

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 988 877**

51 Int. Cl.:

C05D 1/02 (2006.01)

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/DE2018/000294**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.05.2019** **WO19086060**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.10.2018** **E 18811704 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.07.2024** **EP 3704078**

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

30 Prioridad:

30.10.2017 DE 102017010084

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;
THENERT, STEFAN y
BAUCKE, GUIDO

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 988 877 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

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de granulados de fertilizante que contienen polihalita, que comprende una aglomeración por prensado de una mezcla de sales, que contiene polihalita finamente dividida.

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 triclínico en el grupo espacial P1 (n.º de grupo espacial 2) con los parámetros de red cristalina $a = 11,689 \text{ Å}$; $b = 16,332 \text{ Å}$; $c = 7,598 \text{ Å}$; $\alpha = 91,65^\circ$; $\beta = 90,0^\circ$ 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.

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 presenta tamaños de grano de como máximo 2 mm, en particular de como máximo 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.

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.

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.

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.

El documento DD249007 describe un procedimiento para la producción de un fertilizante de potasio-magnesio sulfatado, pobre en cloro.

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.

Se ha encontrado sorprendentemente que mezclas de sales a partir de polihalita finamente dividida con cloruro de potasio finamente dividido, en las que la razón en masa de polihalita finamente dividida con respecto a cloruro de potasio finamente dividido se encuentra en el intervalo de desde 1:5 hasta 4:1, en particular en el intervalo de desde 1:3 hasta 3:2, pueden procesarse de manera sencilla mediante una aglomeración por prensado para dar un granulado con una resistencia suficientemente alta.

De manera correspondiente, la presente invención se refiere a un procedimiento definido en las reivindicaciones para la producción de granulados de fertilizante que contienen polihalita, que comprende una aglomeración por prensado de una mezcla de sales a partir de polihalita finamente dividida con cloruro de potasio finamente dividido, encontrándose la razón en masa de polihalita finamente dividida con respecto a cloruro de potasio finamente dividido en el intervalo de desde 1:5 hasta 4:1, en particular en el intervalo de desde 1:4 hasta 3:2.

Los granulados que pueden obtenerse según el procedimiento según la invención se caracterizan por una resistencia mecánica suficiente, en particular por valores de resistencia a la rotura aceptables y valores de abrasión aceptables. Además resulta ventajoso que las costras que se producen durante el procedimiento puedan procesarse adicionalmente de manera directa para dar los granulados.

- 5 Por polihalita se entiende según la invención un mineral, que presenta un contenido de $K_2Ca_2Mg[SO_4]_4 \cdot 2H_2O$ cristalino, por regla general, de al menos el 85 % en peso, en particular al menos el 90 % en peso. En el caso de la polihalita utilizada en el procedimiento según la invención se trata de polihalita no calcinada. Por regla general, se trata de una polihalita de la calidad habitual en el mercado. Preferiblemente, la polihalita es una polihalita finamente dividida y/o un polvo de polihalita 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.

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. Normalmente, una polihalita utilizada en el procedimiento según la invención presentará aproximadamente la siguiente composición:

- 15 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;

- 20 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.

- 25 El contenido de sodio de la polihalita utilizada en el procedimiento según la invención se encuentra, por regla general, por debajo del 2 % en peso y el contenido de cloruro se encuentra normalmente por debajo del 5 % en peso.

- Por el término "finamente dividido" con respecto a la polihalita se entiende un rango de grano habitual para 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 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}) del cloruro de potasio se encuentra normalmente en el intervalo de desde 50 μm hasta 1500 μm , en particular en el intervalo de desde 100 μm hasta 1200 μm . El valor de d_{90} de la polihalita 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.

- En el caso de los tamaños de grano indicados en este caso y en lo sucesivo se trata, por regla general, de aquellos 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 tamaños 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 mecánico 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 $< 200 \mu m$.

- 50 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 μm hasta 1000 μm , en particular en el intervalo de desde 50 μm hasta 800 μm . 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.

El procedimiento según la invención es adecuado, por regla general, para 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 K_2O , 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 halógenos 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.

La producción de los granulados de fertilizante que contienen polihalita comprende según la invención una aglomeración por prensado de una mezcla de sales a partir de polihalita y cloruro de potasio. La mezcla de sales utilizada en el procedimiento según la invención puede estar compuesta exclusivamente por la mezcla de polihalita y cloruro de potasio o puede contener también cantidades minoritarias de sales adicionales así como agua, que no está unida como agua de cristalización. Según la invención, el $\text{K}_2\text{Ca}_2\text{Mg}[\text{SO}_4]_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y el KCl representan al menos el 80 % en peso y en particular al menos el 85 % en peso de la masa total de los componentes sólidos contenidos en la mezcla de sales utilizada para la aglomeración por prensado, es decir de los componentes que son distintos de la posible agua no unida como agua de cristalización. De manera correspondiente, el porcentaje de sales, que son distintas de $\text{K}_2\text{Ca}_2\text{Mg}[\text{SO}_4]_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y KCl, no superará por regla general el 20 % en peso y especialmente el 15 % en peso, con respecto a la masa total de los componentes sólidos de la mezcla de sales.

Según la invención, la razón en masa de polihalita finamente dividida con respecto a cloruro de potasio finamente dividido en la mezcla de sales utilizada para la aglomeración por prensado se encuentra 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 de los componentes sólidos contenidos en la mezcla de sales, para garantizar contenidos de sulfato suficientemente altos en el granulado de fertilizante. El porcentaje de cloruro de potasio no superará preferiblemente el 25 % en peso, en particular el 30 % en peso y especialmente el 40 % en peso de la masa total de los componentes sólidos contenidos en la mezcla de sales, para conseguir resistencias suficientes de los granulados.

Las sales adicionales son, además de posible impurezas que estén contenidas en la polihalita y el cloruro de potasio utilizados, sales de sodio y de potasio y sales de magnesio sulfatadas tales como sulfato de potasio, sulfato de sodio, sulfatos de magnesio tales como kieserita y langbeinita, MgO , MgCO_3 , y sulfato de calcio, incluyendo sus hidratos, así como micronutrientes de tipo sal, tal como se utilizan 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, el porcentaje de micronutrientes distintos de boro, calculados en su forma elemental, no superará el 1 % en peso, con respecto a la masa total de la mezcla de sales. El contenido de boro, calculado como B_2O_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 de la mezcla de sales utilizada según la invención.

Además, las mezclas de sales utilizadas para la aglomeración por prensado pueden 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 tales 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 de la mezcla de sales.

La producción de la mezcla de sales tiene lugar de manera en sí conocida mediante el mezclado de los componentes de la mezcla de sales en los porcentajes de cantidad deseados en dispositivos adecuados para ello. Dispositivos adecuados para el mezclado de los componentes de la mezcla de sales 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, mezcladoras de paletas con reja y mezcladoras de doble árbol así como mezcladoras

de husillo.

En una forma de realización preferida de la invención se utilizará una mezcla de sales húmeda en la aglomeración por prensado, que además del agua de cristalización contenida en la mezcla de sales contiene agua libre, concretamente de manera preferible del 0,1 al 3 % en peso, en particular del 0,2 al 2,8 % en peso y especialmente del 0,5 al 2,5 % en peso de agua libre, con respecto a los componentes sólidos del material en bruto de cloruro de potasio. De este modo se aumenta la resistencia de los granulados y se reduce la abrasión.

A este respecto se procederá, por regla general, de modo que se añada a la mezcla de sales antes de la aglomeración por prensado del 0,1 al 3,0 % en peso, en particular del 0,2 al 2,8 % en peso y especialmente del 0,5 al 2,5 % en peso, con respecto al peso de la mezcla de sales, de agua. Dado el caso, en la adición del agua se tendrán en cuenta posibles humedades residuales de la mezcla de sales, que se denominan también pérdida por desecación, de modo que las cantidades de agua indicadas en este caso se refieren a la masa total de los componentes sólidos de la mezcla de sales (incluyendo el agua de cristalización unida).

La adición del agua a la mezcla de sales puede tener lugar directamente antes de la aglomeración por prensado, por ejemplo directamente antes del suministro de la mezcla de sales a la prensa. Sin embargo, con frecuencia se mezclará el agua con la mezcla de sales y a continuación se suministrará la mezcla de sales húmeda a la aglomeración por prensado. El agua puede añadirse a la mezcla de sales, que ya contiene todos los componentes necesarios para la aglomeración por prensado. Sin embargo, también puede combinarse la adición del agua y el mezclado de los componentes sólidos de la mezcla de sales, por ejemplo al añadir el agua durante el mezclado de los componentes sólidos o al 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 de la mezcla de sales en dispositivos adecuados para ello, por ejemplo en uno de los dispositivos de mezclado mencionados anteriormente.

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, 1ª edición, 2002, en G. Heinze, Handbuch der Agglomerationstechnik, Wiley - VCH, 2000 así como en Perry's Chemical Engineers' Handbook, 7ª edición, McGraw-Hill, 1997. En este caso y en lo sucesivo se usarán de manera sinónima los términos aglomeración por prensado y granulación por prensado.

En la aglomeración por prensado se compacta o prensa la mezcla de sales seca o húmeda a partir de polihalita y cloruro de potasio empleando presión. A este respecto, según el tipo de compactación/prensado se aglomeran los componentes finamente divididos de la mezcla de sales para dar aglomerados gruesos o cordones en forma de cinta. 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.

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 también se denomina costra.

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. 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.

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 presenta 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.

- 5 El material de granulado no según la especificación, que se produce durante la clasificación, el denominado material devuelto, se realimenta por regla general al proceso. El grano inferior puede realimentarse directamente al proceso. 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.

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

- 10 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.

- 15 Para el tratamiento posterior se humedecerá el granulado con una cantidad de agua reducida. La cantidad de agua se elige, 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 3,0 % en peso, en particular del 0,2 al 2,5 % en peso y especialmente del 0,5 al 2,0 % en peso, con respecto a la masa del granulado no tratado, terminado. Siempre que para la producción del granulado se haya utilizado una mezcla de sales húmeda, se elegirá la cantidad de agua para el tratamiento posterior preferiblemente 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 5 % en peso, en particular del 0,2 al 4 % en peso y especialmente del 0,5 al 3,5 % en peso, con respecto a la masa total del granulado recién producido.

- 25 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 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. 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 sollicitación mecánica del granulado lo más reducida posible.

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.

- 45 Dado el caso, al tratamiento posterior le puede seguir una etapa de secado, 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.

- 50 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 mantiene también en el caso de almacenamiento a lo largo de periodos 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 azufre, 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.

- 5 Los siguientes ejemplos sirven para explicar la invención.

Abreviaturas:

RR: resistencia a la rotura/resistencia al estallido

Ej.: ejemplo

n.d.: no determinado

- 10 La determinación de la distribución de tamaños de grano tuvo lugar en una máquina de tamices vibratorios (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.

- 15 La pérdida por calcinación se determinó basándose en la norma DIN EN 15935:2012 (con la diferencia de que previamente no se secó a 105°C), 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 del secado.

- 20 La resistencia al estallido o resistencia a la rotura se determinó con ayuda del analizador de resistencia a la rotura de comprimidos 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 $> 400\text{ N}$ y aquellos con una resistencia al estallido $< 10\text{ N}$ no se tuvieron en cuenta en la formación de valores medios.

- 25 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, tipo TAR 20, y se hicieron girar 10 min a 40 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:

cloruro de potasio 1 (KCl-1):

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

- 35 contenido de KCl del 96,8 % en peso (= el 60,4 % de K_2O).

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 μm , d_{50} : 111,1 μm , d_{90} : 184,3 μm .

- 40 cloruro de potasio 2 (KCl-2):

contenido de KCl del 91,7 % en peso (= el 57,8 % de K_2O)

contenido de NaCl del 8,3 % en peso.

Las partículas del cloruro de potasio 2 presentaban tamaños de grano por debajo de 500 μm .

polihalita:

- 45 contenido de potasio: el 11,4 % en peso

contenido de magnesio: el 4,1 % en peso

contenido de calcio: el 12,6 % en peso

contenido de sulfato: el 59,6 % en peso

contenido de cloruro: el 3,1 % en peso

contenido de sodio: el 1,9 % en peso

5 pérdida por desecación a 105 °C: < 0,3 % en peso.

pérdida por calcinación a 550 °C: el 6,7 % en peso.

La polihalita presentaba la siguiente distribución de tamaños de grano:

d_{10} : 8,3 μm , d_{50} : 475,4 μm , d_{90} : 836,5 μm .

Producción de los granulados:

10 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
15 tasa de suministro de mezcla de sales ascendió a aproximadamente de 0,5 a 2 kg/min.

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
20 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 en aproximadamente de 0,5 a 2 kg/s.

A continuación, se clasificó el material con un dispositivo de tamizado habitual en el mercado, se separó la fracción con el tamaño de grano de 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
25 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.

Ejemplos 1 a 4 y ejemplo comparativo V1:

30 Se vertieron cloruro de potasio 1 y polihalita en la razón en masa indicada en la tabla 1 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.

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.

Ejemplo 5:

35 Se vertieron cloruro de potasio 2 y polihalita en la razón en masa indicada en la tabla 1 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.

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 Tabla 1: Prensado sin adición de agua sin tratamiento posterior

	sin agua		abrasión	RR	abrasión	RR	abrasión	RR
Ej.	polihalita	KCl-1	1 día		7 días		14 días	
V1	100	0	92 %	10 N	n.d.	n.d.	88 %	10 N
1	60	40	40 %	25 N	38 %	28 N	38 %	25 N
2	50	50	24 %	33 N	24 %	34 N	23 %	32 N

3	43	57	20 %	37 N	20 %	36 N	20 %	38 N
4	20	80	10 %	48 N	8 %	57 N	8 %	76 N
	polihalita	KCI-2						
5	55	45	44 %	27 N	38 %	26 N	39 %	27 N

Ejemplos 6 a 9 y ejemplo comparativo V2:

Se procesaron cloruro de potasio 1 y polihalita en la razón en masa indicada en la tabla 2 según las instrucciones indicadas para los ejemplos 1 a 5 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).

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 sin adición de agua con tratamiento posterior (2 % en peso de H₂O)

	sin agua + tratamiento posterior		abrasión	RR	abrasión	RR	abrasión	RR
Ej.	polihalita	KCI-1	1 día		7 días		14 días	
V2	100	0	90 %	12 N	n.d.	n.d.	80 %	14 N
6	75	25	63 %	22 N	64 %	20 N	56 %	21 N
7	60	40	22 %	17 N	12 %	36 N	n.d.	n.d.
8	50	50	5 %	24 N	8 %	43 N	n.d.	n.d.
9	43	57	6 %	21 N	8 %	45 N	n.d.	n.d.

Ejemplos 10 a 12 y ejemplo comparativo V3:

Se vertieron cloruro de potasio 1 y polihalita en la razón en masa indicada en la tabla 3 junto con 1 parte en peso 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.

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.

Tabla 3: Prensado con adición de agua (1 % de H₂O) sin tratamiento posterior

	1 % en peso de agua		abrasión	RR	abrasión	RR	abrasión	RR
Ej.	polihalita	KCI-1	1 día		7 días		14 días	
V3	100	0	80 %	17 N	60 %	22 N	61 %	18 N
10	75	25	48 %	25 N	32 %	25 N	31 %	25 N
11	50	50	26 %	30 N	21 %	34 N	20 %	34 N
12	40	60	19 %	30 N	14 %	42 N	15 %	45 N

Ejemplos 13 a 15:

Se procesaron cloruro de potasio 1 y polihalita en la razón en masa indicada en la tabla 4 según las instrucciones indicadas para los ejemplos 10 a 12 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 1 parte en peso de agua por cada 100 partes en peso de granulado (tratamiento posterior).

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 4.

Tabla 4: Prensado con adición de agua (1 % de H₂O) y con tratamiento posterior (1 % de H₂O)

	1 % en peso de agua + tratamiento posterior		abrasión	RR	abrasión	RR	abrasión	RR
Ej.	polihalita	KCl-1	1 día		7 días		14 días	
13	75	25	34 %	25 N	33 %	26 N	31 %	30 N
14	50	50	16 %	34 N	15 %	36 N	15 %	37 N
15	40	60	13 %	42 N	12 %	44 N	12 %	43 N

Ejemplo 16:

- 5 Se procesaron cloruro de potasio 1 y polihalita en la razón en masa indicada en la tabla 5 según las instrucciones indicadas para los ejemplos 10 a 12 para dar un granulado, con la diferencia de que se mezcló la mezcla de sales antes del prensado con 2 partes en peso de agua por cada 100 partes en peso de granulado.

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 5.

Tabla 5: Prensado con adición de agua (2 % de H₂O) sin tratamiento posterior

	2 % en peso de agua		abrasión	RR	abrasión	RR	abrasión	RR
Ej.	polihalita	KCl-1	1 día		7 días		14 días	
16	75	25	51 %	12 N	33 %	23 N	34 %	23 N

- 10 Ejemplo 17:

Se procesó una mezcla de sales, que contenía cloruro de potasio 1 y polihalita en la razón en masa indicada en la tabla 6 y además bórax, según las instrucciones indicadas para los ejemplos 1 a 4 para dar un granulado. La cantidad de bórax se eligió de modo que el contenido de boro elemental ascendiese al 0,5 % en peso, con respecto a la cantidad total de cloruro de potasio y polihalita.

- 15 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 6.

Tabla 6: Prensado sin adición de agua y sin tratamiento posterior

	0,5 % en peso de boro + sin agua		abrasión	RR	abrasión	RR	abrasión	RR
Ej.	polihalita	KCl-1	1 día		7 días		14 días	
17	60	40	26 %	28 N	25 %	33 N	26 %	32 N

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de granulados de fertilizante que contienen polihalita, que comprende una aglomeración por prensado de una mezcla de sales a partir de polihalita finamente dividida con cloruro de potasio finamente dividido, encontrándose la razón en masa de polihalita finamente dividida con respecto a cloruro de potasio finamente dividido en el intervalo de desde 1:5 hasta 4:1, representando el $K_2Ca_2Mg[SO_4]_4 \cdot 2H_2O$ y el KCl al menos el 80 % en peso y en particular al menos el 85 % en peso de la masa total de los componentes sólidos contenidos en la mezcla de sales utilizada para la aglomeración por prensado.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, añadiendo a la mezcla de sales antes de la aglomeración por prensado del 0,1 al 3,0 % en peso, con respecto al peso de la mezcla de sales, de agua.
3. Procedimiento según la reivindicación 2, mezclando el agua con la mezcla de sales y suministrando la mezcla de sales húmeda a la aglomeración por prensado.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, presentando al menos el 80 % en peso de las partículas de la polihalita finamente dividida en la mezcla de sales un tamaño de partícula en el intervalo de desde 0,01 hasta 2 mm.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, siendo la polihalita finamente dividida una polihalita finamente dividida que se produce durante la trituración de polihalita extraída por minería.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, presentando al menos el 80 % en peso de las partículas del cloruro de potasio finamente dividido en la mezcla de sales un tamaño de partícula en el intervalo de desde 0,01 hasta 2 mm.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, presentando el cloruro de potasio finamente dividido un contenido de potasio de al menos el 50 % en peso, calculado como K_2O .
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, siguiendo a la aglomeración por prensado un tratamiento del granulado recién producido con agua.
9. Procedimiento según la reivindicación 8, encontrándose la cantidad de agua usada para el tratamiento en el intervalo de desde el 0,1 hasta el 3,0 % en peso, con respecto a la masa total del granulado recién producido.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 8 o 9, 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 5 % en peso, con respecto a la masa total del granulado recién producido.
11. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, comprendiendo la producción del granulado (i) un prensado de la mezcla de sales 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.
12. Procedimiento según la reivindicación 11, realimentando el grano inferior que se produce durante la clasificación a la aglomeración por prensado.