

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 948 794**

51 Int. Cl.:

C05C 9/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.09.2019 PCT/DE2019/000240**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.04.2020 WO20064036**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.09.2019 E 19782898 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.03.2023 EP 3856705**

54 Título: **Granulados a base de urea y polihalita calcinada**

30 Prioridad:

25.09.2018 DE 102018007539

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

19.09.2023

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SCHERR, DAVID;
BAUCKE, GUIDO;
DRESSEL, STEFAN;
THENERT, STEFAN y
DIETRICH, ARMIN**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 948 794 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

Granulados a base de urea y polihalita calcinada

La presente invención se refiere a granulados de fertilizante que contienen magnesio, calcio, potasio, sulfato y urea. La presente comunicación se refiere también a un procedimiento para preparar los granulados de fertilizante de acuerdo con la invención y al uso de los granulados de fertilizante como fertilizante o en composiciones de fertilizante.

Aunque el magnesio, como octavo elemento más común, está presente en la corteza terrestre en aproximadamente 1,94 %, los suelos presentan a menudo una deficiencia de magnesio. Por ello, se utilizan ampliamente sales de magnesio como fertilizantes o aditivos para fertilizantes. En particular, se utiliza como fertilizante o aditivo para fertilizante el sulfato de magnesio, frecuentemente en forma del monohidrato, del 5/4-hidrato o del heptahidrato (sal de Epsom). En este caso, el sulfato de magnesio se emplea típicamente en forma de granulados con contenido de sulfato de magnesio, que eventualmente contienen otros macronutrientes tales como potasio, fósforo o nitrógeno, y eventualmente micronutrientes tales como manganeso, zinc, cobre, hierro, molibdeno o boro. Se prefieren estos macro y micronutrientes, y eventualmente otros, para proporcionar un perfil de nutrientes completo.

A menudo se desea utilizar para la fertilización sulfato de magnesio junto con urea. Por ejemplo, B. von Rheinbaben, Fertilizer Research 11 (1987), describe que el uso conjunto de monohidrato de sulfato de magnesio y urea conduce a una disminución de la pérdida de nitrógeno. Sin embargo, existen límites para el uso conjunto de magnesio y nitrógeno. Por ejemplo, las mezclas sólidas de granulados de sulfato de magnesio y urea no son estables durante el almacenamiento. A menudo se da, tras un breve tiempo, una reacción de los dos componentes de la mezcla con la humedad ambiental, con lo cual se forman masas pastosas que además sufren deliquesencia fácilmente y, por lo tanto, son difíciles de manipular. Dichas mezclas ya no se pueden aplicar como fertilizante en forma sólida. Incluso cuando se almacena en un lugar seco, al cabo de algún tiempo se observa la formación de grumos en la mezcla. Estos problemas surgen en particular en el caso de granulados con elevada proporción de magnesio.

Para solucionar esta problemática, el documento WO 2013/098367 propone sulfato de magnesio y urea en forma de un compuesto complejo $[MgSO_4 \cdot m CO(NH_2)_2 \cdot n H_2O]$, donde m está en el intervalo de 0,9 a 1,1 y n está en el intervalo de 2,9 a 3,1, pudiendo contener las composiciones allí descritas poco o nada de $MgSO_4$ libre y menos de 10 % en peso de urea no ligada. La preparación se efectúa por transformación de sulfato de magnesio calcinado (CMS, por sus siglas en inglés) con urea.

El documento WO 2014/096372 sigue un similar planteamiento de solución, describiéndose en el mismo composiciones que están constituidas esencialmente por un compuesto complejo de sulfato de magnesio y urea de fórmula $[MgSO_4 \cdot m CO(NH_2)_2 \cdot p H_2O]$, donde m está en el intervalo de 0,9 a 1,1 y p está en el intervalo de 1,9 a 2,1, o una mezcla de los mismos con el trihidrato correspondiente ($p = 2,9 - 3,1$). El documento GB 2 544 340 A da a conocer un granulado de fertilizante que contiene un núcleo de urea y un revestimiento de polihalita.

Resulta inconveniente el hecho de que los compuestos complejos deban prepararse de antemano y sea necesario triturar las masas de reacción. No es posible preparar así granulados esféricos. Además, estas composiciones solo poseen un bajo contenido de nitrógeno. Resulta inconveniente, además, el hecho de que para la preparación se requiera CMS como material de partida, el cual debe prepararse primeramente de manera laboriosa mediante la deshidratación de kieserita a 450 °C. Además, tales productos presentan una elevada proporción de material finamente dividido, lo que resulta inconveniente para diversas aplicaciones.

Es misión de la presente invención, por lo tanto, proporcionar granulados de fertilizante que no presenten los inconvenientes conocidos del estado de la técnica. En particular, los granulados deben presentar buenas propiedades mecánicas, en particular una escasa abrasión y buena resistencia a la rotura. Asimismo, los granulados deberían presentar una sensibilidad mejorada frente a la acción de la humedad atmosférica. Además, los granulados deben presentar una tendencia reducida a generar emisiones de NH_3 .

Los granulados de fertilizante deben poder prepararse en un procedimiento sencillo y económico, preferiblemente utilizando un material de partida a base de polihalita, pudiéndose prescindir preferiblemente de agentes aglutinantes.

Se ha hallado, sorprendentemente, que granulados de fertilizante que contienen magnesio, calcio, potasio, sulfato y urea presentan propiedades particularmente ventajosas, en particular propiedades mecánicas particularmente ventajosas, si el granulado contiene, en cada caso con respecto al peso total del granulado,

urea, calculada como nitrógeno, en una cantidad de 11,0 a 33,0 % en peso, en particular de 20,0 a 28,0 % en peso,

magnesio en una cantidad de 1,0 a 3,5 % en peso, en particular de 1,4 a 2,5 % en peso,

calcio en una cantidad de 3,5 a 9,0 % en peso, en particular de 4,5 a 6,5 % en peso,

potasio en una cantidad de 3,4 a 9,0 % en peso y en particular de 4,0 a 6,0 % en peso,

sulfato, calculado como azufre elemental, en una cantidad de 5,5 a 15,0 % en peso, en particular de 6,5 a 10,5 % en peso,

estando presente al menos una parte del calcio, de la urea y del sulfato en forma de la fase cristalina de fórmula (I)



Por consiguiente, la presente invención se refiere a tales granulados de fertilizante.

5 Por otra parte, la presente invención se refiere también a un procedimiento para preparar los granulados de fertilizante de acuerdo con la invención, en el cual se somete con adición de agua a aglomeración por acumulación una mezcla de sales que contiene polihalita calcinada y urea.

Además, la presente comunicación se refiere también al uso como fertilizante, o en composiciones de fertilizante, de un granulado de fertilizante de acuerdo con la invención y a un procedimiento para fertilizar suelos que comprende aplicar al suelo a fertilizar un granulado de fertilizante de acuerdo con la invención.

10 La invención va ligada a una serie de ventajas. Los granulados de acuerdo con la invención presentan buenas propiedades mecánicas, por ejemplo una escasa abrasión y/o buena resistencia a la rotura. Esto vale en particular para granulados con contenidos de nitrógeno de al menos 11,0 % en peso, en particular al menos 20,0 % en peso, calculado como nitrógeno y con respecto al peso total del granulado. Esto vale igualmente, en particular, para granulados con una relación másica de nitrógeno a azufre de al menos 0,8 : 1, en particular al menos 1 : 1.

15 Los granulados de acuerdo con la invención muestran una reducida sensibilidad al agua, en particular en el caso de la humedad atmosférica. A diferencia de las mezclas de urea y fertilizantes de sulfato de magnesio conocidos, los granulados de acuerdo con la invención no muestran una tendencia significativa a la deliquesencia o a la formación de cavidades, incluso con contenidos de nitrógeno equivalentes. Los granulados de acuerdo con la invención deberían mostrar además una tendencia reducida a emitir NH₃ tras la fertilización.

20 Los granulados de acuerdo con la invención se pueden preparar de manera sencilla y también se pueden producir a gran escala. Además, se pueden fabricar a partir de materiales de partida fácilmente disponibles, tales como urea, urea sintética y/o polihalita. Los granulados de acuerdo con la invención se pueden preparar también sin el uso de costosos agentes aglutinantes orgánicos. El procedimiento de acuerdo con la invención permite procesar de una manera simple polihalita extraída por minería, para proporcionar granulados sin necesidad de laboriosos procesos de disolución o procesos de extracción.

25 En particular, los granulados de acuerdo con la invención son esféricos. El término "esférico" significa que los granos, o los granos del granulado, tienen una forma regular que corresponde aproximadamente a una esfera, desviándose la extensión máxima del grano en una dirección espacial no más de 30 %, por regla general, del diámetro equivalente en volumen del grano respectivo. El diámetro equivalente en volumen es el diámetro de grano que una esfera geométrica con idéntico volumen tendría.

30 Las fórmulas "CO(NH₂)₂" y "NH₂-C(=O)-NH₂" se utilizan indistintamente y representan "urea".

Los granulados de fertilizante de acuerdo con la invención contienen magnesio, calcio, potasio, sulfato y urea, estando presente al menos una parte del calcio, la urea y el sulfato en forma de la fase cristalina de fórmula (I).

35 En los granulados de acuerdo con la invención, la fase cristalina de fórmula (I) puede detectarse mediante difracción de rayos X de polvo sobre una muestra molida del granulado, recurriendo a sus reflexiones características. Así, en un difractograma de rayos X de polvo registrado a 25 °C (radiación Cu-K_α: λ = 1,5413 Å) la fase cristalina de fórmula (I) presenta al menos 3 y en particular al menos 5 y especialmente al menos 7, o la totalidad, de las reflexiones a los valores d (espaciados interplanares) que se indican en la tabla 1 siguiente. Preferiblemente, tal difractograma de rayos X de polvo tiene al menos 3, en particular al menos 5 y especialmente al menos 7 de las reflexiones cuya intensidad relativa es superior a 8 % con respecto a la intensidad del pico más intenso (100 % de intensidad relativa). En la tabla 1 se indican las reflexiones características de la fase cristalina de fórmula (I) como espaciados interplanares d (en ángstrom), que se pueden calcular a partir de los valores 2θ de la ecuación de Bragg.

Tabla 1: Valores d de la fase de fórmula (I)

Fase	Valor d (Å)	Intensidad relativa (%) ¹
CaSO ₄ · 4 CO(NH ₂) ₂	7,39	100
	7,30	83
	3,38	56
	3,20	54

	3,80	23
	3,70	22
	3,64	19

* Típicamente se observan siempre las tres señales (correspondientes a los valores d indicados) de mayor intensidad.

5 1 Las intensidades relativas han de entenderse solo como orientativas, y están referidas al pico más intenso (pico del 100 %).

El contenido de fase cristalina de fórmula (I) en los granulados de fertilizante de acuerdo con la invención asciende frecuentemente al menos a 1 % en peso, con respecto a la masa total de los granulados de fertilizante, y se sitúa en particular en el intervalo de 1 a 50 % en peso, en particular de 1 a 30 % en peso, con respecto a la masa total de los granulados de fertilizante.

10 Ha demostrado ser ventajoso para las propiedades de los granulados de fertilizante de acuerdo con la invención que contengan sulfato y urea en una proporción de cantidades tal que la relación másica de nitrógeno a azufre se sitúe en el intervalo de 0,8 : 1 a 5 : 1, en particular en el intervalo de 1 : 1 a 4,5 : 1, especialmente en el intervalo de 2 : 1 a 4 : 1.

15 Preferiblemente, al menos 80 % del magnesio, calcio y potasio está en forma de sales de sulfato. Entre estas se cuentan, en particular, $MgSO_4$, $CaSO_4$ y K_2SO_4 , que eventualmente pueden estar presentes en una correspondiente fase de urea o fase de hidrato, así como polihalita ($K_2Ca_2Mg[SO_4]_4 \cdot 2 H_2O$). Las sales de fórmula (I) también cuentan como sales de sulfato. En particular, al menos 80 % del magnesio, calcio y potasio, especialmente al menos 90 %, está en forma de sales de sulfato.

20 En los granulados de fertilizante de acuerdo con la invención, el magnesio se encuentra típicamente, por lo menos parcialmente, en forma de polihalita ($K_2Ca_2Mg[SO_4]_4 \cdot 2H_2O$). En particular, al menos 50 % en peso del magnesio, de manera particularmente preferible al menos 80 % en peso, calculado como magnesio elemental, con respecto a la cantidad total de magnesio contenido en el granulado de fertilizante, se encuentra en forma de polihalita.

25 Otros componentes con contenido de magnesio son sales de magnesio distintas de polihalita, en particular sulfato de magnesio, por ejemplo uno o varios hidratos de sulfato de magnesio tales como monohidrato de sulfato de magnesio y 5/4-hidrato de sulfato de magnesio. Sin embargo, la experiencia ha demostrado que la porción de sales de magnesio que son distintas de polihalita asciende a no más de 50 % en peso, en particular no más de 20 % en peso, calculada como magnesio elemental y referida a la cantidad total del magnesio contenido en el granulado de fertilizante.

30 En los granulados de fertilizante de acuerdo con la invención, una pequeña parte del magnesio, calculada como magnesio elemental, en particular de 1 a 12 % en peso y especialmente de 2 a 8 % en peso, con respecto a la cantidad total del magnesio contenido en los granulados, está presente preferiblemente como magnesio insoluble en agua, en particular en forma de óxido de magnesio insoluble en agua.

35 En los granulados de fertilizante de acuerdo con la invención, a menudo una parte de la urea no está contenida en forma de la fase de fórmula (I). La urea que no se encuentra en la fase de fórmula (I) normalmente está presente en forma libre, es decir, no ligada, aunque también pueden estar presentes pequeñas cantidades en forma de otras fases cristalinas de urea distintas de la fórmula (I).

40 Por regla general, la porción de urea libre no superará 99 % en peso de la urea contenida en los granulados, y generalmente supone 50 % en peso, como mínimo. La urea libre puede estar presente en los gránulos en forma distribuida uniformemente. Preferiblemente, las partículas de granulado tienen una estructura de conglomerado. En esta estructura de conglomerado, una parte de la urea contenida en las partículas de granulado está presente en forma de partículas de urea, preferiblemente partículas cristalinas de urea, que están embebidas en una matriz que contiene sales de sulfato de magnesio, de calcio y de potasio. Estas partículas de urea tienen típicamente diámetros en el intervalo de 0,01 a 0,5 mm.

45 Con una relación nitrógeno:azufre de 3:1, en el caso de una porción másica de fase de fórmula I de 1 % está contenido en la fase de fórmula (I) alrededor de 1,04 % en peso del sulfato total, en el caso de una porción másica de la fase de fórmula I de 5 %, alrededor de 5,2 % en peso del sulfato total, en el caso de una porción másica de la fase de fórmula I de 30 %, alrededor de 31,2 % del sulfato total, y en el caso de una porción másica de fase de fórmula (I) de 50 %, alrededor de 51,9 % en peso del sulfato total. Es decir, por regla general al menos 1 % en peso, y como máximo 52 % en peso, de todo el sulfato está contenido en la fase de fórmula I.

En consecuencia, con una proporción nitrógeno:azufre de 3:1, por regla general hasta 99 % en peso, pero no menos de 48 % en peso, con respecto a la cantidad total del sulfato contenido en el granulado de fertilizante, no se encuentra en forma de la fase de fórmula (I), sino como polihalita, entre otras cosas.

5 Los componentes contenidos en los granulados de fertilizante de acuerdo con la invención se pueden determinar de manera en sí conocida siguiendo procedimientos analíticos comunes, por ejemplo mediante análisis elemental, por ejemplo mediante análisis en húmedo o mediante espectroscopía de emisión atómica (utilizando, por ejemplo, ICP-OES). Los componentes cristalinos distintos de la fase de fórmula (I) se pueden detectar asimismo mediante difracción de rayos X de polvo. Así, por ejemplo, en un difractograma de polvo de rayos X de la composición, registrado a 25 °C (radiación Cu-K_α: λ = 1,5413 Å), se pueden identificar componentes tales como urea no ligada y monohidrato de sulfato de magnesio, recurriendo a las reflexiones indicadas en la tabla 2 siguiente, apoyándose para 10 la identificación típicamente en al menos 3 de los valores d expuestos, que tengan una intensidad relativa superior a 10 %.

Tabla 2: Valores d de los componentes adicionales de los granulados de fertilizante

Componente	Valor d (Å)	Intensidad relativa (%) ¹
Urea	4,010	100
	3,620	25
	3,040	30
	2,528	12
	2,422	10
MgSO ₄ • H ₂ O	3,405	100
	4,815	75
	3,351	70
	3,313	70
MgSO ₄ • 5/4 H ₂ O	3,370	100
	3,430	60
	3,230	50
	4,850	40
	3,170	40
	2,570	15

15 * Típicamente se observan siempre las tres señales (correspondientes a los valores d indicados) de mayor intensidad.

1 Las intensidades relativas han de entenderse solo como orientativas, y están referidas al pico más intenso (pico del 100 %).

20 Las proporciones relativas de los respectivos componentes cristalinos se pueden estimar o calcular mediante difracción de rayos X de polvo, recurriendo a diagramas de referencia.

Los granulados de fertilizante contienen preferiblemente magnesio, calcio, potasio, sulfato y urea, así como eventualmente agua, representando la cantidad total de magnesio, calcio, potasio, sulfato y urea por regla general al menos 80 % en peso, por ejemplo de 80 a 100 % en peso, en particular de 90 a 100 % en peso y especialmente de 95 a 100 % en peso, con respecto a la masa total del granulado de fertilizante, descontando el agua posiblemente 25 contenida en el mismo.

Junto a magnesio, calcio, potasio, sulfato y urea, los granulados de fertilizante también contienen habitualmente agua, estando presente por lo menos una parte del agua en forma de agua de cristalización ligada en el granulado de fertilizante, por ejemplo como agua de cristalización en el sulfato de magnesio. El contenido de agua libre, es decir, agua no ligada como agua de cristalización, del granulado de fertilizante se puede determinar de manera en sí 30 conocida, por ejemplo mediante valoración de Karl Fischer. Se sitúa típicamente en el intervalo de 0,1 a 3 % en peso, con respecto a la masa total del granulado de fertilizante.

En una forma de realización preferida, los granulados de fertilizante de acuerdo con la invención pueden contener asimismo micronutrientes. A estos micronutrientes se les puede denominar también elementos traza. Cuentan como micronutrientes, en particular, boro, manganeso, zinc, cobre, hierro y molibdeno. Si se desea, la cantidad total de micronutrientes se sitúa preferiblemente en el intervalo de 0,01 a 10 % en peso, en particular en el intervalo de 0,1 a 5,0 % en peso, con respecto a la masa total del granulado de fertilizante y calculada como elemento.

El boro está contenido preferiblemente como borato de calcio y sodio, por ejemplo en forma de ulexita, borato de sodio, borato de potasio o ácido bórico. Típicamente, los elementos manganeso, zinc, cobre, hierro y molibdeno están contenidos en los granulados en forma de sus sales o compuestos complejos. Preferiblemente, el manganeso, el cobre y el zinc están contenidos preferentemente en forma de sus sulfatos. El cobre y el hierro también pueden estar contenidos en forma de quelatos, por ejemplo con EDTA. El molibdeno está contenido preferiblemente como molibdato de sodio o de amonio, o como mezcla de los mismos. Típicamente, la proporción de micronutrientes distintos del boro, calculada en su forma elemental, no superará 3 % en peso, con respecto a la masa total de los componentes del granulado utilizado de acuerdo con la invención. El contenido de boro, calculado como B_2O_3 , no excederá por regla general 10 % en peso, en particular 5 % en peso, y típicamente se sitúa, si está presente, en el intervalo de 0,01 a 10 % en peso, en particular de 0,1 a 5 % en peso, con respecto a la masa total de los componentes de los granulados de fertilizante de acuerdo con la invención. Además, los fertilizantes de acuerdo con la invención pueden contener también bioestimulantes (por ejemplo extractos de algas y de plantas, productos de base mineral y/o microbiana).

Preferiblemente, los granulados de fertilizante de acuerdo con la invención presentan una pequeña porción de gránulos con un tamaño de partícula o tamaño de grano por debajo de 1 mm. En particular, la porción de gránulos con un tamaño de grano por debajo de 1 mm es inferior a 10 % en peso, en particular inferior a 5 % en peso. Frecuentemente al menos 80 % en peso, y especialmente al menos 90 % en peso, de los gránulos tienen un tamaño de grano de 5 mm como máximo. En al menos 70 % en peso, en particular en al menos 80 % en peso y especialmente en al menos 90 % en peso, el tamaño de grano de los gránulos se sitúa preferiblemente en el intervalo de 2 a 5 mm. No obstante, los granulados de fertilizante también pueden presentarse en forma de uno de los denominados microgranulados. En microgranulados de este tipo, al menos 80 % en peso por regla general, y en particular al menos 90 % en peso, de los gránulos tienen un tamaño de partícula de 3 mm como máximo, en particular de 2,5 mm como máximo. Preferiblemente, en al menos 70 % en peso, en particular en al menos 80 % en peso y especialmente en al menos 90 % en peso, el tamaño de grano de los gránulos en microgranulados se sitúa en el intervalo de 0,5 a 3 mm.

Los tamaños de partícula indicados aquí y en lo que sigue, a los que también se les denomina tamaños de grano, son por regla general los valores que se determinan mediante análisis por tamizado conforme a la norma DIN 66165:2016-08. La determinación de las porciones másicas de los respectivos tamaños de grano o intervalos de tamaño de grano se realiza según las prescripciones de la norma DIN 66165:2016-08, por fraccionamiento del granulado disperso, mediante tamizado mecánico en sistemas precalibrados, utilizando varios tamices. Mientras no se indique otra cosa, los datos de porcentaje relativos al tamaño de partícula o de grano deben entenderse como datos de porcentaje en peso. En este contexto, el valor d90 designa el tamaño de grano por debajo del cual se encuentra el 90 % en peso de los gránulos. El valor d10 designa el tamaño de grano por debajo del cual se encuentra el 10 % en peso de los gránulos. El valor d50 designa el tamaño de grano medio en peso del granulado. En consecuencia, la distribución de tamaños de grano de los granulados de fertilizante de acuerdo con la invención está caracterizado por un valor d10 < 1,5 mm y en particular de al menos 2 mm y un valor d90 de 5 mm como máximo. El valor d50 de los granulados de fertilizante de acuerdo con la invención se sitúa por regla general en el intervalo de 2,5 a 3,5 mm.

Además, la composición puede contener también agentes aglutinantes orgánicos, por ejemplo tilosa, melaza, gelatina, almidón, sulfonatos de lignina o sales de ácidos policarboxílicos, tales como citrato de sodio o citrato de potasio, o sales de ácidos grasos, tales como estearato de calcio. La porción de agente aglutinante orgánico no superará típicamente 1 % en peso, y en particular es inferior a 0,5 % en peso y especialmente inferior a 0,1 % en peso, en cada caso con respecto a la masa total de los componentes de la composición distintos del agua libre. En una forma de realización particularmente preferida, el granulado no contiene ningún aglutinante orgánico.

De acuerdo con la invención, la preparación de los granulados de fertilizante de acuerdo con la invención se efectúa en un procedimiento en el cual se somete a aglomeración por acumulación, con adición de agua, una mezcla de sales que contiene polihalita calcinada y urea.

Se entiende por "polihalita calcinada" una sal de sulfato, o mezcla de sales de sulfato, obtenida por calcinación de polihalita. La polihalita calcinada está disponible en el mercado o bien puede obtenerse de manera en sí conocida calcinando polihalita. Una calcinación de este tipo se efectúa habitualmente 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 440 a 560 °C, en particular en el intervalo de 460 a 540 °C y especialmente en el intervalo de 480 a 520 °C. La calcinación se lleva a cabo normalmente hasta que el material obtenido presenta una pérdida al fuego, determinada por la pérdida al fuego a 550 °C, basada en la norma DIN EN 15935:2012, no superior a 0,2 % en peso, en particular no superior a 0,1 % por peso. El tiempo de calcinación depende naturalmente de la finura de la polihalita utilizada, de la temperatura y del tipo de dispositivo de calcinación, y puede ser determinado por un experto en la materia mediante ensayos rutinarios. Habitualmente, el tiempo de calcinación se sitúa en el intervalo de 1 a 60 minutos, especialmente en el intervalo de 10 a 20 minutos. Son dispositivos adecuados para la calcinación, entre otros, hornos rotatorios, hornos de lecho fluidizado y hornos de mufla.

Se entiende por "polihalita" un mineral que presenta un contenido de $K_2Ca_2Mg[SO_4]_4 \cdot 2 H_2O$ cristalino de generalmente al menos 85 % en peso, en particular al menos 90 % en peso. Además del $K_2Ca_2Mg[SO_4]_4 \cdot 2 H_2O$ cristalino, la polihalita puede contener también, en menor medida, otras sales de metales alcalinos y alcalinotérreos, en particular en forma de cloruros y sulfatos. Por regla general, la polihalita empleada para la calcinación es una polihalita de la calidad habitual en el mercado. La polihalita empleada para la calcinación es preferiblemente una polihalita finamente dividida, en particular una polihalita finamente dividida obtenida al triturar una polihalita extraída por métodos de minería. Sin embargo, la polihalita también puede ser material reciclado de la preparación de un granulado que contenga polihalita.

La polihalita empleada para la calcinación presenta una banda de tamaños de grano en la cual típicamente al menos 80 % en peso, en particular al menos 90 % en peso, de los granos de sal de la polihalita tienen un tamaño de grano de 2 mm como máximo, en particular 1,5 mm como máximo y especialmente 1,2 mm como máximo, y preferiblemente tamaños de grano en el intervalo de 0,01 a 2 mm, en particular en el intervalo de 0,1 a 1,5 mm y especialmente en el intervalo de 0,2 a 1,2 mm, determinado mediante análisis por tamizado conforme a la norma DIN 66165: 2016-08. El tamaño medio de grano (media ponderada, valor d50) de la polihalita se sitúa típicamente en el intervalo de 50 μm a 1500 μm , en particular en el intervalo de 100 μm a 1200 μm . El valor d90 de la polihalita se sitúa por regla general en 2 mm como máximo, en particular 1,5 mm como máximo y especialmente 1,2 mm como máximo.

Típicamente, una polihalita empleada para la calcinación tendrá aproximadamente la siguiente composición:

potasio: de 11,0 a 13,0 % en peso;

magnesio: de 3,4 a 4,3 % en peso;

calcio: de 11,0 a 13,5 % en peso;

sulfato: de 55,0 a 64,0 % en peso; y

eventualmente sodio: <2 % en peso;

eventualmente halógeno, por ejemplo cloruro: <5 % en peso

Además, la polihalita contiene agua de cristalización, típicamente en cantidades de 5,0 a 7,0 % en peso. El contenido de agua de cristalización se puede determinar a través de la pérdida al fuego a 550 °C. El contenido de humedad residual de la polihalita, debido a la humedad adherida, no supera generalmente 0,5 % en peso, con respecto a la polihalita, y típicamente se sitúa en el intervalo de 0,1 a 0,4 % en peso. La pérdida por secado se determina típicamente conforme a la norma DIN EN 12880:2000, secando hasta peso constante una muestra de la polihalita a temperaturas en el intervalo de 105 \pm 5 °C, a la presión del ambiente.

En consecuencia, dado que la polihalita calcinada difiere en su composición de la polihalita empleada para la calcinación esencialmente solo en la pérdida de agua de cristalización, tiene típicamente la siguiente composición:

potasio: de 11,8 a 14,0 % en peso;

magnesio: de 3,6 a 4,6 % en peso;

calcio: de 11,8 a 14,6 % en peso;

sulfato: de 59,0 a 69,0 % en peso;

eventualmente sodio: <2,5 % en peso;

eventualmente halógeno, por ejemplo cloruro: <6 % en peso

Por regla general, la polihalita calcinada presenta una banda de tamaños de grano que es comparable a la de la polihalita empleada para la calcinación. En consecuencia, típicamente al menos 80 % en peso, en particular al menos 90 % en peso, de los granos de sal de la polihalita calcinada que se emplea en la aglomeración por acumulación tienen un tamaño de grano de 2 mm como máximo, en particular 1,5 mm como máximo y especialmente 1,2 mm como máximo, y preferiblemente tamaños de grano en el intervalo de 0,01 a 2 mm, en particular en el intervalo de 0,1 a 1,5 mm y especialmente en el intervalo de 0,2 a 1,2 mm, determinados mediante análisis por tamizado conforme a la norma DIN 66165:2016-08. El tamaño medio de grano (media ponderada, valor d50) de la polihalita calcinada se sitúa típicamente en el intervalo de 2 a 1500 μm , en particular en el intervalo de 3 a 3000 μm . El valor d90 de la polihalita calcinada se sitúa por regla general en 2 mm como máximo, en particular 0,3 mm como máximo y especialmente 0,2 mm como máximo.

Aquí y en lo que sigue, la expresión "mezcla de sales" designa los componentes del sustrato que es alimentado a la aglomeración por acumulación, distintos del agua libre o no ligada, incluida el agua de cristalización ligada. Dicho sustrato es una sal inorgánica finamente dividida o una mezcla de sales inorgánicas, contándose también la urea como sal en este sentido. Por regla general, la mezcla de sales está constituida en al menos 80 % en peso, en particular en

al menos 85 % en peso y especialmente en al menos 90 % en peso, por polihalita calcinada y urea o por una mezcla de polihalita calcinada y urea y al menos otra sal. Los datos en % en peso aquí indicados se refieren a la masa total de los componentes del sustrato alimentado a la aglomeración por acumulación, distintos del agua no ligada.

5 Otras sales posibles son, en particular, polihalita (es decir, polihalita no calcinada), sulfato de potasio, langbeinita y sulfato de magnesio, especialmente en forma de sus hidratos tales como monohidrato de sulfato de magnesio, por ejemplo kieserita o monohidrato de sulfato de magnesio sintético (SMS) o heptahidrato de sulfato de magnesio. (epsomita o sal de Epsom). Si se emplean otras sales, se emplean preferiblemente en forma finamente dividida. Con la expresión "finamente dividida" se quiere significar una banda de tamaños de grano que es habitual para la preparación de granulados mediante aglomeración por acumulación, en la cual típicamente al menos 80 % en peso, en particular al menos 90 % en peso, de las sales utilizadas presentan un tamaño de grano de 2 mm como máximo, en particular 1,5 mm como máximo y especialmente 1,2 mm como máximo, y preferiblemente tamaños de grano en el intervalo de 0,01 a 2 mm, en particular en el intervalo de 0,05 a 1,5 mm y especialmente en el intervalo de 0,1 a 1,2 mm, determinados mediante análisis por tamizado según la norma DIN 66165:2016-08. El tamaño de grano medio (media ponderada, valor d50) de las sales empleadas se sitúa típicamente en el intervalo de 50 a 1500 µm, en particular en el intervalo de 100 a 1200 µm. El valor d90 del material de prensado empleado en el procedimiento de acuerdo con la invención se sitúa generalmente en 2 mm como máximo, en particular 1,5 mm como máximo y especialmente 1,2 mm como máximo.

20 La composición de la mezcla de sales utilizada en la aglomeración por acumulación se selecciona generalmente de manera que su composición bruta, aparte del agua, corresponda a la composición bruta del granulado. En consecuencia, típicamente la mezcla de sales está constituida preferiblemente en al menos 80 % en peso, y en particular en al menos 90 % en peso, por ejemplo de 80 a 100 % en peso, en particular de 90 a 100 % en peso, con respecto a la masa total de la mezcla de sales, descontando el agua posiblemente contenida en la misma, por polihalita calcinada y urea.

25 En una primera forma de realización preferida de la invención, la mezcla de sales empleada para la aglomeración por acumulación está constituida en al menos 90 % en peso, en particular en al menos 95 % en peso y especialmente en al menos 99 % en peso, con respecto a la masa total de los componentes de la mezcla de sales distintos del agua libre, por polihalita calcinada y urea. Pueden ser componentes adicionales, opcionales, de la mezcla de sales utilizada en esta forma de realización las sales adicionales mencionadas más arriba, así como micronutrientes o impurezas.

30 En una segunda forma de realización de la invención, la mezcla de sales empleada para la aglomeración por acumulación está constituida en al menos 90 % en peso, en particular en al menos 85 % en peso y especialmente en al menos 95 % en peso, con respecto a la masa total de los componentes de la mezcla de sales distintos del agua libre, por una mezcla de polihalita calcinada con al menos otra sal de sulfato y urea. En esta forma de realización, la relación másica de polihalita calcinada con respecto a sal de sulfato no supera preferiblemente un valor de 50 : 50 y en particular se sitúa en el intervalo de 50 : 50 a 95 : 5 y especialmente en el intervalo de 70 : 30 a 90 : 10. Pueden ser componentes adicionales, opcionales, de la mezcla de sales empleada en esta forma de realización las sales adicionales mencionadas más arriba, así como impurezas y micronutrientes.

40 En la segunda forma de realización, la sal de sulfato adicional se selecciona preferiblemente de sulfato de potasio, langbeinita, polihalita y sulfato de magnesio, o una mezcla de estas. Si la sal adicional es sulfato de magnesio, se emplea preferiblemente en forma de uno de sus hidratos, tales como monohidrato de sulfato de magnesio, por ejemplo kieserita, o monohidrato de sulfato de magnesio sintético (SMS) o heptahidrato de sulfato de magnesio (epsomita o sal de Epsom).

45 La urea empleada para la aglomeración por acumulación se puede emplear en principio en cualquier forma sólida. Típicamente, la urea se empleará en forma de perlas. Tales perlas de urea tienen generalmente un contenido de urea de 95 % en peso como mínimo, en particular 98 % en peso como mínimo. A menudo, el contenido de nitrógeno supone aproximadamente de 44 a 48 % en peso. El tamaño de grano de la urea sólida en una perla de este tipo se sitúa típicamente en el intervalo de 0,2 a 3 mm, es decir, al menos 90 % en peso de la perla tiene un tamaño de grano en este intervalo. No obstante, para lograr una mejor transformación también se puede moler la urea antes de emplearla en la aglomeración por acumulación. Ha demostrado ser ventajoso aquí que la urea molida tenga un tamaño de grano en el cual típicamente al menos 80 % en peso, en particular al menos 90 % en peso, de los granos de urea tienen un tamaño de grano de 1,5 mm como máximo y especialmente 1,0 mm como máximo, y preferiblemente tienen tamaños de grano en el intervalo de 1 a 1000 µm y especialmente en el intervalo de 2 a 500 µm, determinados mediante difracción de luz láser según la norma ISO 13320:2009-10.

55 La propia ejecución de la aglomeración por acumulación se puede llevar a cabo análogamente a los procedimientos de aglomeración conocidos del estado de la técnica que están descritos, por ejemplo, en Wolfgang Pietsch, Agglomeration Processes (Procesos de aglomeración), Wiley-VCH, 1.ª edición, 2002, en G. Heinze, Handbuch der Agglomerationstechnik (Manual de la técnica de aglomeración), Wiley-VCH, 2000, y en el Perry's Chemical Engineers' Handbook (Manual del ingeniero químico de Perry), 7.ª edición, McGraw-Hill, 1997, 20-73 a 20-80. Aquí y en lo que sigue, las expresiones "aglomeración por acumulación" y "granulación por acumulación" se usan indistintamente.

La aglomeración por acumulación se puede llevar a cabo, por ejemplo, como aglomeración con rodillo, aglomeración por mezcla o aglomeración en lecho fluidizado. También son adecuadas combinaciones de estas medidas, por ejemplo una combinación de aglomeración por mezcla y aglomeración con rodillo o una combinación de aglomeración con rodillo, por mezcla y en lecho fluidizado. La aglomeración por acumulación de acuerdo con la invención comprende preferiblemente una aglomeración por mezcla, que es conocida del estado de la técnica.

En la granulación de acuerdo con la invención mediante aglomeración por acumulación, durante el proceso de granulación se ponen en movimiento las partículas de la mezcla de sales y se tratan con agua. La presencia del agua origina por lo menos un inicio de disolución de las partículas de la mezcla de sales, de modo que se da una transformación de la urea con otras sales, formándose la fase cristalina de fórmula (I). Además, el agua hace que las partículas de la mezcla de sales se aglomeren para formar partículas de mayor tamaño, ya que la presencia de agua puede provocar que se formen puentes líquidos entre las partículas de la mezcla de sales, lo que hace que las partículas se adhieran. Al mismo tiempo, el movimiento forzado de las partículas y la energía cinética resultante de los aglomerados más grandes promueven la formación de aglomerados comparativamente grandes y uniformes, con geometría esférica.

Ha demostrado ser ventajoso a este respecto que la aglomeración por acumulación se lleve a cabo de manera que la mezcla de reacción esté presente por momentos en forma cremosa y/o viscosa en el transcurso de la aglomeración por acumulación, en particular al menos al comienzo de la aglomeración por acumulación.

Además, ha demostrado ser ventajoso que al comienzo de la aglomeración por acumulación los componentes de la mezcla de sales se encuentren al menos parcialmente en forma disuelta o fundida. Esto se puede lograr a través de la manera de agregar el agua, de la elección de la cantidad de agua, y de la temperatura.

En principio, es posible añadir por lo menos una parte del agua durante la aglomeración por acumulación. Sin embargo, preferiblemente se dispone en primer lugar la mezcla de sales y se agrega directamente, al comienzo de la aglomeración por acumulación, al menos una porción del agua, preferiblemente al menos 50 % en peso, en particular al menos 80 % en peso y en particular la cantidad total.

Además, ha demostrado ser ventajoso que la cantidad de agua se seleccione de manera que la cantidad total de agua añadida suponga de 2 a 7 % en peso, con respecto a la masa de la urea empleada para la granulación.

La aglomeración por acumulación, en particular la aglomeración por mezcla, se lleva a cabo preferiblemente a temperaturas en el intervalo de 55 a <80 °C, en particular en el intervalo de 65 a <80 °C. Estos datos de temperatura se refieren a la temperatura de la mezcla de sales, que puede medirse, por ejemplo, con un sensor de infrarrojo. Eventualmente, se puede calentar la mezcla de reacción. Eventualmente, al comienzo de la aglomeración por acumulación se empieza a una temperatura elevada, y se reduce la temperatura durante el curso de la aglomeración por acumulación, debiéndose mantener también preferiblemente, o no superar, un valor de hasta <80 °C.

En la aglomeración por mezcla se carga en un mezclador intensivo, especialmente en un mezclador Eirich, es decir, en un tipo de mezclador intensivo como el fabricado por la empresa Maschinenfabrik Gustav Eirich GmbH & Co. KG, la mezcla particulada de sales, previamente humedecida con al menos una cantidad parcial de agua, en particular la cantidad principal y en especial la cantidad total. Una mezcladora intensiva tiene típicamente una cuba con eje de rotación inclinado y sección transversal circular, que preferiblemente tiene accesorios adicionales que favorecen la mezcla a fondo, en particular al menos una herramienta mezcladora, en especial al menos una herramienta mezcladora giratoria, y eventualmente uno o varios accesorios fijos, por ejemplo raspadores. Al girar el recipiente se ponen en movimiento las partículas de la mezcla y se inicia el proceso de granulación. Al humedecer la mezcla, generalmente ya se forman aglomerados de forma irregular que luego, en la aglomeración por mezcla, se convierten en aglomerados o gránulos de forma regular. En principio, la aglomeración por mezcla se efectúa lugar a las temperaturas mencionadas más arriba. En la aglomeración por mezcla ha demostrado ser ventajoso trabajar al principio a una temperatura más elevada, pero preferiblemente <80 °C, y en el transcurso de la aglomeración por acumulación reducir la temperatura hasta 25 °C, por ejemplo. Preferiblemente, durante la aglomeración por mezcla se elimina de nuevo, por ejemplo mediante una corriente de aire, una parte del agua utilizada al principio. Se prefiere de manera particular eliminar por evaporación por lo menos una parte del agua contenida en la mezcla de reacción.

Ha resultado ser especialmente ventajoso para la ejecución del procedimiento de acuerdo con la invención y la calidad de los granulados de fertilizante que pueden obtenerse en el mismo, que la aglomeración por acumulación se lleve a cabo como aglomeración por mezcla mediante una mezcladora Eirich. Se trata en este caso de un dispositivo granulador que presenta un recipiente giratorio cilíndrico para recibir los ingredientes a granular, cuyo eje de rotación está inclinado con respecto a la vertical, teniendo el recipiente al menos una herramienta mezcladora giratoria, en particular una herramienta mezcladora giratoria, dispuesta excéntricamente con respecto al centro de rotación del recipiente, dotada de una pluralidad de aletas en forma de cuchilla dispuestas sobre un eje giratorio y al menos un raspador dispuesto excéntricamente con respecto al centro de rotación del recipiente. Tales dispositivos granuladores son conocidos y están disponibles comercialmente, como los mezcladores intensivos Eirich de la empresa Maschinenfabrik Gustav Eirich GmbH & Co. KG, Hardheim, Alemania, por ejemplo.

El proceso de granulación propiamente dicho suele ir seguido de una fase de maduración. Para ello, se deja reposar el granulado de fertilizante recién preparado, al que en adelante también se le denomina granulado verde, es decir, se evita una aplicación mayor de esfuerzo mecánico, y no se realiza más acumulación de partículas. De este modo alcanza su solidez propia el granulado de fertilizante. La maduración se efectúa típicamente a temperatura elevada, pero preferiblemente a temperaturas por debajo de 80 °C con el fin de evitar la conversión de la urea en biuret. La fase de maduración se efectúa preferiblemente a temperaturas en el intervalo de 40 a 70 °C. Típicamente, la duración de la fase de maduración o el tiempo de permanencia del granulado en la fase de maduración abarcan de 5 minutos a 1 hora, y en particular de 10 a 30 minutos. Típicamente, durante la fase de maduración se deja que los gránulos se enfríen. El enfriamiento se puede realizar, por ejemplo, mediante una corriente de aire. Así se elimina más agua liberada durante el enfriamiento. Típicamente se procede transportando a través de una denominada cinta de maduración, hacia un sistema de clasificación o hacia un aparato de refrigeración, el granulado verde de fertilizante descargado del dispositivo granulador. También se puede proceder clasificando el granulado aún caliente y secando luego en una corriente de aire la fracción con el tamaño de grano deseado (fracción buena o grano bueno).

Por regla general, el proceso de granulación propiamente dicho, es decir, la aglomeración por acumulación y eventual secado, va seguido de una clasificación del granulado de fertilizante. Aquí se efectúa una separación del granulado en granulados con tamaño de grano ajustado a la especificación, granulados de menor tamaño, es decir, porción fina o de grano subdimensionado, y eventualmente granulados de mayor tamaño, es decir, porción gruesa o de grano sobredimensionado. Se ajusta a la especificación, en particular, un granulado en el cual al menos 70 % en peso, en particular al menos 80 % en peso, en especial al menos 90 % en peso, de las partículas de granulado tienen un tamaño de grano, o respectivamente un diámetro de partícula, en el intervalo de 2 a 5 mm. La clasificación se puede realizar mediante métodos habituales, en particular mediante tamizado.

Por regla general, el material granulado que se genera durante la clasificación y no se ajusta a la especificación, el denominado material de rechazo, es devuelto al proceso. Sorprendentemente, pueden devolverse al proceso tanto el grano subdimensionado como el sobredimensionado. Por regla general, antes de devolverlo se muele el grano sobredimensionado hasta conseguir un tamaño de partícula adecuado para la aglomeración por acumulación. Sin embargo, también se puede utilizar para otros fines.

El granulado así obtenido, ajustado a la especificación, se puede acondicionar de manera en sí conocida, por ejemplo se puede envasar y transportar.

Una instalación típica para la producción a gran escala de los granulados de fertilizante de acuerdo con la invención comprende típicamente tanques de almacenamiento separados para la urea y la polihalita calcinada, así como eventualmente un tanque de almacenamiento adicional para micronutrientes, que están conectados a una tolva dosificadora a través de un dispositivo transportador común, por ejemplo una cinta transportadora. Entre el dispositivo transportador y la tolva dosificadora puede estar previsto un dispositivo para precalentar los componentes de la composición, lo que se denomina un precalentador. En el dispositivo transportador y en el precalentador, si está presente, tiene lugar una mezcla de los componentes de la composición. Desde la tolva dosificadora se alimenta después la composición al dispositivo para la granulación por acumulación, por ejemplo un mezclador Eirich. Además de un medio para alimentar la composición de sales y un medio para descargar el granulado, el dispositivo granulador tiene típicamente medios para calentar el mezclador, medios para enfriar el mezclador, por ejemplo para introducir aire de refrigeración, medios para controlar la temperatura y medios para alimentar agua. El granulado descargado del dispositivo granulador se vierte normalmente en una cinta de maduración y se transporta a un dispositivo clasificador. En el dispositivo clasificador se separa el granulado en el tamaño bueno, es decir, los gránulos con el tamaño de grano deseado, el grano infradimensionado, es decir, gránulos con tamaño de grano demasiado pequeño, y el grano sobredimensionado, es decir, gránulos con tamaño de grano demasiado grande. Típicamente, el grano infradimensionado es devuelto directamente a la tolva dosificadora. El grano sobredimensionado se puede devolver como tal a la tolva dosificadora. No obstante, también se puede moler el grano sobredimensionado y devolver luego a la tolva dosificadora el grano sobredimensionado molido. Típicamente, se enfría el grano bueno en una corriente de aire y luego eventualmente se envasa.

Los granulados de fertilizante que pueden obtenerse siguiendo el procedimiento de acuerdo con la invención se caracterizan por una solidez suficiente para granulados de fertilizante y, por lo tanto, por una menor sensibilidad frente a los esfuerzos mecánicos, como los que aparecen, por ejemplo, cuando se almacenan los granulados o se retiran del almacenamiento, o cuando se manipulan o se transportan. Esto se manifiesta en una menor destrucción de los granos y una menor formación de polvo debido a la abrasión, es decir, de partículas con tamaños de grano por debajo de 1 mm. Por lo tanto, los granulados obtenidos de acuerdo con la invención tienden en menor medida a apelmazarse durante el almacenamiento, en particular bajo presión, como ocurre en el almacenamiento en montones o en silos. Sorprendentemente, la resistencia mecánica mejorada de los granulados se mantiene incluso durante períodos prolongados de almacenamiento, de modo que los esfuerzos mecánicos que aparecen durante el almacenamiento o la manipulación conducen a una menor destrucción de granos en los granulados obtenidos de acuerdo con la invención incluso tras un almacenamiento prolongado.

Otra ventaja de los granulados de fertilizante de acuerdo con la invención es que presentan una baja emisión de NH_3 , probablemente por que los componentes de los granulados tienen un efecto inhibitorio de ureasa. Dicho de otro modo, la urea contenida en los granulados de acuerdo con la invención se descompone menos intensamente que la urea convencional. Por lo tanto, cuando se emplean los granulados de acuerdo con la invención en aplicaciones de fertilizante, en principio se puede prescindir de inhibidores de ureasa o se puede disminuir su tasa de aplicación. No obstante, en principio es posible utilizar los granulados de acuerdo con la invención con inhibidores de ureasa.

Además, la presente invención también se refiere al uso de un granulado de fertilizante de acuerdo con la invención como fertilizante o en composiciones de fertilizante. Además de los granulados de acuerdo con la invención, los fertilizantes y/o composiciones de fertilizante pueden tener también componentes fertilizantes adicionales. Los fertilizantes y/o composiciones de fertilizante se presentan preferiblemente en forma sólida. Son formas de realización preferidas del granulado de fertilizante las mencionadas en la presente memoria.

Además, la presente invención se refiere también a un procedimiento para fertilizar suelos, que comprende aplicar al suelo a fertilizar un granulado de fertilizante de acuerdo con la invención. También se pueden utilizar los fertilizantes y/o composiciones de fertilizante mencionados.

Las siguientes figuras y ejemplos sirven para explicar la invención.

Figura 1: Difractograma de rayos X de polvo de un triturado del ejemplo 1.

Figura 2: Imagen SEM de un gránulo representativo del ejemplo 1.

La resistencia al estallido o resistencia a la rotura se determinó utilizando el analizador de resistencia a la rotura de comprimidos tipo TBH 425D de la empresa ERWEKA, basándose en mediciones sobre 56 gránulos individuales de distintos tamaños de partícula (fracción 2,5 - 3,15 mm), y se calculó el valor medio. Se determinó la fuerza requerida para romper el gránulo entre el punzón y la placa del analizador de resistencia a la rotura. No se tuvieron en cuenta al calcular el valor medio los gránulos con una resistencia al estallido >400 N y aquellos con una resistencia al estallido <4 N.

Los valores de abrasión se determinaron por el método de tambor rodante de Busch. Para ello se pusieron en un tambor rodante de un analizador de abrasión disponible en el mercado, por ejemplo ERWEKA tipo TAR 20, 50 g del granulado con una fracción de tamaño de grano de 2,5 - 3,15 mm, junto con 70 bolas de acero (diámetro 10 mm, 283 g), y se hizo girar durante 10 minutos a 40 r. p. m. A continuación, en una máquina tamizadora (tipo Retsch AS 200 control) se tamizó durante 1 minuto el contenido del tambor, por un tamiz con una abertura de malla de 5 mm bajo el cual se había dispuesto un tamiz con una abertura de malla de 0,5 mm. La porción de finos separada por tamizado corresponde a la abrasión.

Difractometría de rayos X de polvo: Se trituró con mortero y pistilo el granulado respectivo, hasta obtener un polvo. A continuación se examinaron los granulados molidos empleando difractometría de rayos X de polvo. El registro de los difractogramas de rayos X de polvo se efectuó con un difractómetro de proceso Bragg-Brentano, tipo D 8 de la empresa Endeavor, AXS (298 K, radiación Cu- K_α : $\lambda = 1,5413$ Å), amplitud de paso: 0,018385738, duración de paso: 0,2 segundos, detector: Lynx Eye, geometría de reflexión en el intervalo $2\theta = 8^\circ - 70^\circ$. Los espaciados reticulares que se indican se calcularon a partir de los valores 2θ encontrados.

La determinación de la composición de los granulados se realizó por los métodos siguientes:

- determinación de N: método de asociación LUFA II.1, 3.5.2.7 y método de asociación LUFA II,1, 3.9.2*;
- determinación de Mg/S: método de asociación LUFA (K+S 0905.01);
- determinación de H_2O por valoración de Karl Fischer.

Para confeccionar muestras destinadas al examen SEM o EDX se embebieron en resina epoxídica los gránulos. Una vez endurecida la resina sintética bicomponente, se rectificaron con carburo de silicio las muestras hasta quedar planas. No se vaporizaron las muestras con capas conductoras de la electricidad.

El registro de imágenes SEM se efectuó con el microscopio electrónico de barrido EVO 50EP de la empresa CARL ZEISS SMT (detector SE, detector VPSE G3, LM4Q BSD).

El EDX se llevó a cabo con el sistema de microanálisis "Noran System Six" dotado de un detector enfriado mediante N_2 líquido, con una resolución de 129 eV para $\text{MnK}\alpha$, de la empresa Thermo. El sistema está integrado en el SEM.

Se utilizó como polihalita calcinada un producto con el siguiente perfil de nutrientes: 4,31 % en peso de magnesio (contenido total), 3,78 % en peso de magnesio (contenido de magnesio soluble en agua), 20,80 % en peso de azufre, 13,70 % en peso de calcio, % en peso de potasio, calculados en cada caso como elemento, y en partes en peso.

La polihalita tenía la siguiente distribución de tamaño de grano:

Paso D (%)	d (µm)
10	3,55
20	8,95
30	16,54
40	26,67
50	39,28
60	56,42
70	86,07
80	133,4
90	183,6
95	221

5 Se utilizó como urea una urea comprimida comercialmente disponible, con un contenido de nitrógeno de 46 % en peso, que contenía menos de 10 % en peso de partículas con un tamaño de grano <5 µm y menos de 10 % en peso de partículas con un tamaño de grano >300 µm (determinado mediante difracción de luz láser de acuerdo con la norma ISO 13320:2009-10).

10 La granulación descrita en lo que sigue se llevó a cabo en una mezcladora intensiva de la empresa Maschinenfabrik Gustav Eirich GmbH & Co. KG (mezcladora intensiva tipo R01), abreviadamente "mezcladora Eirich". La mezcladora Eirich tenía un volumen de llenado de 5 L. En cada preparación se utilizaron aproximadamente de 2 a 2,5 kg de mezcla de sales.

Ejemplo 1

15 Se dispusieron 53,5 partes en peso de polihalita calcinada en el mezclador intensivo de la empresa Eirich y se calentó a 75 °C. Se añadieron a ello 42,7 partes en peso de urea y se mezcló a una velocidad de 600 r. p. m. durante 5 minutos, añadiéndose al principio 3,8 partes en peso de agua en contracorriente. La mezcla se volvió cada vez más líquida y presentaba una consistencia cremosa. Después se redujo la velocidad de agitación hasta un valor de 100 a 200 r. p. m. para favorecer la formación de granulado. Se enfrió la mezcla durante un período de 10 minutos a contar desde este momento, y se eliminó con una corriente de aire turbulenta el exceso de agua originada en la reacción. A temperaturas por debajo de 60 °C, la masa se endureció formando un granulado sólido.

20 En el granulado según el ejemplo 1 se pudo detectar la fase cristalina de fórmula (I) mediante difracción de rayos X de polvo. En la figura 1 se muestra el difractograma de rayos X de polvo.

El granulado según el ejemplo 1 presentó las siguientes propiedades mecánicas:

- resistencia al estallido: 21 N
- abrasión: 0,2 %

El granulado según el ejemplo 1 tenía la siguiente composición:

25 1,76 % de Mg (total), 1,54 % de Mg (soluble en agua), 8,49 % de S, 25,47 % de N, 4,95 % de K, 5,54 % de Ca

La figura 1 muestra un difractograma de rayos X de polvo tomado de gránulos triturados del ejemplo 1. La presencia de la fase cristalina de fórmula (I), urea, sulfato de calcio anhidrita y polihalita se demostró recurriendo a los reflejos característicos de la fase respectiva.

En este caso, las reflexiones características de la respectiva fase cristalina se indican de la siguiente manera:

- 30 ▲ fase cristalina de fórmula (I)
- urea
- sulfato de calcio anhidrita
- = polihalita

5 Un examen SEM de un gránulo del ejemplo 1 arrojó el siguiente resultado - véase la figura 2. El grano tenía una forma regular y era un conglomerado de varios componentes particulados que estaban embebidos en una matriz a base de otro material. En la figura 2 se muestra un corte transversal. Mediante EDX se analizaron, en cuanto a su composición elemental, los componentes particulados del grano y la matriz. Los componentes que aparecen uniformemente oscuros en la figura (flecha 1) se identificaron como urea en virtud de la composición elemental asociada. Los componentes particulados que aparecen de color blanco (flecha 3) se identificaron como polihalita y una mezcla de los materiales de partida. La matriz constaba solo parcialmente de la fase cristalina de fórmula (I) (flecha 2).

14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 8 a 13, que presenta al menos una de las siguientes características (iv) o (v):

(iv) la aglomeración por acumulación se lleva a cabo de manera que en el transcurso de la aglomeración por acumulación la mezcla de reacción está presente por momentos en forma cremosa;

5 (v) durante la aglomeración por acumulación se elimina por evaporación por lo menos una parte del agua contenida en la mezcla de reacción.

15. Uso de un granulado de fertilizante según una de las reivindicaciones 1 a 7 como fertilizante o en composiciones de fertilizante.

Figura 1: polihalita calcinada + urea

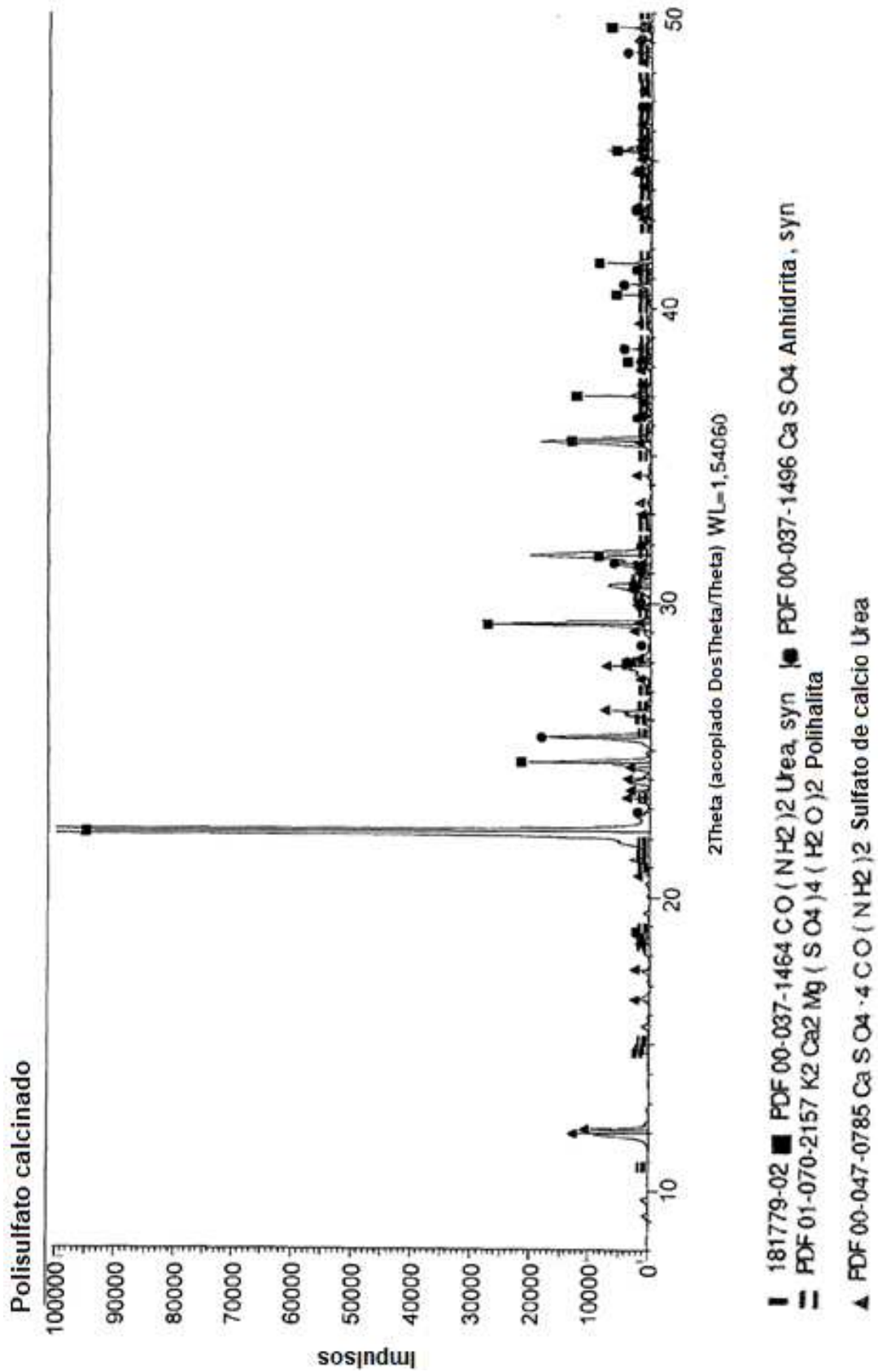
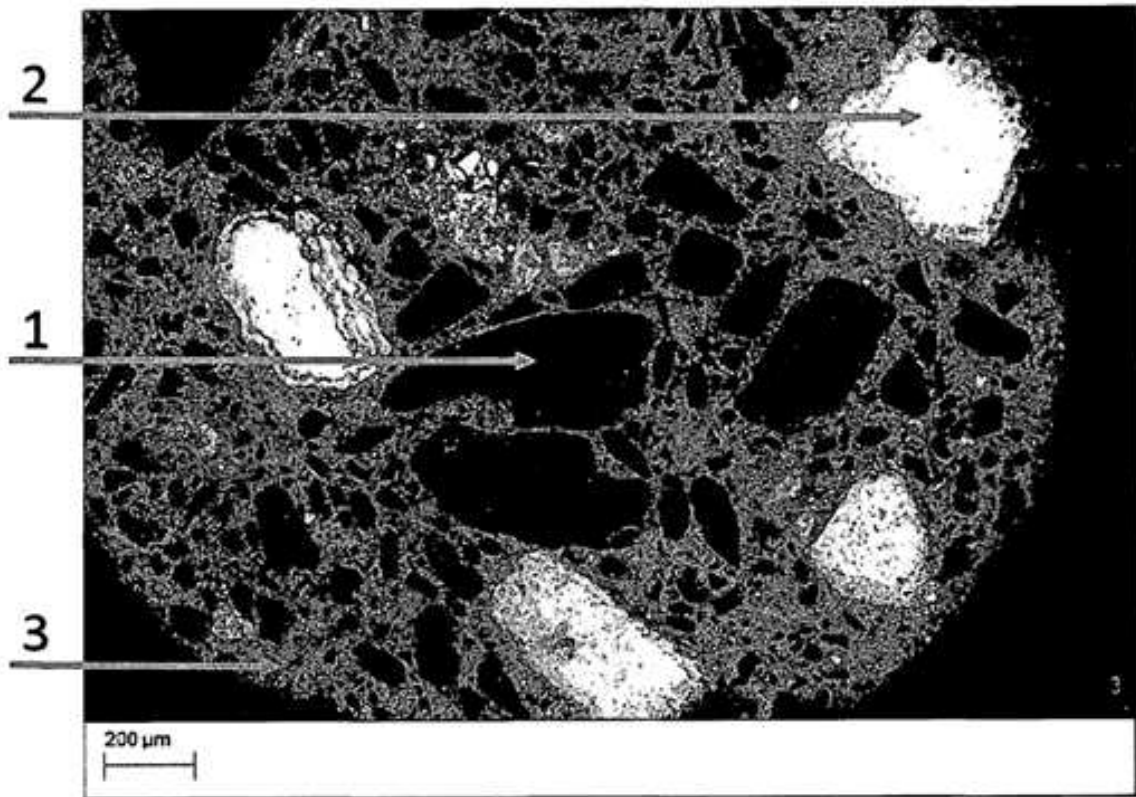


Figura 2: PH calcinada + urea



1 corresponde a urea

2 corresponde a polihalita calcinada

3 corresponde a sulfato de calcio urea (1:1:4), fórmula I, y la mezcla de los materiales de partida