagrindams pailiustruoti, yra skirti pademonstravimui ir neturi būti laikomi apribojančiais jo apimtį.

PAVYZDŽIAI

1 palyginamasis pavyzdys

Maždaug 1 mm vidutinio dydžio amonio sulfato granulės buvo gautos iš Honeywell International. Šis amonio sulfatas turėjo 98 masės % $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ir mažiau nei 0,2 masės % organinių priemaišų. Keturiasdešimt svarų šios medžiagos buvo sumalta rutuliniu malūnu Union Process Company, Akron

Ohio. Sumalus, amonio sulfatas buvo nusijotas, norint pašalinti iš esmės visas daleles, kurios nepereina per Tyler Nr.48 sieta. Sumaltas ir nusijotas amonio sulfatas turėjo apie 0,2 masės % vandens.

Amonio nitratas, kurį gamina Air Products ir parduoda pagal fabrikinį pavadinimą "Ammo Nite®", turėjo 97 masės % NH_4NO_3 ir 1,7 masės % vandens.

Kietas amonio sulfatas ir amonio nitratas buvo sumaišyti lygiomis molinėmis dalimis Pyrekso stiklinėje. Įdėtų medžiagų bendra masė buvo 10 gramų. Stiklinė buvo įdėta į krosnį esant 200 °C temperatūrai ir laikoma, kol išsilydo amonio nitratas. Stiklinė tuoj pat išimama iš krosnies, kruopščiai išmaišoma ir tuoj pat vėl įdedama į krosnį 30 minučių. Kai tik išsilydo amonio nitratas, bent jau dalis amonio sulfato jame ištirpsta ir sureaguoja su amonio nitratu.

Stiklinė išimama iš krosnies ir paliekama atvėsti ant laboratorinio stalo. Stiklinė sudaužoma ir išimamas kieto disko pavidalo produktas. Dalis disko atskeliama ir malama iki minus 40 mikrometrų dalelių dydžio Rentgeno spindulių analizei. Keletas didesnių gabalų analizuojama nustatant vandens kiekį Karlo Fišerio metodu.

Produkto sudėtis, nustatyta pagal Rentgeno spindulių difrakciją ir Karlo Fišerio analizę parodyta toliau duotoje IV lentelėje. Produkte atsiradęs vanduo buvo iš kieto amonio sulfato ir amonio nitrato. Į įkrovą vandens pridėta nebuvo.

2 pavyzdys

Tas pats amonio sulfatas ir amonio nitratas, kaip aprašyta 1 palyginamajame pavyzdyje, buvo sumaišyti lygiomis dalimis. Kaip ir palyginamajame pavyzdyje amonio sulfato ir amonio nitrato bendra masė buvo 10 g. Tačiau šiame išradimo pavyzdyje į stiklinę sudėtas kietas medžiagas buvo pridėta vandens. Vandens kiekis sudarė 5,45 masės % nuo bendros įkrovos masės.

Šiame pavyzdyje naudojama metodika buvo tokia pati, kaip ir 1 palyginamajame pavyzdyje, išskyrus tai, kad į mišinį pridėdama vandens ir, kai išimama iš krosnies, į stiklinę įdedama termopora atšalimo greičiui matuoti.

Buvo rasta, kad atšalimo greitis iki masės sukietėjimo buvo maždaug 100 °C/min. Produkto sudėtis pagal Rentgeno spindulių difrakciją ir Karlo Fišerio analizę yra parodyta IV lentelėje.

IV lentelė

Pvz. arba palyg. pvz.	Masės % (neįskaitant vandens)				Vanduo, masės %
	Amonio sulfatas	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2(\text{NH}_4\text{NO}_3)$	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 3(\text{NH}_4\text{NO}_3)$	Amonio nitratas	
1 (palyg.)	36	1	52	11	0,34
2	24	69	7	0	0,55

Galima matyti, kad 5,45 masės % vandens pridėjimas į ekvimolinį amonio sulfato ir amonio nitrato mišinį padarė labai didelį poveikį produkto sudėčiai. Vanduo pastūmė balansą tarp 1:3 dvigubosios druskos ir 1:2 dvigubosios druskos taip, kad beveik neliko pirmosios, o susidarė pagrindiniai antroji. Liekamojo amonio nitrato kiekis taip pat žymiai sumažėjo.

3-36 pavyzdžiai ir palyginamieji pavyzdžiai

Naudojant tą patį amonio sulfatą ir amonio nitratą buvo pagaminta eilė amonio sulfato nitrato medžiagų pagal 1 palyginamajame pavyzdyje duotą aprašymą. Šioje gamybos partijų serijoje keičiamais parametrais buvo krosnies temperatūra, amonio sulfato ir amonio nitrato molių santykis ir vandens masės procentai įkrovoje. Įkrova buvo 10-55 g. Kitais atžvilgiais metodika buvo ta pati, kaip aprašyta 1 palyginamajame pavyzdyje.

V lentelėje parodyta krosnies temperatūra, įdėtų amonio sulfato (AS) ir amonio nitrato (AN) molių santykis, pridėto vandens masės procentai ir produktų sudėtis. Į pridėto vandens kiekį įėjo amonio sulfato ir amonio nitrato absorbuotas vanduo ir papildomai pridėtas skystas vanduo.

V lentelė

Pvz. arba palyg. pvz.	AS/AN molių santykis ikrovoje	Įdeto vandens masės %	Masės % produkte pagal Rentgeno spindulių difrakcijos analizę (neįskaitant vandens)			Vandens masės % produkte
			AS	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2(\text{NH}_4\text{NO}_3)$	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 3(\text{NH}_4\text{NO}_3)$	AN
<u>T = 180 °C</u>						
3	1,001	8,93	18	82	0	0
4	1,000	5,45	25	75	0	0,74
5	1,000	9,72	24	75	0	0,62
6	1,002	9,72	23	77	0	0,53
7	1,002	9,72	23	77	0	0,48
<u>T = 190 °C</u>						
8 (palyg.)	1,000	0,76	33	14	53	0
9 (palyg.)	1,000	0,76	34	11	55	0,07
10	1,000	5,45	23	77	0	0,03
11	1,000	9,72	25	75	0	0,49
<u>T = 200 °C</u>						
12	1,001	6,30	34	62	4	0
13 (palyg.)	1,002	1,73	33	0	58	0,51
14	1,002	9,72	20	80	0	0,31
15 (palyg.)	0,944	0,78	35	1	48	0
16 (palyg.)	1,079	0,73	37	3	46	16
17	0,944	5,37	14	83	3	15
18	1,079	5,55	19	81	0	0,08
19	0,944	9,55	17	80	3	0
20	1,079	9,92	23	77	0	0,62
						0,59
						0,55

V lentelė (tęsinys)

Pvz. arba palyg. pvz.	AS/AN molių santykis įkrovoje	Įdėto vandens masės %	Masės % produkte pagal Rentgeno spindulių difrakcijos analizę (neįskaitant vandens)				Vandens masės % produkte
			AS	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2(\text{NH}_4\text{NO}_3)$	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 3(\text{NH}_4\text{NO}_3)$	AN	
21	1,002	7,91	24	76	0	0	0,64
22 (palyg.)	1,414	0,65	46	0	82	18	0,09
23 (palyg.)	0,909	0,79	34	2	56	9	0,08
24 (palyg.)	0,606	0,94	23	1	60	16	0,10
25 (palyg.)	0,404	1,09	17	2	55	26	0,26
26 (palyg.)	0,260	1,23	10	2	49	40	0,27
27 (palyg.)	1,000	0,76	33	9	58	0	0,07
28 (palyg.)	1,000	0,76	33	8	60	0	0,08
29	1,000	5,45	23	77	0	0	0,56
30	1,000	9,72	21	79	0	0	0,48
31 (palyg.)	0,999	1,34	25	43	32	0	0,37
32 (palyg.)	0,999	2,34	22	65	13	0,3	0,60
33	0,999	3,32	23	72	5	0	0,59
34	0,999	4,28	25	72	3	0	0,7
35	0,999	5,22	24	77	0	0	0,73
36	0,999	6,15	26	71	3	0	0,71

Fig.4-6 pavaizduota grafiškai IV ir V lentelių produktų duomenų priklausomybė nuo vandens masės % įkrovoje. Iš fig.4 galima matyti, kad kai vandens kiekis įkrovoje didėja nuo maždaug 1 masės % iki 2,3 masės %, produkto 1:2 dvigubosios druskos dalis didėja nuo maždaug 10 masės % iki daugiau nei 60 masės %. Be to, kai vandens kiekis įkrovoje viršija maždaug 2 masės %, 1:3 dvigubosios druskos dalis ir liekamojo amonio nitrato kiekis staigiai mažėja iki vienženklų skaičių arba iki nulio.

Taip pat galima grafiškai pavaizduoti IV ir V lentelių duomenų priklausomybę nuo vandens masės % susidariusiame produkte. Fig.7 rodo, kad produkto sudėties pokyčiai (su viena išimtimi) atsiranda tada, kai likusio vandens kiekis produkte tuoj pat po susidarymo viršija maždaug 0,4 masės %.

Palyginamųjų 8-9, 27-28 pavyzdžių ir 10-11, 29-30 pavyzdžių tankiai buvo nustatyti tokiu būdu. Atšaldžius stiklines su produktais, jos buvo sudaužomos, išlaisvinant trumpus produktų cilindrus. Jų apačia ir šonai buvo labai lygūs, bet viršų reikėjo nušlifuoti silicio karbido popieriumi rankomis, kad būtų gaunamas vienodas plokščias paviršius. Tada iš cilindro matmenų ir masių buvo nustatyti tankiai. Produktų tankiai didėjo, didėjant vandens kiekiui, kaip parodyta VI lentelėje.

VI lentelė

Pvz. arba palyg. pvz.	Reakcijos temp., °C	Produkto tankis, g/cm ³	Vandens masės % produkte
8 (palyg.)	190	1,27	0,07
9 (palyg.)	190	1,24	0,03
10	190	1,46	0,49
11	190	1,50	0,50
27 (palyg.)	200	1,40	0,07
28 (palyg.)	200	1,33	0,08
29	200	1,45	0,56
30	200	1,47	0,48

Daug šių iš IV-VI lentelių ir fig. 3-7 matomų vandens poveikių į produktų sudėtį ir tankį yra netikėti ir nenustatyti ankstesniuose darbuose.

37-38 pavyzdžiai

Buvo pagamintos dvi amonio sulfato nitrato medžiagos ir ištirtas amonio sulfato kristalitų dydis ir jų išsisklaidymo tarp dvigubosios druskos kristalų vienodumas. Buvo pagamintos dvi įkrovos; kiekviena iš jų susidėjo iš 31,15 g reagentinės grynumo klasės amonio sulfato (Fisher Scientific), 18,85 g amonio nitrato ir 5,0 g vandens. Amonio sulfato ir amonio nitrato molių santykis buvo 1,001:1. Amonio sulfatas buvo sumaltas iki smulkių dalelių ir perleistas per Tyler Nr.230 sietą (270 mikrometrų skylutės). Amonio nitrato granulės buvo sumaltos piestelėje su grūstuvu.

Medžiagos buvo sumaišytos mažose stiklinėse ir patalpintos į 180 °C temperatūros krosnį. Susilydžius įkrovai, stiklinės buvo išimtos iš krosnies, sumaišytas jų turinys ir vėl padėta į krosnį. Viena įkrova buvo išimama, sumaišoma ir vėl padedama į krosnį keletą kartų per sekančias 30 minučių. Kita įkrova palikta nejudinama krosnyje 30 minučių po pradinio sumaišymo. Praėjus šiam laikui, stiklinės buvo išimtos iš krosnies ir atvėsintos iki kambario temperatūros.

Rentgeno spindulių difrakcijos analizė parodė vienodą fazių sudėtį: 23 masės % amonio sulfato, 77 masės % 1:2 dvigubosios druskos, o 1:3 dvigubosios druskos ir liekamojo amonio nitrato nebuvo. Likusio vandens kiekis buvo 0,48 masės %. Kristalitų dydis ir tobulumo (CRP) laipsnis buvo nustatytas kiekvienam mėginiui aukščiau aprašytu Rentgeno spindulių metodu. Priimant, kad Rentgeno spindulių smailės paplatėjimas yra vien tik nuo kristalitų dydžio, buvo gauta žemesnioji kristalito dydžio įvertinimo riba. Duomenys parodyti VII lentelėje.

VII lentelė

Pvz. Nr.	Maišymo sąlygos	Kristalitų dydis, mikrometrais	
		Amonio sulfatas	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2(\text{NH}_4\text{NO}_3)$
37	vieną kartą	>8	0,18
38	Dažnai	0,35	0,37

Ir amonio sulfato, ir 1:2 dvigubosios druskos fazių kristalitų dydžiai pagal Rentgeno spindulių difrakciją yra mažesni už maždaug 1 mikrometrą gerai sumaišytoje sistemoje, kas rodo optimalų amonio sulfato susimaišymą su 1:2 dvigubąja druska. Tačiau mikroskopinis tyrimas parodė, kad dažnai maišomame pavyzdyje kai kurie amonio sulfato kristalai turi maždaug 35 mikrometrų matmenis. Šie kristalai gali būti pradinės įkrovos amonio sulfato dalelių neištirpusios liekanos (minus 270 mikrometrų dydžio).

Šie mėginiai taip pat buvo tirti energijos dispersijos spektrometru, prijungtu prie skenuojančio elektroninio mikroskopo įtaiso sierai detektuoti, kurio didinimas ir darbo režimas duoda maždaug 2 mikrometrų skiriamąją gebą. Šiame mastelyje nebuvo aptikta amonio sulfato segregacijos, išskyrus aukščiau minėtas daleles. Amonio sulfato dispersija 1:2 dvigubosios druskos fazėje buvo mažesnė už naudotą didinimo ir prietaiso darbo režimo 2 mikrometrų skiriamąją gebą. Šis dispersijos smulkumas yra labai palankus amonio sulfato, veikiančio kaip detonacijos inhibitorius, požiūriu.

39 pavyzdys

Nepriklausoma tyrimo laboratorija atliko pavyzdžių, pateiktų Honeywell International Inc., padidinto greičio kalorimetrijos (ARC) tyrimus. ARC metode mėginiui duodamas tiksliai apibrėžtas šilumos kiekis, kol nustatomas vis greitėjančios reakcijos atsiradimas. Konkretus naudotas metodas buvo atviras ARC metodas, kuriame termopora yra įdedama tiesiogiai į mėginio medžiagą atvira inde. Šis metodas yra naudojamas labai didelės energijos reakcijų sistemoms, kurios negali būti laikomos uždara inde, ir buvo parodyta, kad jis duoda patikimus rezultatus terminės rizikos išaiškinimui.

Keletas ištirtų pavyzdžių susidėjo iš:

- šio išradimo amonio sulfato nitrato medžiagos, pagamintos iš ekvimolinio amonio sulfato ir amonio nitrato mišinio,
- 1:3 dvigubosios druskos, turinčios maždaug 1-2 masės % amonio sulfato ir maždaug 3 masės % amonio nitrato,
- amonio nitrato.

Spontaniško ir energetinio skilimo pradžios temperatūros parodytos VIII lentelėje.

VIII lentelė

Medžiaga	Pradžios temp., °C
Amonio sulfatas nitratas	220-236
1:3 dviguboji druska	211
Amonio nitratas	205-210

Iš lentelės matyti, kad šio išradimo amonio sulfatas nitratas buvo stabilesnis (didesnė pradžios temperatūra) nei 1:3 dviguboji druska arba amonio nitratas.

40 pavyzdys

Buvo atlikti tyrimai pagal Jungtinių Tautų rekomendacijas pavojingoms prekėms transportuoti "Manual of Tests and Criteria, 1995", "Section 34, Clasification Procedures, Test Methods and Criteria Relating to Oxidizing Substances of Division 5.1". "Tyrimo metodas yra skirtas matuoti kietos medžiagos potencialui didinti degios medžiagos degimo greičio didėjimą arba degimo intensyvumą, kai abi medžiagos yra kruopščiai sumaišytos".

Tiriamoji medžiaga yra sumaišoma su celiulioze 4:1 ir 1:1 dalimis pagal masę, padaroma tam tikrų matmenų kūgio pavidalo krūvelė ir šildoma iš apačios nichromo viela, kuria teka elektros srovė (įkaitinta iki raudonumo). Laikoma, kad medžiaga nėra oksidatorius, jeigu esant ir 4:1, ir 1:1 mėginio-celiuliozės santykiams, ji neužsidega ir nesudega per 3 minutes, arba jeigu turi didesnius nei kalio bromato ir celiuliozės 3:7 mišinio vidutinius degimo laikus.

Buvo tirti mėginiai:

- 1) kontrolė, susidedanti iš 9 g kalio bromato + 21 g celiuliozės. Kalio bromatas buvo nusijotas, kad jo dalelės turėtų 0,15-0,3 mm matmenis;
- 2) 15 g šio išradimo amonio sulfato nitrato + 15 g celiuliozės. Amonio sulfatas nitratas buvo nusijotas, kad jo dalelės būtų 1,70-3,55 mm. Jo sudėtis buvo

23 masės % amonio sulfato, 77 masės % 1:2 dvigubosios druskos, o 1:3 dvigubosios druskos arba amonio nitrato nebuvo;

- 3) 24g aukščiau aprašyto šio išradimo amonio sulfato nitrato + 6 g celiuliozės;
- 4) tik celiuliozė;
- 5) 15 g amonio nitrato + 15 g celiuliozės. Amonio nitrato dalelės buvo Tyler Nr.10 sieto (+1,70 mm) sulaikytos dalelės.

Tyrimų rezultatai parodyti IX lentelėje.

IX lentelė

Mėginys	Laikas iki užsidegimo, sek.	Laikas iki degimo pabaigos, sek.
3:7 (pagal masę) KBrO_3 :celiuliozė	10	128
1:1 (pagal masę) amonio sulfatas nitratas : celiuliozė	>3 min. liepsna nepasirodo	-
4:1 (pagal masę) amonio sulfatas nitratas : celiuliozė	>3 min. liepsna nepasirodo	-
Celiuliozė	>3 min. liepsna nepasirodo	-
1:1 amonio nitratas : celiuliozė	60	93

Testai rodo, kad šio išradimo amonio sulfatas nitratas nėra oksidatorius.

41 pavyzdys

Šio išradimo amonio sulfato nitrato jautrumas drėgmei buvo nustatytas lyginant su amonio sulfatu ir amonio nitratu panaudojant "kritinės drėgmės" kiekio matavimus. "Kritinė drėgmė" yra tokia santykinė drėgmė (R.H.), kai duotoje temperatūroje medžiaga pradeda absorbuoti drėgmę iš atmosferos. Tyrimai buvo atlikti IFDC S-101 metodu, aprašytu "Manual For Determining Physical Properties of Fertilizer", 2 Ed., 1993, International Fertilizer Development Center, esančiame Muscle Shoals, Al.

Tirtasis amonio sulfatas buvo sumalta ir persijota medžiaga, aprašyta 1 palyginamajame pavyzdyje. Amonio nitratas buvo reagentų grynumo klasės iš Fisher Scientific. Šio išradimo amonio sulfatas nitratas susidėjo iš 23 masės

% amonio sulfato, 77 masės % 1:2 dvigubosios druskos ir iš esmės neturėjo 1:3 dvigubosios druskos arba amonio nitrato.

Išmatuoti 30 °C temperatūroje kritinės drėgmės kiekiai buvo tokie:

amonio sulfatas 80 % R.H.;

šio išradimo amonio sulfatas nitratas – 75 R.H.;

amonio nitratas – 60 % R.H.

Iš duomenų matyti, kad šio išradimo amonio sulfatas nitratas buvo daug mažiau jautrus drėgmei nei amonio nitratas ir šiuo požiūriu yra panašus į amonio sulfatą.

Tokiu būdu gana smulkiai aprašius išradimą, turėtų būti suprantama, kad nebūtina tiksliai laikytis tokių detalių, ir šios srities specialistui savaime siūlosi kiti pakeitimai ir modifikacijos, kurie visi patenka į išradimo sferą ir yra apibūdinami pridėta apibrėžtimi.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Nesprogstanti amonio sulfato nitrato mišri medžiaga, pagal Rentgeno spindulių difrakcijos analizės duomenis sudaryta iš:
nuo maždaug 14 masės % iki maždaug 35 masės % amonio sulfato $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$;
nuo maždaug 60 masės % iki maždaug 85 masės % $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2(\text{NH}_4\text{NO}_3)$ dvigubosios druskos; ir
iki maždaug 5 masės % bendro $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 3(\text{NH}_4\text{NO}_3)$ dvigubosios druskos ir amonio nitrato (NH_4NO_3) kiekio.
2. Amonio sulfato nitrato mišri medžiaga pagal 1 punktą, besiskirianti tuo, kad bendras $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 3(\text{NH}_4\text{NO}_3)$ dvigubosios druskos ir amonio nitrato (NH_4NO_3) kiekis yra nuo 0 iki maždaug 3 masės %.
3. Amonio sulfato nitrato mišri medžiaga pagal 1 punktą, besiskirianti tuo, kad ji turi nuo 0 iki maždaug 1 masės % amonio nitrato (NH_4NO_3) .
4. Amonio sulfato nitrato mišri medžiaga pagal 1 punktą, besiskirianti tuo, kad ji yra granuliu formos.
5. Nesprogstanti amonio sulfato nitrato mišri medžiaga, pagal Rentgeno spindulių difrakcijos analizės duomenis sudaryta pagrindinai iš:
nuo maždaug 14 masės % iki maždaug 35 masės % amonio sulfato $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$;
nuo maždaug 60 masės % iki maždaug 85 masės % $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2(\text{NH}_4\text{NO}_3)$ dvigubosios druskos; ir
nuo 0 iki iki maždaug 5 masės % bendro $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 3(\text{NH}_4\text{NO}_3)$ dvigubosios druskos ir amonio nitrato (NH_4NO_3) kiekio.
6. Amonio sulfato nitrato mišri medžiaga pagal 5 punktą, besiskirianti tuo, kad bendras $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 3(\text{NH}_4\text{NO}_3)$ dvigubosios druskos ir amonio nitrato (NH_4NO_3) kiekis yra nuo 0 iki maždaug 3 masės %.
7. Amonio sulfato nitrato mišri medžiaga pagal 5 punktą, besiskirianti tuo, kad ji turi nuo 0 iki maždaug 1 masės % amonio nitrato (NH_4NO_3) .
8. Amonio sulfato nitrato mišri medžiaga pagal 5 punktą, besiskirianti tuo, kad ji yra granuliu formos.

9. Amonio sulfato nitrato mišrios medžiagos gavimo būdas, besiskiriantis tuo, kad jis apima tokias stadijas:

- (a) medžiagų, susidedančių iš amonio sulfato dalelių, amonio nitrato ir vandens, įkrovimą į lydymo įrenginį, kur amonio sulfato ir amonio nitrato molekulių santykis yra nuo maždaug 0,9:1 iki maždaug 1,1:1, o vandens yra nuo daugiau nei 2 masės % iki maždaug 10 masės %, skaičiuojant pagal įkrautų medžiagų masę;
- (b) amonio nitrato sulydymą ir bent dalies amonio sulfato dalelių ištirpinimą nuo maždaug 180 °C iki maždaug 210 °C temperatūroje;
- (c) įkrautų medžiagų sąveiką nuo maždaug 180 °C iki maždaug 210 °C temperatūroje; ir
- (d) produkto sukietinimą esant šaldymo greičiui mažiausiai apie 100 °C/min.

10. Amonio sulfato nitrato mišrios medžiagos gavimo būdas, besiskiriantis tuo, kad jis apima tokias stadijas:

- (a) medžiagų, susidedančių pagrindinai iš amonio sulfato dalelių, amonio nitrato ir vandens įkrovimą į lydymo įrenginį, kur amonio sulfato ir amonio nitrato molekulių santykis yra nuo maždaug 0,9:1 iki maždaug 1,1:1, o vandens yra nuo daugiau nei 2 masės % iki maždaug 10 masės % skaičiuojant pagal įkrautų medžiagų masę;
- (b) amonio nitrato sulydymą ir bent dalies amonio sulfato dalelių ištirpinimą nuo maždaug 180 °C iki maždaug 210 °C temperatūroje;
- (c) įkrautų medžiagų sąveiką nuo maždaug 180 °C iki maždaug 210 °C temperatūroje; ir
- (d) produkto sukietinimą esant šaldymo greičiui mažiausiai apie 100 °C/min.

11. Būdas pagal 10 punktą, besiskiriantis tuo, kad amonio sulfatas ir amonio nitratas yra mažiausiai apie 90 masės % grynumo.

12. Būdas pagal 10 punktą, besiskiriantis tuo, kad amonio sulfatas ir amonio nitratas yra mažiausiai apie 95 masės % grynumo.

13. Būdas pagal 10 punktą, besiskiriantis tuo, kad amonio sulfatas ir amonio nitratas yra mažiausiai apie 97 masės % grynumo.

14. Būdas pagal 10 punktą, besiskiriantis tuo, kad mažiausiai apie 85 masės % amonio sulfato dalelių pereina per Tyler Nr.48 sieta (skylučių dydis 0,030 mm).
15. Būdas pagal 10 punktą, besiskiriantis tuo, kad mažiausiai apie 99 masės % amonio sulfato dalelių pereina per Tyler Nr.48 sieta (skylučių dydis 0,030 mm).
16. Būdas pagal 10 punktą, besiskiriantis tuo, kad mažiausiai apie 99 masės % amonio sulfato dalelių pereina per Tyler Nr.48 sieta (skylučių dydis 0,030 mm) ir mažiausiai apie 50 masės % dalelių pereina per Tyler Nr.200 sieta (skylučių dydis 0,074 mm).
17. Būdas pagal 10 punktą, besiskiriantis tuo, kad išlydymo ir reakcijos temperatūros yra nuo maždaug 190 °C iki maždaug 205 °C.
18. Būdas pagal 10 punktą, besiskiriantis tuo, kad išlydymo ir reakcijos temperatūros yra nuo maždaug 190 °C iki maždaug 200 °C.
19. Būdas pagal 10 punktą, besiskiriantis tuo, kad įkrautose medžiagose vandens yra nuo daugiau nei 2 masės % iki maždaug 5 masės %.
20. Būdas pagal 10 punktą, besiskiriantis tuo, kad įkrautose medžiagose vandens yra nuo maždaug 2,5 masės % iki maždaug 4 masės %.
21. Būdas pagal 10 punktą, besiskiriantis tuo, kad šis būdas yra vykdomas nepertraukiamai.
22. Būdas pagal 10 punktą, besiskiriantis tuo, kad produkto sukietinimas šaldant maždaug apie 100 °C/min. greičiu vyksta granuliavimo bokšte.
23. Amonio sulfato nitrato mišri medžiaga, pagaminta būdu, apimančiu tokias stadijas:
 - (a) medžiagų, susidedančių pagrindinai iš amonio sulfato dalelių, amonio nitrato ir vandens įkrovimą į lydymo įrenginį, kur amonio sulfato ir amonio nitrato molekulių santykis yra nuo maždaug 0,9:1 iki maždaug 1,1:1, o vandens yra nuo daugiau nei 2 masės % iki maždaug 10 masės %, skaičiuojant pagal įkrautų medžiagų masę;
 - (b) amonio nitrato sulydymą ir bent dalies amonio sulfato dalelių ištirpinimą nuo maždaug 180°C iki maždaug 210°C temperatūroje;
 - (c) įkrautų medžiagų sąveiką nuo maždaug 180 °C iki maždaug 210°C temperatūroje; ir

(d) produkto sukietinimą esant šaldymo greičiui mažiausiai apie 100°C/min.

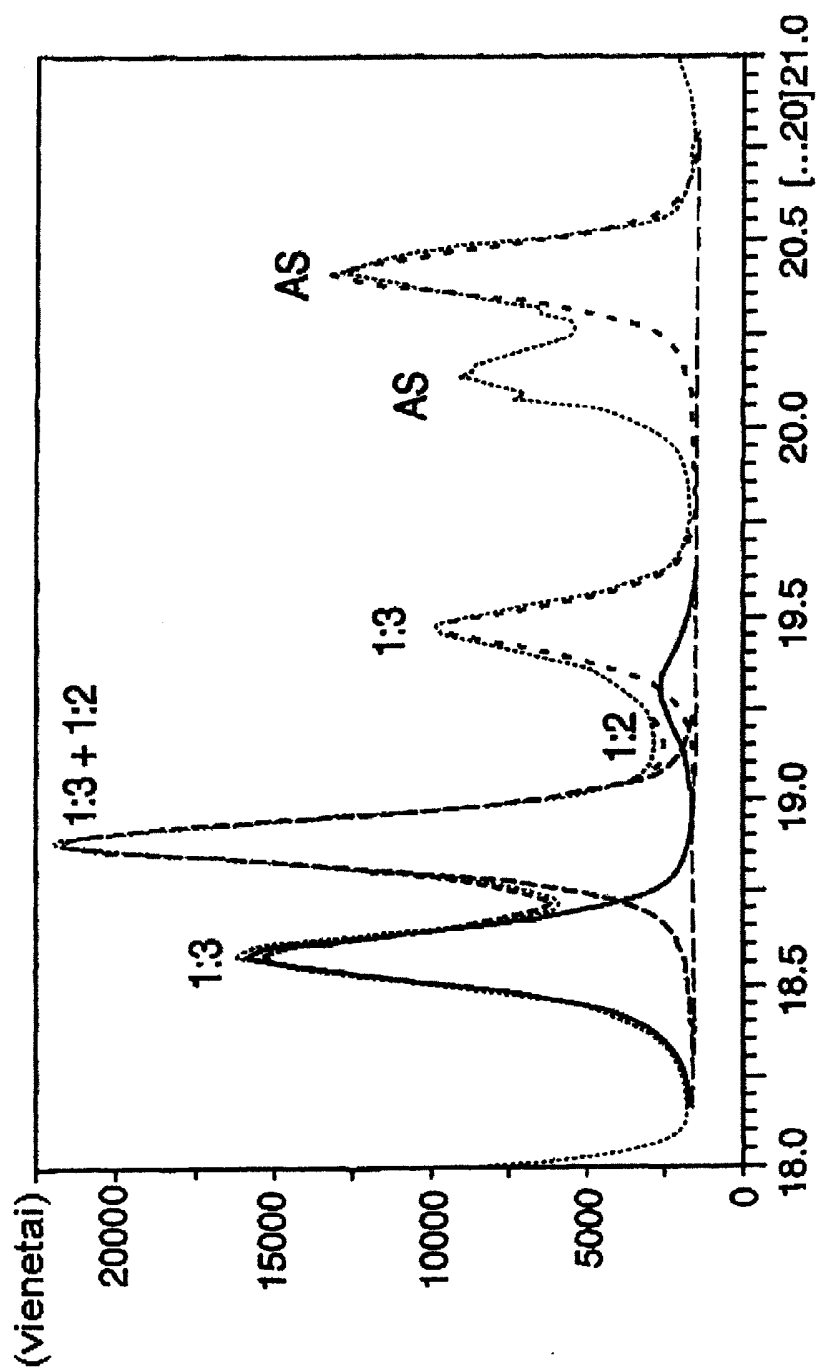


FIG. 1

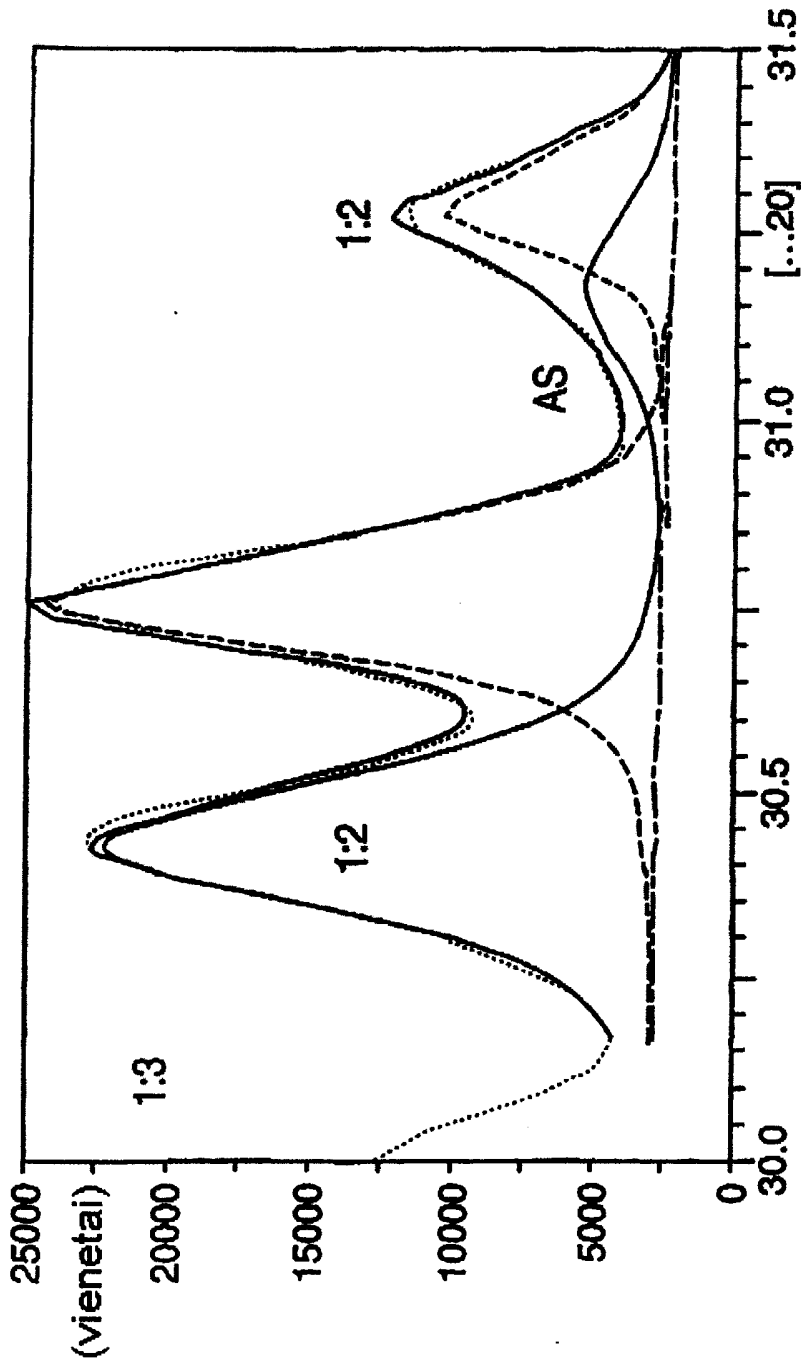


FIG. 2

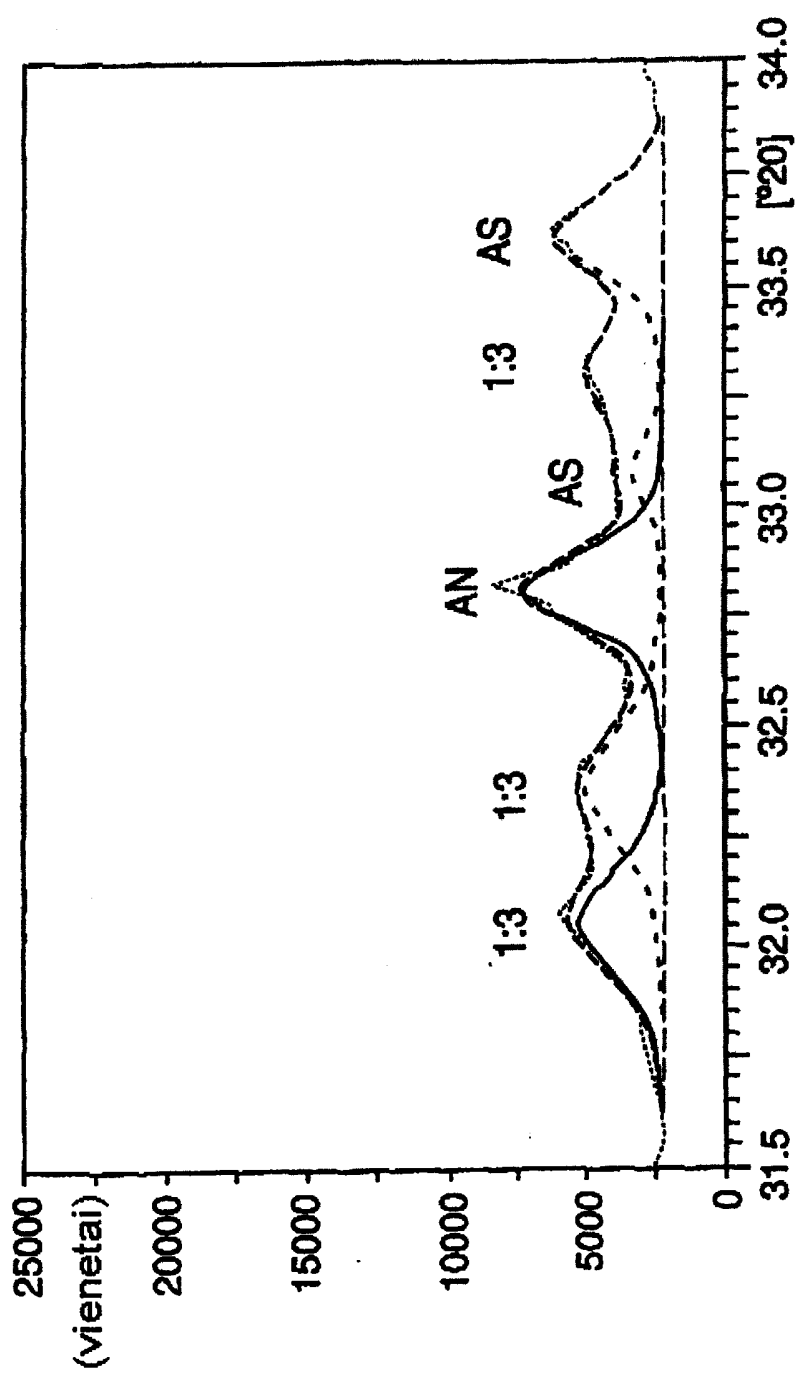


FIG. 3

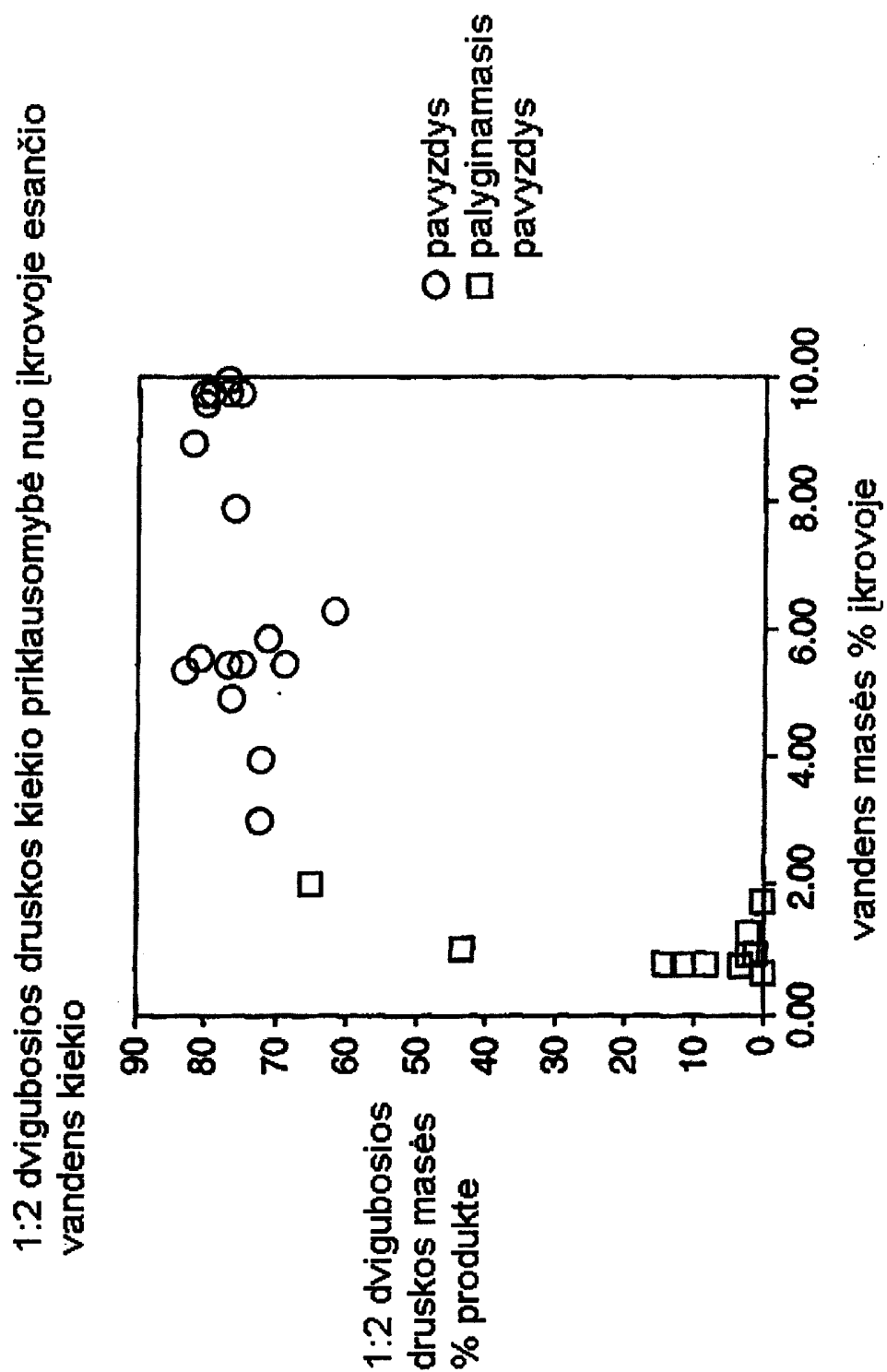


FIG. 4

1:3 dvigubosios druskos kiekio priklausomybė nuo įkrovoje esančio vandens kiekio

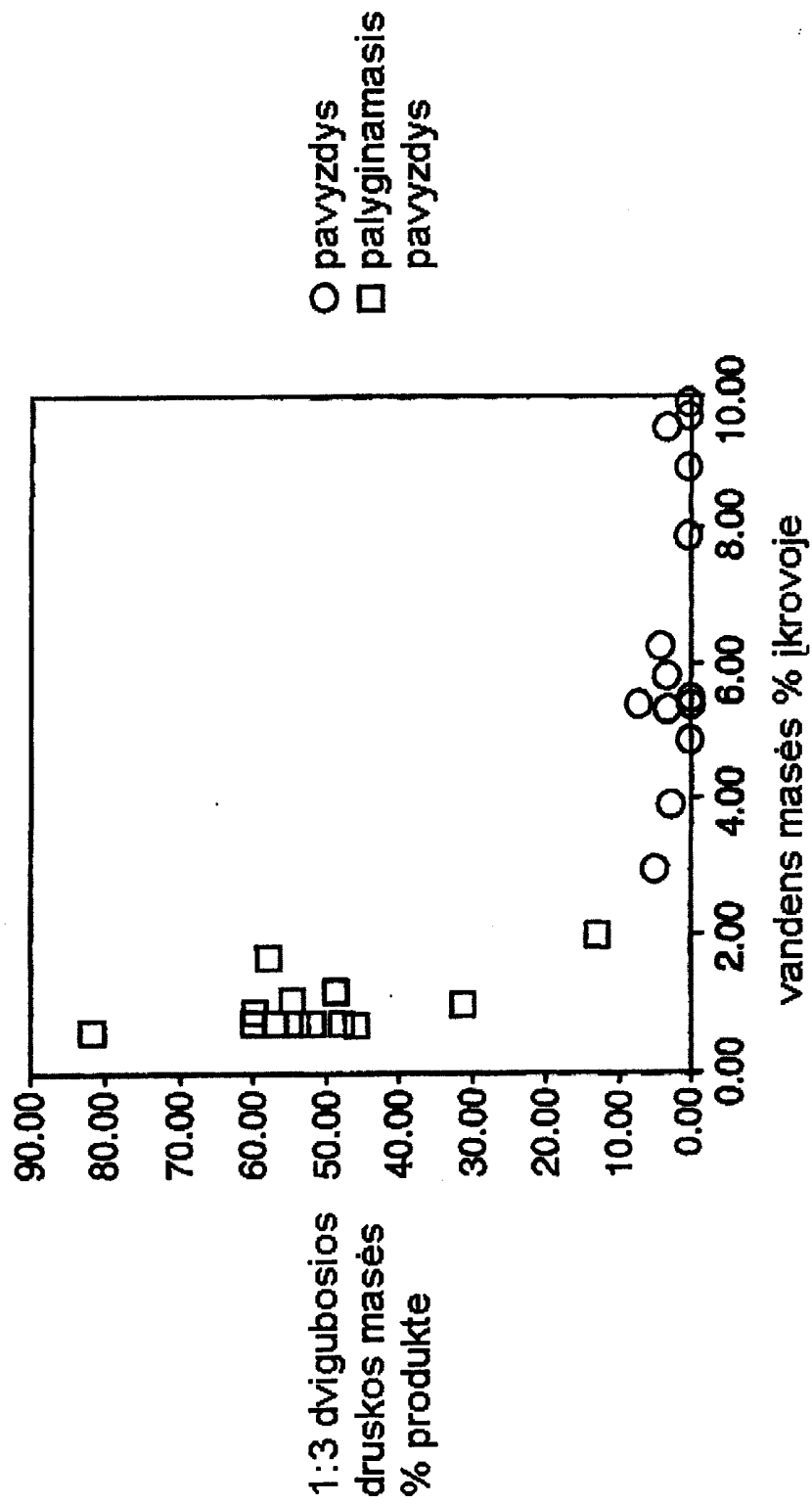


FIG. 5

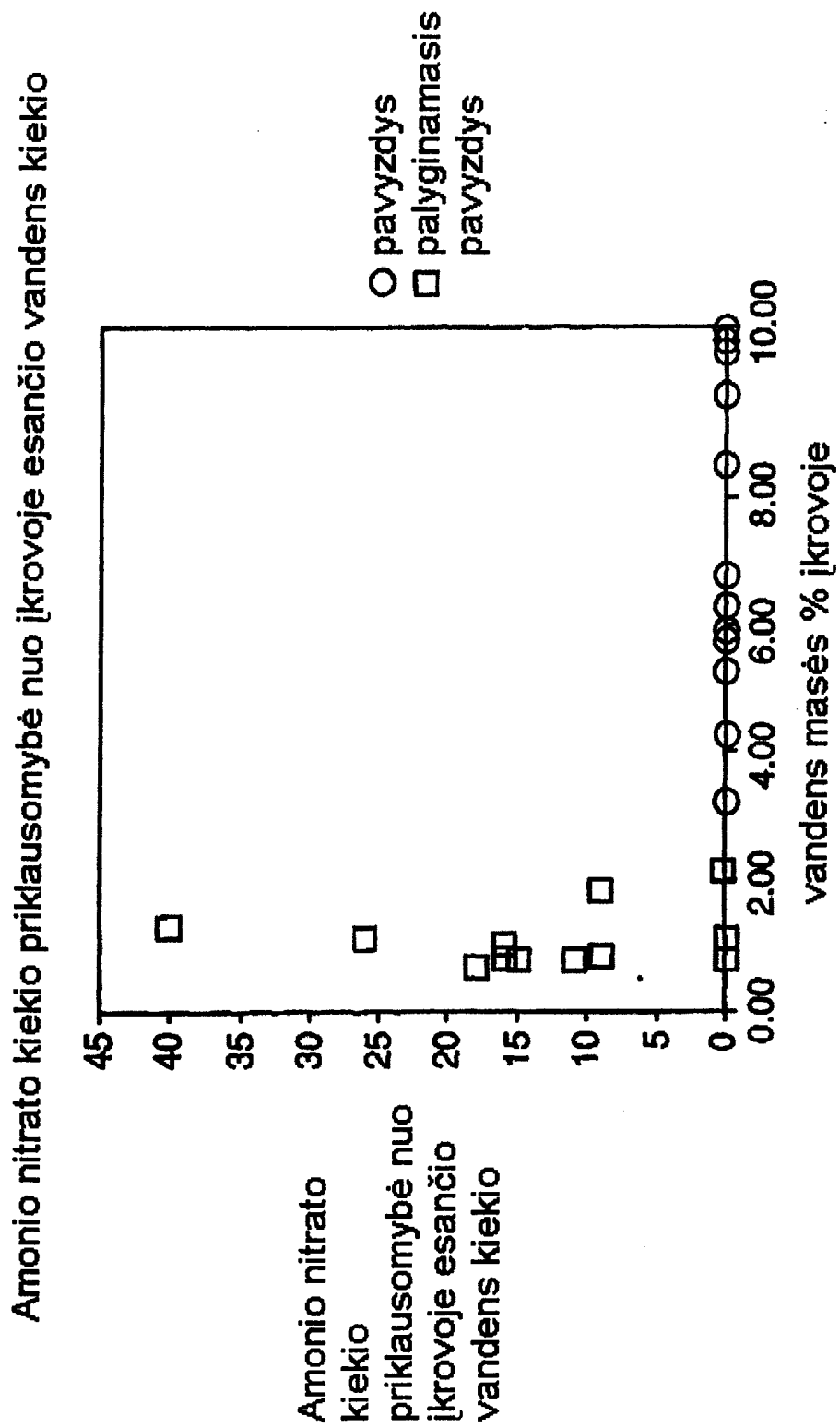


FIG. 6

1:2 dvigubosios druskos kiekio priklausomybė
nuo produkte esančio vandens kiekio

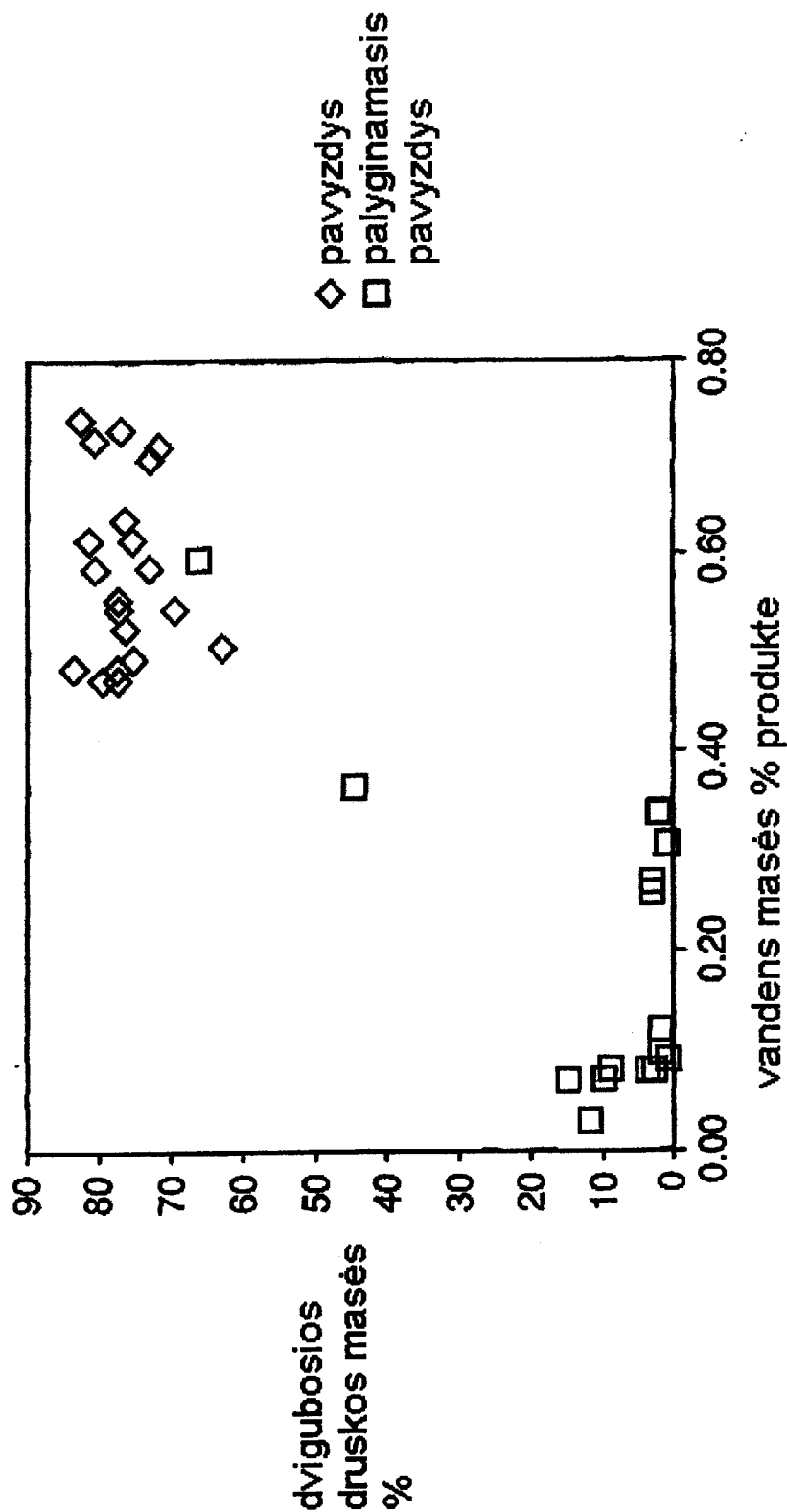


FIG. 7