

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS  
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 988 876**

(51) Int. Cl.:

**C05D 1/04** (2006.01)  
**C05D 3/00** (2006.01)  
**C05D 5/00** (2006.01)  
**C05D 9/02** (2006.01)

(12)

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.10.2018 PCT/DE2018/000297**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **09.05.2019 WO19086063**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.10.2018 E 18808209 (3)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.07.2024 EP 3704080**

---

(54) Título: **Procedimiento para la producción de granulados de fertilizante que contienen polihalita calcinada**

(30) Prioridad:

**30.10.2017 DE 102017010085**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**22.11.2024**

(73) Titular/es:

**K+S AKTIENGESELLSCHAFT (100.0%)  
Bertha-von-Suttner-Strasse 7  
34131 Kassel, DE**

(72) Inventor/es:

**KOPF, SEBASTIAN;  
DIETRICH, ARMIN;  
KESSLER, ALEXANDER y  
BAUCKE, GUIDO**

(74) Agente/Representante:

**ARIAS SANZ, Juan**

**ES 2 988 876 T3**

---

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la producción de granulados de fertilizante que contienen polihalita calcinada

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de granulados de fertilizante que contienen potasio, magnesio, calcio y sulfato, que comprende una aglomeración por prensado de un material de prensado finamente dividido, que contiene polihalita calcinada.

5 La polihalita es un mineral de la clase de los sulfatos y presenta la siguiente composición química:  $K_2Ca_2Mg[SO_4]_4 \cdot 2H_2O$ . La polihalita cristaliza en el sistema triclinico en el grupo espacial P1 (n.º de grupo espacial 2) con los parámetros de red cristalina  $a = 11,689 \text{ \AA}$ ;  $b = 16,332 \text{ \AA}$ ;  $c = 7,598 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 91,65^\circ$ ;  $\beta = 90,0^\circ$  y  $\gamma = 91,9^\circ$  así como cuatro unidades de fórmula por celda unitaria (Handbook of Mineralogy Vol. V - Polyhalite, 2003, The Mineralogical Society of America). Los mayores yacimientos de polihalita se encuentran en Europa entre otros en Austria, Alemania y Gran Bretaña así como fuera de Europa en los EE. UU., China, India, Ucrania, Turquía e Irán.

10 Debido a la combinación de los nutrientes vegetales potasio, magnesio y azufre en forma de sulfato, la polihalita es adecuada como fertilizante mineral y tiene un efecto ventajoso sobre diferentes criterios de calidad y la vitalidad de los cultivos fertilizados con la misma. Como fertilizante, la polihalita se ofrece preferentemente en forma de productos con tamaños de grano en el intervalo de desde 2 hasta 5 mm, por ejemplo como aglomerados laminados o como producto producido mediante la trituración mecánica de polihalita extraída por minería. Durante la trituración de la polihalita extraída por minería se producen grandes cantidades de polihalita finamente dividida, en la que por regla general al menos el 80 % en peso, en particular al menos el 90 % en peso de las partículas de polihalita presentan tamaños de grano como máximo de 2 mm, en particular como máximo de 1,5 mm. Esta polihalita finamente dividida es menos adecuada como fertilizante, dado que en última instancia debido al tamaño de grano reducido es difícil de manipular.

15 Por tanto, existe básicamente una demanda de un procedimiento, que permita el procesamiento adicional de grandes cantidades de polihalita finamente dividida para dar granulados de fertilizante. Por desgracia, la ductilidad de la polihalita es reducida, de modo que una granulación por prensado o aglomeración por prensado de la polihalita finamente dividida no conduce a granulados mecánicamente estables.

20 El documento DE102013004597 describe un procedimiento para la producción de granulados a partir de sales sulfatadas, no dúctiles, tales como polihalita o langbeinita, en el que se somete una mezcla de la sal finamente dividida con una gran cantidad de un producto residual que contiene azúcar, espeso, de la producción de azúcar de caña o de remolacha a una granulación por prensado. A este respecto se prensa la mezcla en primer lugar para dar costras, que se dejan madurar varias horas antes de la trituración para dar el granulado terminado, dado que las costras inicialmente son todavía muy blandas. Las resistencias alcanzadas no son satisfactorias. Además, el procedimiento requiere, debido a la fase de maduración, un mayor esfuerzo de aparatos, dado que las costras no pueden procesarse adicionalmente de manera directa sino que tienen que almacenarse de manera intermedia.

25 El documento US 2017/0137333 describe la producción de granulados de polihalita a partir de polihalita finamente dividida, en la que se mezcla la polihalita finamente dividida en primer lugar con un aglutinante, preferiblemente con almidón hinchado previamente, y a continuación se pulveriza con una mezcladora con aproximadamente el 5 % en peso de agua, para obtener un producto aglomerado previamente. Este producto aglomerado previamente se procesa adicionalmente sobre una placa de peletización añadiendo agua adicional para dar un aglomerado. El procedimiento es complejo desde el punto de vista de los aparatos en comparación con una aglomeración por prensado. Además, la utilización comparativamente grande de agua requiere un elevado esfuerzo energético para el secado de los granulados.

30 El documento US 8.551.429 describe una mezcla de sales obtenida mediante la calcinación de polihalita extraída por minería (polihalita calcinada). Durante la calcinación, la polihalita pierde el agua de cristalización unida y varía su estructura cristalina. Además varía el comportamiento de disolución. Mientras que la polihalita no calcinada solo se disuelve lentamente en agua, la polihalita calcinada contiene componentes que se disuelven rápidamente en agua. Por lo demás, en la polihalita calcinada los porcentajes de cantidad relativos de los elementos K, Ca, Mg y S, este último en forma de sulfato, son comparables a los de la polihalita. De manera correspondiente, en el documento US 8.551.429 se propone polihalita calcinada para la obtención de sulfato de potasio. Durante el procedimiento, se producen grandes cantidades de sales de calcio insolubles, que deben desecharse. Además, debido a la utilización de grandes cantidades de agua, el procedimiento es complejo y no es rentable.

35 El documento DE 10 2014 014100 describe un procedimiento para la producción de granulados de sulfato de potasio, añadiéndose al sulfato de potasio durante la granulación cloruro de potasio en una cantidad de desde el 0,1 hasta el 7,5 % en peso, en cada caso con respecto al sulfato de potasio utilizado. Antes de o durante la operación de granulación se añade adicionalmente agua con un porcentaje de desde el 0,1 hasta el 2,5 % en peso.

40 45 50 55 Por tanto, el objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento, que permita de manera sencilla y eficaz procesar grandes cantidades de polihalita finamente dividida para dar granulados de fertilizante con una resistencia mecánica suficiente. En particular, existe la demanda de un procedimiento que permita, usando un material de partida a base de polihalita, producir granulados de fertilizante, que contengan potasio, magnesio, calcio

y sulfato.

Se ha encontrado sorprendentemente que la polihalita calcinada así como mezclas de sales, que contienen polihalita calcinada en una cantidad de al menos el 10 % en peso, pueden procesarse mediante aglomeración por prensado para dar granulados mecánicamente estables, cuando al material de prensado, es decir a la polihalita calcinada o a

5 la mezcla de sales, se le añade agua en una cantidad de desde el 0,1 hasta el 7 % en peso, en particular del 0,5 al 6 % en peso y especialmente del 1 al 5 % en peso. Esto es sorprendente, dado que la propia polihalita también añadiendo agua no puede procesarse mediante aglomeración por prensado para dar un granulado estable y tampoco la polihalita calcinada sin adición de agua puede procesarse mediante aglomeración por prensado para dar 10 granulados de fertilizante estables. Debido al material de partida, el granulado de fertilizante así producido contiene potasio, magnesio, calcio y sulfato.

De manera correspondiente, la presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de granulados 15 de fertilizante que contienen potasio, magnesio, calcio y sulfato, que comprende una aglomeración por prensado de un material de prensado finamente dividido, que contiene al menos el 10 % en peso de polihalita calcinada, añadiendo al material de prensado finamente dividido suministrado a la aglomeración por prensado del 0,1 al 7 % en peso, en particular del 0,5 al 6 % en peso y especialmente del 1 al 5 % en peso de agua, con respecto a los componentes del material de prensado.

El procedimiento según la invención permite procesar la polihalita extraída por minería en forma de su producto de 20 calcinación de manera sencilla para dar granulados de fertilizante, sin que sean necesarios procedimientos de disolución o de extracción complejos. Los granulados que pueden obtenerse según el procedimiento según la invención se caracterizan además por una buena resistencia mecánica, en particular altos valores de resistencia a la rotura y bajos valores de abrasión.

El término "material de prensado" designa en este caso y en lo sucesivo el sustrato, que se suministra a la 25 aglomeración por prensado. A este respecto se trata de una sal inorgánica finamente dividida, o de una mezcla de sales inorgánicas, que está compuesta en al menos el 10 % en peso, en particular en al menos el 20 % en peso por polihalita calcinada y contiene hasta el 90 % en peso, preferiblemente no más del 80 % en peso, de una o varias 30 sales inorgánicas distintas de la polihalita calcinada. Los datos indicados en este caso en % en peso se refieren a la masa total de los componentes distintos del agua añadida del sustrato suministrado a la aglomeración por prensado. En el caso de las sales distintas de la polihalita calcinada, adicionales, se trata normalmente de sales, tal como se utilizan en fertilizantes, en particular de sulfatos y cloruros de potasio o magnesio, incluyendo sales mixtas de los mismos.

Por el término "finamente dividido" con respecto a material de prensado se entiende un rango de grano habitual para 35 la producción de granulados, en el que normalmente al menos el 80 % en peso, en particular al menos el 90 % en peso de los granos de sal en el material de prensado presenta un tamaño de grano como máximo de 2 mm, en particular como máximo 1,5 mm y especialmente como máximo 1,2 mm y presenta preferiblemente tamaños de grano en el intervalo de desde 0,01 hasta 2 mm, en particular en el intervalo de desde 0,1 hasta 1,5 mm, y especialmente en el intervalo de desde 0,2 hasta 1,2 mm, determinado por medio de análisis granulométrico según la norma DIN 66165:2016-08. El tamaño de grano medio (media en peso, valor de  $d_{50}$ ) de los granos de sal del material de prensado se encuentra normalmente en el intervalo de desde 50  $\mu\text{m}$  hasta 1500  $\mu\text{m}$ , en particular en el 40 intervalo de desde 100  $\mu\text{m}$  hasta 1200  $\mu\text{m}$ . El valor de  $d_{90}$  del material de prensado utilizado en el procedimiento según la invención se encuentra, por regla general, como máximo a 2 mm, en particular como máximo 1,5 mm y especialmente como máximo 1,2 mm.

En el caso de los tamaños de grano indicados en este caso y en lo sucesivo se trata, por regla general, de aquellos 45 valores que se determinan por medio de análisis granulométrico según la norma DIN 66165:2016-08. La determinación de los porcentajes de masa de los respectivos tamaños de grano o intervalos de tamaño de grano tiene lugar de conformidad con la norma DIN 66165:2016-08 mediante el fraccionamiento del material disperso usando varios tamices por medio de tamizado a máquina en sistemas calibrados previamente. Siempre que no se indique lo contrario, los datos de porcentaje en relación con tamaños de partícula o de grano deben entenderse como datos en % en peso. En este contexto, el valor de  $d_{90}$  designa aquel tamaño de grano, por debajo del que queda el 90 % en peso de los granos de sal. El valor de  $d_{10}$  designa aquel tamaño de grano, por debajo del que queda el 10 % en peso de los granos de sal. El valor de  $d_{50}$  designa el tamaño de grano promedio en peso. La distribución de tamaños de grano puede determinarse también mediante dispersión de luz láser (difracción de luz láser), por ejemplo según el método indicado en la norma ISO 13320:2009, en particular en el caso de partículas muy pequeñas con tamaños de partícula < 200  $\mu\text{m}$ .

Por "polihalita calcinada" se entiende una sal o mezcla de sales sulfatadas, que se obtiene mediante la calcinación 55 de polihalita. La polihalita calcinada puede obtenerse en el mercado o puede obtenerse de manera en sí conocida mediante la calcinación de polihalita. Habitualmente, una calcinación de este tipo tiene lugar a temperaturas de al menos 440 °C, en particular al menos 460 °C y especialmente al menos 480 °C, por ejemplo a temperaturas en el intervalo de desde 440 °C hasta 560 °C, en particular en el intervalo de desde 460 hasta 540 °C y especialmente en el intervalo de desde 480 hasta 520 °C. La calcinación se realiza habitualmente hasta que el material obtenido 60 presente una pérdida por calcinación, determinada mediante pérdida por calcinación a 550 °C según la norma DIN

18128:2002-12, de no más del 0,2 % en peso, en particular no más del 0,1 % en peso. La duración de la calcinación depende según la naturaleza de la finura de la polihalita utilizada, de la temperatura y del tipo de dispositivo de calcinación y puede determinarse por parte del experto en la técnica mediante ensayos rutinarios. Habitualmente, la duración de la calcinación se encuentra en el intervalo de desde 1 hasta 60 minutos, especialmente en el intervalo de desde 10 hasta 20 minutos. Dispositivos adecuados para la calcinación son, entre otros, hornos cilíndricos rotatorios, hornos de lecho fluidizado y hornos de mufla.

Por polihalita se entiende un mineral, que presenta un contenido de  $K_2Ca_2Mg[SO_4]_4 \cdot 2H_2O$  cristalino de, por regla general, al menos el 85 % en peso, en particular al menos el 90 % en peso. Además del  $K_2Ca_2Mg[SO_4]_4 \cdot 2H_2O$  cristalino, la polihalita puede contener también en cantidades minoritarias otras sales de metales alcalinos y alcalinotérreos, en particular en forma de cloruros y sulfatos. Por regla general, en el caso de la polihalita utilizada para la calcinación, se trata de una polihalita de la calidad habitual en el mercado. Preferiblemente, la polihalita utilizada para la calcinación es una polihalita finamente dividida, en particular una polihalita finamente dividida que se produce durante la trituración de polihalita extraída por minería. Sin embargo, en el caso de la polihalita puede tratarse también de material devuelto de una producción de un granulado que contiene polihalita.

La polihalita utilizada para la calcinación presenta un rango de grano, en el que normalmente al menos el 80 % en peso, en particular al menos el 90 % en peso de los granos de sal de polihalita presenta un tamaño de grano como máximo de 2 mm, en particular como máximo 1,5 mm y especialmente como máximo 1,2 mm y presenta preferiblemente tamaños de grano en el intervalo de desde 0,01 hasta 2 mm, en particular en el intervalo de desde 0,1 hasta 1,5 mm, y especialmente en el intervalo de desde 0,2 hasta 1,2 mm, determinado por medio de análisis granulométrico según la norma DIN 66165:2016-08. El tamaño de grano medio (media en peso, valor de  $d_{50}$ ) de la polihalita se encuentra normalmente en el intervalo de desde 50  $\mu m$  hasta 1500  $\mu m$ , en particular en el intervalo de desde 100  $\mu m$  hasta 1200  $\mu m$ . El valor de  $d_{90}$  de la polihalita se encuentra por regla general como máximo a 2 mm, en particular como máximo 1,5 mm y especialmente como máximo 1,2 mm.

Normalmente, una polihalita utilizada para la calcinación presentará aproximadamente la siguiente composición:

potasio: del 11,0 al 13,0 % en peso;

magnesio: del 3,4 al 4,3 % en peso;

calcio: del 11,0 al 13,5 % en peso;

sulfato: del 55,0 al 64,0 % en peso;

así como dado el caso sodio: < 2 % en peso;

dado el caso halógeno, por ejemplo cloruro: < 5 % en peso.

Además, la polihalita contiene agua de cristalización, normalmente en cantidades de desde el 5,0 hasta el 7,0 % en peso. El contenido de agua de cristalización puede determinarse a través de la pérdida por calcinación a 550 °C. La humedad residual de la polihalita, condicionada por la humedad adherida, no superará por regla general el 0,5 % en peso, con respecto a la polihalita, y se encuentra normalmente en el intervalo de desde el 0,1 hasta el 0,4 % en peso. La pérdida por desecación se determina normalmente basándose en la norma DIN EN 12880:2000, al secar una muestra de la polihalita a temperaturas en el intervalo de 105 ± 5 °C a presión ambiental hasta peso constante.

Dado que la polihalita calcinada se diferencia en su composición de la polihalita utilizada para la calcinación sustancialmente solo por la pérdida de agua de cristalización, de manera correspondiente presenta normalmente de manera aproximada la siguiente composición:

potasio: del 11,8 al 14,0 % en peso;

magnesio: del 3,6 al 4,6 % en peso;

calcio: del 11,8 al 14,6 % en peso;

sulfato: del 59,0 al 69,0 % en peso;

dado el caso sodio: < 2,5 % en peso;

dado el caso halógeno, por ejemplo cloruro: < 6 % en peso.

La polihalita calcinada presenta, por regla general, un rango de grano que es comparable al de la polihalita utilizada para la calcinación. De manera correspondiente, normalmente al menos el 80 % en peso, en particular al menos el 90 % en peso de los granos de sal de la polihalita calcinada presenta un tamaño de grano como máximo de 2 mm, en particular como máximo 1,5 mm y especialmente como máximo 1,2 mm y preferiblemente tamaños de grano en el intervalo de desde 0,01 hasta 2 mm, en particular en el intervalo de desde 0,1 hasta 1,5 mm, y especialmente en el intervalo de desde 0,2 hasta 1,2 mm, determinado por medio de análisis granulométrico según la norma DIN

66165:2016-08. El tamaño de grano medio (media en peso, valor de  $d_{50}$ ) de la polihalita calcinada se encuentra normalmente en el intervalo de desde 50  $\mu\text{m}$  hasta 1500  $\mu\text{m}$ , en particular en el intervalo de desde 100  $\mu\text{m}$  hasta 1200  $\mu\text{m}$ . El valor de  $d_{90}$  de la polihalita calcinada se encuentra, por regla general, como máximo a 2 mm, en particular como máximo 1,5 mm y especialmente como máximo 1,2 mm.

- 5 La producción de los granulados de fertilizante que contienen polihalita comprende según la invención una aglomeración por prensado de un material de prensado humedecido con agua. Según la invención, el material de prensado está compuesto en al menos el 10 % en peso, en particular en al menos el 20 % en peso por polihalita calcinada. Los datos indicados en este caso y en lo sucesivo, con respecto a la composición del material de prensado, en % en peso se refieren a la masa total de los componentes distintos del agua añadida del material de prensado.

10 En particular, el material de prensado está compuesto en al menos el 80 % en peso y preferiblemente al menos el 90 % en peso por una o varias sales inorgánicas, que se seleccionan de polihalita calcinada y mezclas de polihalita calcinada con al menos una sal adicional, que se selecciona de sulfatos y cloruros de potasio o magnesio y que se selecciona en particular de cloruro de potasio, cloruro de sodio, sulfato de sodio, sulfato de potasio, sulfato de magnesio y sus hidratos tales como el monohidrato (kieserita) o el heptahidrato (sal de Epsom o epsomita), langbeinita, es decir  $\text{K}_2\text{Mg}_2[\text{SO}_4]_3$ , y polihalita, es decir polihalita no calcinada, y sus mezclas.

15 Además, al material de prensado se le pueden añadir micronutrientes de tipo sal, tal como se usan con frecuencia en fertilizantes. A los micronutrientes de tipo sal pertenecen los compuestos de boro de tipo sal así como sales y compuestos de tipo complejos de los elementos manganeso, zinc, cobre, hierro y molibdeno. A ese respecto, el manganeso, el cobre y el zinc se utilizan preferiblemente en forma de sus sulfatos. El cobre y el hierro se utilizan preferiblemente también en forma de quelatos, por ejemplo con EDTA. El boro se utiliza preferiblemente como borato de calcio y sodio, por ejemplo en forma de ulexita, borato de sodio, borato de potasio o ácido bórico. El molibdeno se utiliza preferiblemente como molibdato de sodio o de amonio o como mezcla de los mismos. Normalmente no se supera el porcentaje de micronutrientes distintos de boro, calculados en su forma elemental, del 25 1 % en peso, con respecto a la masa total de la mezcla de sales. El contenido de boro, calculado como  $\text{B}_2\text{O}_3$ , no superará por regla general el 3 % en peso y se encuentra normalmente, siempre que esté contenido, en el intervalo de desde el 0,01 hasta el 3 % en peso, en particular del 0,01 al 2 % en peso, con respecto a la masa total de los componentes distintos de agua añadida del material de prensado.

20 30 Además, el material de prensado puede contener posibles impurezas, que están contenidas en la polihalita calcinada utilizada, y las sales adicionales. A estas pertenecen, además de las sales de sodio y de potasio sulfatadas y/o cloradas y las sales de magnesio tales como sulfato de potasio, sulfato de sodio, cloruro de sodio, ya mencionadas, los sulfatos de magnesio tales como kieserita y langbeinita,  $\text{MgO}$ ,  $\text{MgCO}_3$ , y el sulfato de calcio, incluyendo sus hidratos. El porcentaje de las sales introducidas a través de impurezas no superará por regla general el 20 % en peso, en particular el 10 % en peso.

35 40 Además, el material de prensado utilizado para la aglomeración por prensado puede contener también aglutinantes orgánicos, por ejemplo Tylose, melaza, gelatina, almidón, lignosulfonatos o sales de ácidos policarboxílicos tales como citrato de sodio o citrato de potasio o sales de ácidos grasos tal como estearato de calcio. El porcentaje de los aglutinantes orgánicos no superará normalmente el 2 % en peso y asciende preferiblemente a menos del 1 % en peso, en cada caso con respecto a la masa total de los componentes distintos de agua añadida del material de prensado.

45 En una primera forma de realización preferida de la invención, el material de prensado está compuesto en al menos el 80 % en peso, en particular en al menos el 90 % en peso, con respecto a la masa total de los componentes distintos de agua añadida del material de prensado, por polihalita calcinada. Componentes opcionales, adicionales, del material de prensado utilizado en esta forma de realización pueden ser las sales adicionales mencionadas anteriormente, así como las impurezas, los micronutrientes y los aglutinantes mencionados anteriormente. La cantidad total de los componentes adicionales no superará el 20 % en peso, en particular el 10 % en peso, con respecto a la masa total de los componentes distintos de agua añadida del material de prensado.

50 55 En una segunda forma de realización preferida de la invención, el material de prensado está compuesto en al menos el 80 % en peso, en particular en al menos el 90 % en peso, con respecto a la masa total de los componentes distintos de agua añadida del material de prensado, por una mezcla de polihalita calcinada y cloruro de potasio finamente dividido. Componentes opcionales, adicionales, del material de prensado utilizado en esta segunda forma de realización pueden ser las sales adicionales mencionadas anteriormente, así como las impurezas, los micronutrientes y los aglutinantes mencionados anteriormente. La cantidad total de los componentes adicionales no superará el 20 % en peso, en particular el 10 % en peso, con respecto a la masa total de los componentes distintos de agua añadida del material de prensado.

En esta segunda forma de realización, la razón en masa de polihalita finamente dividida con respecto a cloruro de potasio finamente dividido en el material de prensado se encuentra habitualmente en el intervalo de desde 1:5 hasta 4:1, en particular en el intervalo de desde 1:3 hasta 3:2. A ese respecto, el porcentaje en masa de cloruro de potasio finamente dividido no superará preferiblemente el 80 % en peso y en particular el 75 % en peso, con respecto a la

masa total del material de prensado, para garantizar contenidos de sulfato suficientemente altos en el granulado de fertilizante.

En el caso del cloruro de potasio finamente dividido puede tratarse básicamente de un cloruro de potasio sólido, que presenta un rango de grano habitual para la producción de granulados de cloruro de potasio, presentando normalmente al menos el 80 % en peso, en particular al menos el 90 % en peso de los granos de cloruro de potasio un tamaño de grano como máximo de 2 mm, en particular como máximo 1,5 mm y especialmente como máximo 1,2 mm y presentando preferiblemente al menos el 80 % en peso, en particular al menos el 90 % en peso de los granos de cloruro de potasio tamaños de grano en el intervalo de desde 0,01 hasta 2 mm, en particular en el intervalo de desde 0,02 hasta 1,5 mm, y especialmente en el intervalo de desde 0,05 hasta 1,2 mm, determinado por medio de análisis granulométrico según la norma DIN 66165:2016-08. El tamaño de grano medio (media en peso) del cloruro de potasio se encuentra normalmente en el intervalo de desde 20  $\mu\text{m}$  hasta 1000  $\mu\text{m}$ , en particular en el intervalo de desde 50  $\mu\text{m}$  hasta 800  $\mu\text{m}$ . El valor de  $d_{90}$  del cloruro de potasio utilizado en el procedimiento según la invención se encuentra por regla general como máximo a 2 mm, en particular como máximo 1,5 mm y especialmente como máximo 1,2 mm.

Para esta segunda forma de realización es adecuada cualquier calidad de cloruro de potasio. Normalmente se utiliza un cloruro de potasio con contenidos de potasio de al menos el 50 % en peso, calculados como  $\text{K}_2\text{O}$ , de manera correspondiente a un contenido de cloruro de potasio de al menos el 80 % en peso. En particular, un cloruro de potasio de este tipo presenta un contenido de KCl de al menos el 85,0 % en peso, por ejemplo en el intervalo de desde el 85,0 hasta el 99,9 % en peso, en particular al menos el 90 % en peso, por ejemplo en el intervalo de desde el 90 hasta el 99,9 % en peso, en cada caso con respecto a los componentes distintos de agua del cloruro de potasio. Además de KCl, el cloruro de potasio puede contener también otros componentes distintos de cloruro de potasio y agua. En el caso de estos componentes, se trata en particular de cloruro de sodio, bromuros de sodio o de potasio o halogenuros de metales alcalinotérreos tales como cloruro de magnesio y cloruro de calcio y sus óxidos. La cantidad total de tales componentes no superará por regla general el 20 % en peso, en particular el 15 % en peso y especialmente el 10 % en peso y se encuentra normalmente en el intervalo de desde el 0,1 hasta el 20 % en peso, en particular en el intervalo de desde el 0,1 hasta el 15 % en peso y especialmente en el intervalo de desde el 0,1 hasta el 10 % en peso.

En una tercera forma de realización preferida de la invención, el material de prensado está compuesto en al menos el 80 % en peso, en particular en al menos el 90 % en peso, con respecto a la masa total de los componentes distintos de agua añadida del material de prensado, por una mezcla de polihalita calcinada y al menos una sal finamente dividida B, que se selecciona de sulfato de potasio, sulfato de magnesio, sus hidratos tales como el monohidrato (kieserita) o el monohidrato sintético SMS, o el heptahidrato (sal de Epsom o epsomita), langbeinita, es decir  $\text{K}_2\text{Mg}_2[\text{SO}_4]_3$ , y polihalita no calcinada. Preferiblemente, la sal B se selecciona de polihalita, sulfato de magnesio, especialmente kieserita o SMS, sulfato de potasio y mezclas de los mismos. En particular, la sal B se selecciona de polihalita, sus mezclas con sulfato de potasio y sus mezclas con sulfato de magnesio, en particular con kieserita o SMS. Componentes opcionales, adicionales, del material de prensado utilizado en esta tercera forma de realización pueden ser las sales distintas de la sal B, adicionales, mencionadas anteriormente, así como las impurezas, los micronutrientes y los aglutinantes mencionados anteriormente. La cantidad total de los componentes adicionales no superará el 20 % en peso, en particular el 10 % en peso, con respecto a la masa total de los componentes distintos de agua añadida del material de prensado.

En esta tercera forma de realización, la razón en masa de polihalita finamente dividida con respecto a sal B en el material de prensado se encuentra habitualmente en el intervalo de desde 1:5 hasta 4:1, en particular en el intervalo de desde 1:3 hasta 3:2. A ese respecto, el porcentaje en masa de sal finamente dividida B no superará preferiblemente el 80 % en peso y en particular el 75 % en peso, con respecto a la masa total del material de prensado, para garantizar resistencias suficientemente altas del granulado de fertilizante.

Preferiblemente, la sal B presentará un rango de grano habitual para la producción de granulados, presentando normalmente al menos el 80 % en peso, en particular al menos el 90 % en peso de los granos de sal un tamaño de grano como máximo de 2 mm, en particular como máximo 1,5 mm y especialmente como máximo 1,2 mm y presentando preferiblemente al menos el 80 % en peso, en particular al menos el 90 % en peso de los granos de sal tamaños de grano en el intervalo de desde 0,01 hasta 2 mm, en particular en el intervalo de desde 0,02 hasta 1,5 mm, y especialmente en el intervalo de desde 0,05 hasta 1,2 mm, determinado por medio de análisis granulométrico según la norma DIN 66165:2016-08. El tamaño de grano medio (media en peso) de la sal B se encuentra normalmente en el intervalo de desde 20  $\mu\text{m}$  hasta 1000  $\mu\text{m}$ , en particular en el intervalo de desde 50  $\mu\text{m}$  hasta 800  $\mu\text{m}$ . El valor de  $d_{90}$  de la sal B utilizada en el procedimiento según la invención se encuentra por regla general como máximo a 2 mm, en particular como máximo 1,5 mm y especialmente como máximo 1,2 mm.

Para esta tercera forma de realización es adecuada cualquier calidad de la sal B. Normalmente se utilizará una calidad habitual en el mercado, que dado el caso contiene las impurezas típicas para la respectiva sal B. En el caso de estos componentes, se trata en particular de cloruros de metales alcalinos, tales como cloruro de sodio y cloruro de potasio, bromuros de sodio o de potasio o halogenuros de metales alcalinotérreos tales como cloruro de magnesio y cloruro de calcio y sus óxidos, así como sulfato de sodio y sulfato de calcio. La cantidad total de tales componentes no superará por regla general el 20 % en peso, en particular el 15 % en peso y especialmente el 10 %

en peso y se encuentra normalmente en el intervalo de desde el 0,1 hasta el 20 % en peso, en particular en el intervalo de desde el 0,1 hasta el 15 % en peso y especialmente en el intervalo de desde el 0,1 hasta el 10 % en peso, con respecto a la masa total de la sal B habitual en el mercado.

- 5 Según la invención, la aglomeración por prensado tiene lugar añadiendo agua. De este modo se alcanza la resistencia deseada de los granulados y se reduce la abrasión. A este respecto puede procederse de modo que se añada el agua directamente antes del suministro del material de prensado al dispositivo utilizado para la aglomeración por prensado, en lo sucesivo prensa. Sin embargo, con frecuencia se humedecerá el material de prensado en primer lugar mediante la adición de agua y entonces se utilizará el material de prensado húmedo en la aglomeración por prensado.
- 10 La cantidad de agua añadida asciende a del 0,1 al 7 % en peso, en particular del 0,5 al 6 % en peso y especialmente del 1 al 5 % en peso de agua, con respecto a los componentes sólidos distintos de agua añadida del material de prensado. Dado el caso, en la adición del agua se tendrán en cuenta posibles humedades residuales del material de prensado, que se denominan también pérdida por desecación, de modo que los límites superiores indicados para la cantidad de agua añadida del 7 % en peso, o del 6 % en peso o del 5 % en peso con respecto a la masa total se refieren a los componentes sólidos de la mezcla de sales (incluyendo el agua de cristalización unida) y los límites superiores comprenden conjuntamente el agua no unida (pérdida por desecación). Dicho de otro modo, la cantidad total de agua añadida y humedad residual no superará por regla general el 7 % en peso, o el 6 % en peso o el 5 % en peso con respecto a la masa total del material de prensado.
- 15 La provisión del material de prensado húmedo tiene lugar de manera en sí conocida mediante el mezclado de los componentes del material de prensado con agua en los porcentajes de cantidad deseados en dispositivos adecuados para ello. Dispositivos adecuados para el mezclado de los componentes del material de prensado y del agua son mezcladoras de caída libre con y sin piezas internas tales como mezcladoras de tambor y mezcladoras de anillo, mezcladoras de paletas tales como mezcladoras de cubeta, mezcladores de paletas con reja y mezcladoras de doble árbol así como mezcladoras de husillo. Si el material de prensado contiene, además de la polihalita calcinada, componentes adicionales, puede procederse también de modo que se mezcle la polihalita calcinada con el o los componentes adicionales y entonces se humedezca la mezcla con agua.
- 20 La adición del agua al material de prensado puede tener lugar directamente antes de la aglomeración por prensado, por ejemplo directamente antes del suministro del material de prensado a la prensa. Sin embargo, con frecuencia se mezclará el agua con el material de prensado y se suministrará el material de prensado a la aglomeración por prensado. El agua puede añadirse al material de prensado, que contiene ya todos los componentes necesarios para la aglomeración por prensado. Sin embargo, también pueden combinarse la adición del agua y el mezclado de los componentes sólidos del material de prensado, por ejemplo al añadir el agua durante el mezclado de los componentes sólidos o añadir el agua en forma de una disolución de uno de los componentes sólidos, por ejemplo de un micronutriente o de un aglutinante. La adición del agua puede tener lugar de manera en sí conocida, por ejemplo mediante pulverización sobre los componentes sólidos del material de prensado en dispositivos adecuados para ello, por ejemplo en uno de los dispositivos de mezclado mencionados anteriormente.
- 25 La verdadera realización de la aglomeración por prensado puede tener lugar en analogía con los procedimientos de aglomeración conocidos del estado de la técnica, que se describen por ejemplo en Wolfgang Pietsch, Agglomeration Processes, Wiley - VCH, 1<sup>a</sup> edición, 2002, en G. Heinze, Handbuch der Agglomerationstechnik, Wiley - VCH, 2000 así como en Perry's Chemical Engineers' Handbook, 7<sup>a</sup> edición, McGraw-Hill, 1997. En este caso y en lo sucesivo se utilizan de manera sinónima los términos aglomeración por prensado y granulación por prensado.
- 30 En la aglomeración por prensado se compacta o se prensa el material de prensado húmedo empleando presión. A este respecto, según el tipo de compactación/prensado se aglomeran los componentes finamente divididos del material de prensado para dar aglomerados gruesos o cordones en forma de cinta o en forma de placa. A continuación tiene lugar habitualmente una trituración del material particulado grueso, obtenido durante la compactación. Para la compactación son adecuadas básicamente todas las prensas conocidas para propósitos similares, tales como por ejemplo prensas de estampación, de extrusión, punzonadoras y de rodillos.
- 35 Preferiblemente, la compactación tiene lugar usando una prensa de rodillos. En el caso de prensas de rodillos, la compactación tiene lugar en el intersticio de dos rodillos que rotan en sentido contrario. Las superficies de los rodillos pueden ser lisas, perfiladas, por ejemplo estriadas, onduladas o gofradas, o estar equipadas con cavidades de moldeo. Un posible perfilado de la superficie de los rodillos sirve sobre todo para mejorar la relación de alimentación en el intersticio entre rodillos. Con frecuencia se utilizarán prensas de rodillos con superficie de los rodillos lisa o perfilada. En este caso, el producto de aglomeración primario es un cordón en forma de cinta o de placa que sale del intersticio entre rodillos, que se denomina también costra.
- 40 Las fuerzas de prensado necesarias para la compactación, que se refieren habitualmente a la anchura de los rodillos y se indican como fuerzas lineales, se encuentran por regla general en el intervalo de desde 1 hasta 75 kN/cm, en particular en el intervalo de desde 20 hasta 70 kN/cm y con respecto a 1000 mm de diámetro y un grosor de costra medio de 10 mm. Por regla general, la prensa de rodillos se hace funcionar a una velocidad periférica de rodillo en el intervalo de desde 0,2 hasta 1,6 m/s, por ejemplo en prensas de laboratorio la velocidad periférica puede ser

también menor. Habitualmente, la compactación tiene lugar a temperaturas en el intervalo de desde 20 hasta 100 °C o a la temperatura que se ajusta debido a la actuación de las fuerzas mecánicas sobre la mezcla de sales. Dado el caso se calentará previamente la mezcla de sales suministrada a la granulación hasta la temperatura deseada para la compactación o tiene todavía calor residual por ejemplo del secado. Dado el caso, la compactación puede realizarse en múltiples etapas.

El material obtenido durante la compactación se someterá, por regla general para ajustar el tamaño de partícula del granulado que debe producirse, a una trituración. La trituración puede tener lugar de manera en sí conocida, por ejemplo mediante molienda en dispositivos adecuados para ello, por ejemplo en trituradoras de impacto, molinos de impacto o machacadoras de rodillos.

10 Por regla general, a la verdadera operación de granulación, es decir la compactación y trituración, le sigue una clasificación del granulado. A este respecto tiene lugar una separación del granulado en granulados con el tamaño de grano según la especificación, granulados más pequeños (porcentaje fino o grano inferior) y dado el caso granulados más gruesos (porcentaje grueso o grano superior). Según la especificación es en particular un granulado, en el que al menos el 90 % en peso de las partículas de granulado presentan un tamaño de partícula o un diámetro de partícula en el intervalo de desde 1 hasta 8 mm, con frecuencia de 2 a 6 mm y en particular en el intervalo de desde 2 hasta 5 mm. La clasificación puede tener lugar según procedimientos habituales, en particular mediante tamizado.

15 El material de granulado no según la especificación, que se produce durante la clasificación, el denominado material devuelto, se suministra por regla general al proceso. El grano inferior puede realimentarse directamente al proceso. 20 El grano superior se muele, por regla general, antes de la realimentación hasta un tamaño de partícula adecuado para la aglomeración por prensado o se suministra a otra aplicación.

25 El granulado según la especificación así obtenido puede confeccionarse de manera en sí conocida, por ejemplo empaquetarse y transportarse.

30 En una forma de realización preferida de la invención se someterá el granulado que se produce en la aglomeración por prensado antes de la confección a un tratamiento posterior con agua. Siempre que se clasifique el granulado, el tratamiento posterior puede realizarse tanto antes como después de la clasificación. Siempre que la aglomeración por prensado comprenda una etapa de trituración, el tratamiento posterior tiene lugar por regla general después de la trituración y antes o a continuación de una posible clasificación.

35 Para el tratamiento posterior se humedecerá el granulado con una cantidad de agua reducida. La cantidad de agua se seleccionará, por regla general, de modo que se adsorba completamente en el granulado. Preferiblemente, para el tratamiento posterior se utilizará el agua en una cantidad de desde el 0,1 hasta el 4,0 % en peso, en particular del 0,2 al 3,0 % en peso, y especialmente del 0,5 al 2,5 % en peso, con respecto a la masa del granulado no tratado, terminado. Con frecuencia se elegirá la cantidad de agua para el tratamiento posterior de modo que la cantidad total de agua libre en el granulado tratado, es decir agua que no se encuentra unida como agua de cristalización, se encuentre en el intervalo de desde el 0,1 hasta el 7 % en peso, en particular del 0,2 al 5 % en peso y especialmente del 0,5 al 4 % en peso, con respecto a la masa total del granulado recién producido.

40 Para el tratamiento posterior se procederá, por regla general, de modo que se aplique el agua de la manera más uniforme posible, en particular en forma finamente distribuida, por ejemplo mediante pulverización o en forma atomizada, al granulado terminado. Para ello, se pulverizará o atomizará habitualmente el agua por medio de uno o varios atomizadores adecuados, por ejemplo boquillas estacionarias o rotatorias. A este respecto ha demostrado ser ventajoso que el granulado se mueva durante la aplicación del agua, en particular del agua atomizada, para conseguir una aplicación más uniforme del agua a la superficie de las partículas de granulado. En particular, se procederá de modo que se guíe el granulado en un movimiento relativo a través de un cono de pulverización o una cortina de pulverización de varios conos de pulverización que se solapan. Por ejemplo, para la aplicación del agua 45 puede procederse de modo que se guíe el granulado por medio de una cinta transportadora a través de una zona, en la que se pulveriza o atomiza agua, por ejemplo al generar uno o varios conos de pulverización o una o varias cortinas de pulverización sobre la cinta transportadora que se mueve. También puede generarse por ejemplo en el punto de transición entre dos cintas transportadoras una zona, en la que se pulveriza o atomiza agua. De este modo se consigue una aplicación especialmente uniforme del agua a la superficie de las partículas de granulado. 50 Básicamente también es posible aplicar el agua en dispositivos mixtos, por ejemplo mezcladoras de caída libre con y sin piezas internas tales como mezcladoras de tambor y mezcladoras de anillo, mezcladoras de paletas tales como mezcladoras de cubeta, mezcladoras de paletas con reja y mezcladoras de doble árbol, a la superficie de las partículas de granulado. Preferiblemente, durante la aplicación del agua se mantendrá la solicitud mecánica del granulado lo más reducida posible.

55 El agua usada para el prensado y/o para el tratamiento posterior del granulado puede ser básicamente agua pura, por ejemplo desionizada, pero también agua corriente o agua de proceso.

Dado el caso, al tratamiento posterior le puede seguir una etapa de secado y eventualmente una etapa de enfriamiento, por ejemplo, al conducir una corriente de gas, por ejemplo aire fresco, a través del granulado o

mediante suministro de calor o mediante una combinación de estas medidas.

Los granulados que pueden obtenerse según el procedimiento según la invención se caracterizan por una resistencia suficiente para granulados de fertilizante y, con ello, por una menor sensibilidad frente a la carga mecánica, tal como aparece por ejemplo durante el almacenamiento o la descarga o al voltear o transportar los granulados. Esto se manifiesta en una menor alteración de los granos y una menor formación de polvo debido a abrasión, es decir de partículas con tamaños de grano por debajo de 1 mm. Por tanto, los granulados obtenidos según la invención tienden durante el almacenamiento, en particular bajo presión, tal como aparece en unidades de apilamiento o durante el almacenamiento en silos, en menor medida a compactarse. Sorprendentemente, la resistencia mecánica mejorada de los granulados se conserva también en el caso de almacenamiento a lo largo de períodos de tiempo prolongados, de modo que las cargas mecánicas que aparecen durante la descarga o durante el volteo en los granulados obtenidos según la invención conducen también tras un almacenamiento prolongado a una menor alteración de los granos.

Por tanto, los granulados que pueden obtenerse según la invención son adecuados como fertilizante, no solo debido a sus componentes, en particular debido a la presencia simultánea de potasio, magnesio y sulfato, sino también debido a su resistencia mecánica. De manera correspondiente, los granulados que pueden obtenerse según la invención pueden utilizarse en particular en las aplicaciones de fertilizante habituales para fertilizantes que contienen potasio.

Los siguientes ejemplos sirven para explicar la invención.

Abreviaturas:

RR: resistencia a la rotura/resistencia al estallido

Ej.: ejemplo

poli. calc.: polihalita calcinada

pp: partes en peso

n.d.: no determinado

La determinación de la distribución de tamaños de grano tuvo lugar en una máquina de tamices vibratorios (de tipo Retsch AS 200 control).

La pérdida por desecación PD se determinó basándose en la norma DIN EN 12880:2000, al secar una muestra de aproximadamente 30 g en una estufa de desecación a temperaturas en el intervalo de  $105 \pm 5^\circ\text{C}$  a presión ambiental 2 h y determinar el peso de la muestra antes y después del secado.

La pérdida por calcinación se determinó basándose en la norma DIN 15935:2012, al calcinar una muestra de aproximadamente 2000 g en un horno de mufla a temperaturas en el intervalo de  $550 \pm 25^\circ\text{C}$  a presión ambiental 2 h y determinar el peso de la muestra antes y después de la calcinación. A este respecto se partió de un sólido, de modo que la pérdida por desecación de un lodo ya no desempeña ningún papel.

La resistencia al estallido o resistencia a la rotura se determinó con ayuda del analizador de resistencia a la rotura de comprimidos de tipo TBH 425D de la empresa ERWEKA basándose en mediciones en 56 gránulos individuales de diferente tamaño de partícula (fracción de 2,5 - 3,15 mm) y calculando el valor medio. Se determinó la fuerza, que era necesaria para romper el gránulo entre el punzón y la placa del analizador de resistencia a la rotura. Los gránulos con una resistencia al estallido > 400 N y aquellos con una resistencia al estallido < 10 N no se tuvieron en cuenta en la formación de valores medios.

Los valores para la abrasión se determinaron con el procedimiento de tambor rodante según Busch. Para ello se vertieron 50 g del granulado con una fracción de tamaño de grano de 2,5 - 3,15 mm junto con 70 bolas de acero (diámetro de 10 mm, 283 g) en un tambor rodante de un analizador de abrasión habitual en el mercado, por ejemplo ERWEKA, de tipo TAR 20, y se hicieron girar 10 min a  $40\text{ rpm}^{-1}$ . A continuación se tamizó el contenido del tambor en un tamiz con una anchura de malla de 5 mm, bajo el que estaba dispuesto un tamiz con una anchura de malla de 0,5 mm, 1 min en una máquina de tamizado (de tipo Retsch AS 200 control). El porcentaje fino tamizado corresponde a la abrasión.

Se usaron los siguientes materiales de entrada:

polihalita calcinada (poli. calc.):

contenido de potasio: el 12,1 % en peso

contenido de magnesio: el 4,3 % en peso

contenido de calcio: el 13,7 % en peso

contenido de sulfato: el 62,2 % en peso

contenido de cloruro (calculado): el 3,3 % en peso

contenido de sodio: el 2,3 % en peso

5 La polihalita calc. presentaba aproximadamente la siguiente distribución de tamaños de grano:

$d_{10}$ : 32,2  $\mu\text{m}$ ,  $d_{50}$ : 499,9  $\mu\text{m}$ ,  $d_{90}$ : 1026  $\mu\text{m}$ .

cloruro de potasio (KCl):

cloruro de potasio (sin tratar) con la siguiente especificación:

contenido de KCl del 96,8 % en peso (=el 60,4 % de  $\text{K}_2\text{O}$ ).

10 contenido total de Ca + Mg: el 0,29 % en peso

pérdida por desecación a 105 °C: < 0,1 % en peso.

El cloruro de potasio presentaba la siguiente distribución de tamaños de grano:  $d_{10}$ : 54,12  $\mu\text{m}$ ,  $d_{50}$ : 111,1  $\mu\text{m}$ ,  $d_{90}$ : 184,3  $\mu\text{m}$ .

Producción de los granulados:

15 Para la aglomeración por prensado, se utilizó una prensa de laboratorio de la empresa Bepex, de tipo L200/50, que presentaba dos rodillos que rotan en sentido contrario con depresiones en forma de varilla sobre la superficie de los rodillos (diámetro de rodillo de 200 mm, anchura de trabajo de 50 mm). La prensa de laboratorio se hizo funcionar con una fuerza de prensado específica de 28 kN/cm y un número de giros de rodillo de 6,2 rpm. El suministro de la mezcla de sales tuvo lugar por medio de un husillo de llenado dispuesto por encima de los rodillos de prensado. La tasa de suministro de mezcla de sales ascendió a aproximadamente de 0,5 a 2 kg/min.

20 La trituración de las costas que se producen durante la compactación por medio de la prensa de laboratorio tuvo lugar con un molino de impacto de la empresa Hazemag. El molino de impacto presentaba 2 unidades de impacto y tenía un diámetro de rotor de 300 mm. La anchura de intersticio para la unidad de impacto delantera se ajustó a 10 mm y para la unidad de impacto trasera a 5 mm. El molino de impacto se hizo funcionar con una velocidad periférica del rotor de 15 m/s. La trituración tuvo lugar directamente a continuación de la producción de las costras. El rendimiento de costras se encontraba a aproximadamente de 0,5 a 2 kg/s.

25 A continuación se clasificó el material con un dispositivo de tamizado habitual en el mercado, se separó la fracción con el tamaño de grano 2 - 5 mm (producto). La fracción con el tamaño de grano < 2 mm puede realimentarse al suministro (material fino). La porción con el tamaño de grano > 5 mm (material grueso) puede molerse y realimentarse igualmente. Para la determinación de la resistencia a la rotura o resistencia al estallido de los granulados se separó por tamizado una fracción de prueba (granulado de prueba) con un tamaño de grano de 2,5 - 3,15 mm.

30 Ejemplos 1 a 3 y ejemplo comparativo V1:

35 Se vertió polihalita calcinada junto con las partes en peso indicadas en la tabla 1 de agua, con respecto a 100 partes en peso de polihalita calcinada, a una mezcladora intensiva y se mezcló 1 min. Entonces se vertió la mezcla con una tasa de suministro de desde 0,5 hasta 2 kg/min en la prensa de laboratorio y directamente a continuación se trituró y se clasificó.

A continuación se almacenó el granulado obtenido en condiciones ambientales y tras 1 día, 7 días o 14 días se determinaron la resistencia a la rotura y la abrasión. Los resultados se agrupan en la tabla 1.

40 Ejemplos 4 a 7:

Se vertieron cloruro de potasio y polihalita calcinada en la relación en masa indicada en la tabla 1 junto con las partes en peso indicadas en la tabla 1 de agua, con respecto a 100 partes en peso de la mezcla de sales, en una mezcladora intensiva y se mezclaron 1 min. Entonces se vertió la mezcla con una tasa de suministro de desde 0,5 hasta 2 kg/min en la prensa de laboratorio y directamente a continuación se trituró y se clasificó.

45 A continuación se almacenó el granulado obtenido en condiciones ambientales y tras 1 día, 7 días o 14 días se determinaron la resistencia a la rotura y la abrasión. Los resultados se agrupan en la tabla 1.

# ES 2 988 876 T3

Tabla 1: Prensado con agua sin tratamiento posterior

			agua	abrasión	RR	abrasión	RR	abrasión	RR
Ej.	poli. calc.	KCl	pp <sup>1)</sup>	1 día		7 días		14 días	
V1	100	0	0	-*	-*	-*	-*	-*	-*
1	100	0	3	8,0 %	46 N	6,0 %	58 N	6,0 %	64 N
2	100	0	2	16,0 %	35 N	13,0 %	41 N	6,0 %	44 N
3	100	0	4	2,6 %	61 N	3,0 %	58 N	0,5 %	75 N
4	75	25	2	1,8 %	57 N	2,8 %	62 N	3,0 %	68 N
6	50	50	1	6,0 %	55 N	7,0 %	53 N	6,0 %	58 N
7	20	80	0,5	8,0 %	50 N	6,0 %	58 N	6,0 %	72 N

1) partes en peso (% en peso), con respecto a 100 partes en peso de polihalita calcinada o mezcla de polihalita calcinada y cloruro de potasio

\*) sin formación de costra, es decir no es compactable

5 Ejemplos 8 a 13:

Se procesó polihalita calcinada o una mezcla de cloruro de potasio y polihalita calcinada en los porcentajes de cantidad indicados en la tabla 2 según las instrucciones indicadas para los ejemplos 1 a 7 para dar un granulado, con la diferencia de que antes de la clasificación se mezcló el producto triturado en un recipiente de mezclado con mezclado manual con 2 partes en peso de agua por cada 100 partes en peso de granulado (tratamiento posterior).

10 A continuación se almacenó el granulado obtenido en condiciones ambientales y tras 1 día, 7 días o 14 días se determinaron la resistencia a la rotura y la abrasión. Los resultados se agrupan en la tabla 2.

Tabla 2: Prensado con agua y con tratamiento posterior (2 % en peso de H<sub>2</sub>O)

			agua	abrasión	RR	abrasión	RR	abrasión	RR
Ej.	poli. calc.	KCl	pp	1 día		7 días		14 días	
V1	100	0	0	-*	-*	-*	-*	-*	-*
8	100	0	3	2,0 %	61 N	2,2 %	60 N	2,1 %	67 N
9	100	0	2	1,0 %	50 N	2,8 %	61 N	0,4 %	60 N
10	100	0	4	3,0 %	64 N	1,8 %	67 N	0,2 %	76 N
11	75	25	2	1,2 %	70 N	1,2 %	77 N	1,1 %	73 N
12	50	50	1	1,6 %	59 N	1,6 %	60 N	1,8 %	69 N
13	20	80	0,5	2,1 %	61 N	2,2 %	82 N	2,2 %	87 N

\*) sin formación de costra, es decir no es compactable

Ejemplos 14 y 15:

15 Se procesó polihalita calcinada o una mezcla de cloruro de potasio y polihalita calcinada en los porcentajes de cantidad indicados en la tabla 3 según las instrucciones indicadas para los ejemplos 1 a 7 para dar un granulado, con la diferencia de que se mezcló la mezcla de sales antes del prensado con 0,5 partes en peso de boro (en forma de bórax) por cada 100 partes en peso de granulado.

20 A continuación se almacenó el granulado obtenido en condiciones ambientales y tras 1 día, 7 días o 14 días se determinaron la resistencia a la rotura y la abrasión. Los resultados se agrupan en la tabla 3.

# ES 2 988 876 T3

Tabla 3: Prensado con agua y el 0,5 % en peso de boro

			agua+ % de boro	abrasión	RR	abrasión	RR	abrasión	RR
Ej.	poli. calc.	KCl	pp	1 día		7 días		14 días	
14	100	0	2	14 %	42 N	10 %	52 N	10 %	49 N
15	20	80	0,5	10 %	47 N	9 %	47 N	8 %	58 N

Tabla 4

							abrasión	dureza de grano	abrasión	dureza de grano	abrasión	dureza de grano
mezcla básica	polisulfato	polihalita calcinada	kieserita	SOP	agua antes del prensado [% en peso]	1 día		7 días		14 días		
D1	50	25	0	25	2	12,0 %	36	15,0 %	37 N	16 %	38 N	
D2	25	25	25	25	2	15,0 %	38	17,0 %	41 N	14 %	39 N	
D3	25	25	0	50	2	12,0 %	39	14,0 %	40 N	12 %	46 N	

5 Tabla 5

										con tratamiento posterior - 2 %			
										abrasión	dureza de grano	abrasión	dureza de grano
mezcla básica	polisulfato	polihalita calcinada	kieserita	SOP	agua antes del prensado [% en peso]	1 día		7 días		14 días			
D1-w	50	25	0	25	2	7,0 %	45	7,0 %	43 N	7,0 %	43 N		
D2-w	25	25	25	25	2	5,0 %	51	5,0 %	49 N	6,0 %	57 N		
D3-w	25	25	0	50	2	6,0 %	53	7 %	52 N	7,0 %	52 N		

SOP = sulfato de potasio

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de granulados de fertilizante que contienen potasio, magnesio, calcio y sulfato, que comprende una aglomeración por prensado de un material de prensado finamente dividido, que contiene al menos el 10 % en peso de polihalita calcinada, añadiéndose al material de prensado finamente dividido suministrado a la aglomeración por prensado del 0,1 al 7 % en peso de agua.
- 5 2. Procedimiento según la reivindicación 1, humedeciendo uniformemente el material de prensado finamente dividido suministrado a la aglomeración por prensado con el agua y suministrando entonces el material de prensado humedecido a la aglomeración por prensado.
- 10 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, presentando al menos el 80 % en peso de las partículas del material de prensado suministrado a la aglomeración por prensado un tamaño de partícula como máximo de 2 mm, en particular en el intervalo de desde 0,1 hasta 1,5 mm.
- 15 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, pudiendo obtenerse la polihalita calcinada mediante la calcinación de una polihalita finamente dividida, que se produce durante la trituración de polihalita extraída por minería.
- 5 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, estando compuesto el material de prensado suministrado a la aglomeración por prensado en al menos el 80 % en peso por polihalita calcinada.
- 6 6. Procedimiento según la reivindicación 5, presentando al menos el 80 % en peso de las partículas de la polihalita calcinada un tamaño de partícula en el intervalo de desde 0,01 hasta 2 mm, en particular en el intervalo de desde 0,1 hasta 1,5 mm.
- 20 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, estando compuesto el material de prensado suministrado a la aglomeración por prensado en al menos el 80 % en peso por una mezcla de polihalita calcinada y cloruro de potasio.
- 8 8. Procedimiento según la reivindicación 7, presentando al menos el 80 % en peso de las partículas del cloruro de potasio en el material de prensado un tamaño de partícula en el intervalo de desde 0,01 hasta 2 mm.
- 25 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 7 u 8, presentando el cloruro de potasio finamente dividido un contenido de potasio de al menos el 50 % en peso, calculado como K<sub>2</sub>O.
- 10 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, estando compuesto el material de prensado suministrado a la aglomeración por prensado en al menos el 80 % en peso por una mezcla de polihalita calcinada y al menos una sal adicional, que debe seleccionarse de sulfato de potasio, sulfato de magnesio, sus hidratos y polihalita no calcinada.
- 30 11. Procedimiento según la reivindicación 10, presentando al menos el 80 % en peso de las partículas de la sal adicional contenida en el material de prensado un tamaño de partícula en el intervalo de desde 0,01 hasta 2 mm.
- 35 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, siguiendo a la aglomeración por prensado un tratamiento posterior del granulado recién producido con agua.
13. Procedimiento según la reivindicación 12, encontrándose la cantidad de agua usada para el tratamiento posterior en el intervalo de desde el 0,1 hasta el 4 % en peso, con respecto a la masa total del granulado recién producido.
- 40 14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 12 o 13, eligiéndose la cantidad de agua usada para el tratamiento de modo que la cantidad total de agua no unida en el granulado tratado se encuentre en el intervalo de desde el 0,1 hasta el 7 % en peso, con respecto a la masa total del granulado recién producido.
15. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, comprendiendo la producción del granulado (i) un prensado del material de prensado finamente dividido por medio de una prensa de rodillos, (ii) seguido de una trituración de las costras que se producen a ese respecto y (iii) una clasificación del granulado que se produce durante la trituración.
- 45 16. Procedimiento según la reivindicación 15, realimentando el grano inferior que se produce durante la clasificación a la aglomeración por prensado.