

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 784 339**

51 Int. Cl.:

C05D 1/02 (2006.01)

C05G 3/00 (2006.01)

C01D 5/00 (2006.01)

C05D 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.09.2015 PCT/DE2015/000476**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.04.2016 WO16050232**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.09.2015 E 15795107 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.01.2020 EP 3201158**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de granulados de sulfato de potasio y el granulado de sulfato de potasio obtenido a partir del mismo, así como su uso**

30 Prioridad:

30.09.2014 DE 102014014099

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

24.09.2020

73 Titular/es:

**K+S MINERALS AND AGRICULTURE GMBH
(100.0%)**

**Bertha-von-Suttner-Straße 7
34131 Kassel, DE**

72 Inventor/es:

**BAUCKE, GUIDO;
MÜLLER-GOLDKUHLE, MARCEL;
DIETRICH, ARMIN;
REST, TORSTEN;
KEIDEL, ROLAND y
WALDMANN, LUDGER**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 784 339 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 preparación de granulados de sulfato de potasio y el granulado de sulfato de potasio obtenido a partir del mismo, así como su uso

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de granulados de sulfato de potasio y al granulado de sulfato de potasio obtenido a partir del mismo, así como a su uso.

10 El sulfato de potasio, también denominado SOP (siglas inglesas de sulfato de potasio), se presenta en la naturaleza solo ocasionalmente en forma pura (como arcanita). Sin embargo, el sulfato de potasio está contenido en forma de las denominadas sales dobles en diferentes minerales, tales como, por ejemplo, schoenita, leonita, langbeinita, polihalita y glaserita. Industrialmente, el sulfato de potasio se puede preparar, por ejemplo, con el procedimiento de Mannheim o a partir de cloruro de potasio y kieserita, véase para ello también Winnacker, KÜCHLER, WILEY VCH Verlag, tomo 8, 2005, pág. 91f y siguiente. En la agricultura, el sulfato de potasio tiene uso como componente de los denominados fertilizantes de potasa. El sulfato de potasio combina de una forma óptima entre sí los nutrientes esenciales potasio y sulfato, los cuales son altamente hidrosolubles y, por consiguiente, están rápidamente disponibles para la planta después de una distribución en forma de fertilizante y pueden ser directamente absorbidos por ésta.

15 Los fertilizantes minerales se emplean a menudo en forma de granulado, dado que en esta forma presentan propiedades ventajosas para la manipulación. De este modo, los granulados, en comparación con los correspondientes fertilizantes minerales en forma de polvo finamente distribuidos, tienden en una medida mucho menor a la formación de polvo, son más estables durante el almacenamiento, más resistentes higroscópicamente y se pueden distribuir mediante dispersión y dosificar de manera más sencilla y uniforme. Además, los granulados aplicados sobre superficies al aire libre son también menos propensos a ser arrastrados por el viento.

20 Por granulación se entiende una combinación de partículas de polvo o finas para formar unidades de partículas mayores, los denominados granulados. En particular, bajo dicho término se entienden procedimientos para la aglomeración por prensado y estructural, así como procedimientos relacionados, en los que partículas primarias sólidas dispersas se agregan con el aumento de los granos. Las granulaciones se realizan a menudo en presencia de aglutinantes. En ese caso, se trata de sustancias líquidas o sólidas, cuyas fuerzas de adherencia generan una cohesión entre las partículas. El uso de aglutinantes de ese tipo es necesario en el caso de que la granulación de las partículas no conduzca sin los mismos a un granulado lo suficientemente estable. Aglutinantes conocidos son, p. ej., agua, gelatina, almidón, lignosulfonatos, hidratos de cal y melaza. La elección del aglutinante puede influir de manera determinante sobre las propiedades de los aglomerados, en particular sobre su resistencia mecánica (p. ej., abrasión, resistencia a la rotura o al estallido), estabilidad higroscópica y tendencia a la formación de polvo.

25 Una granulación puede tener lugar, por ejemplo, mediante una prensa de rodillos. En el caso de ese tipo de aglomeración por prensado o también denominada granulación por prensado, las partículas de polvo o finas son comprimidas o bien compactadas entre dos rodillos que giran en sentidos opuestos, que están sujetos en una estructura de bastidor. A menudo, en este caso uno de los rodillos está diseñado como rodillo fijo y el otro como rodillo suelto. Ese rodillo suelto está sujeto por norma general mediante un dispositivo de compresión hidráulica de manera que la fuerza aplicada durante el proceso de prensado se puede ajustar con exactitud. La fuerza de prensado total utilizada en ese caso se relaciona también a menudo con el ancho de trabajo de los rodillos y se indica como fuerza de prensado específica o fuerza lineal, p. ej., en N/cm.

30 Los alimentadores por gravedad o los alimentadores de tornillo se utilizan como unidad de dosificación para transportar de forma dirigida el material que se va a compactar en la hendidura del rodillo.

35 El material que se va a compactar se prensa para formar escamas. Con el fin de obtener gránulos con un tamaño de grano definido, al proceso de compactación le sigue una trituración de las escamas mediante molinos. En la subsiguiente clasificación se separa el grano fino y el grano de gran tamaño y, de esta forma se obtiene el espectro del tamaño de grano deseado.

A partir del estado de la técnica se conocen procedimientos para la granulación de polvo/partículas finas de sulfato de potasio.

40 El documento DE 2810640 C2 describe un procedimiento de granulación, en el que la temperatura de un material de grano fino, con contenido en sales de potasio o amonio, se ajusta antes del prensado a 40 hasta 50°C, y el material se prensa a continuación. Las resistencias mecánicas obtenidas con este procedimiento de granulación aún necesitan mejoras.

El documento WO 2007/071175 describe un procedimiento para la preparación de sulfato de potasio granulado con almidón de maíz como aglutinante.

45 Un procedimiento y una instalación de ensayo para la granulación de sulfato de potasio se conoce a partir de "Die Granulierung von Kaliumsulfat", A. Hollstein, Kali u. Steinsalz, Tomo 7 (1979) Cuaderno 12. Se menciona la adición de agua y/o vapor delante de la hendidura de la prensa. Los productos preparados presentan propiedades de

resistencia que todavía necesitan mejoras.

El documento DE4232567C1 describe un procedimiento para impedir la formación de polvo al cargar o transportar un granulado de fertilizante a base de sulfato. Para este fin, se rocía una solución de agente aglutinante de polvo altamente concentrado sobre el granulado de fertilizante de diversas composiciones.

- 5 Otros procedimientos para la preparación de granulados se dan a conocer en los documentos US 2003/13595, EP 1219581, CN 1039012 y EP 0488199.

Para reducir la formación de polvo condicionada por la abrasión, en el estado de la técnica se proponen composiciones con contenido en aceites minerales, aceites vegetales, glicerol o polietilenglicol.

- 10 La invención tiene por objeto proporcionar un procedimiento para la granulación de sulfato de potasio. Los granulados preparados con este procedimiento deben disponer de una estabilidad mecánica mejorada y deben distinguirse, en particular, por una elevada resistencia al estallido y una abrasión escasa.

Compendio de la invención

- 15 Sorprendentemente, se ha encontrado que el objetivo planteado se resuelve mediante la granulación de una mezcla que consiste esencialmente en sulfato de potasio fino y al menos una sal de sodio, con adición de agua, en donde la sal de sodio, seleccionada a partir de cloruro de sodio, hidróxido de sodio, sulfato de sodio (y sus hidratos) y sus mezclas, se emplea en una cantidad de 0,1 a 7,5% en peso, preferiblemente de 1,8 a 4,0%, de forma particularmente preferible de 2,5 a 3,5%, calculada como la proporción en peso de la sal de sodio utilizada, con respecto en cada caso al sulfato de potasio utilizado y en donde la sal de sodio se añade en forma de polvo con un tamaño de partícula máximo de 200 μm o en forma de una solución acuosa, o en donde una parte de la sal de sodio se añade en forma de polvo con un tamaño de partícula máximo de 200 μm y la cantidad restante de la sal de sodio en forma de una solución acuosa.

- 20 Además, se pueden emplear otras sales que contienen Na, tales como por ejemplo, dansita ($\text{Na}_{21}\text{Mg}[(\text{Cl}_3(\text{SO}_4)_{10})]$, loeweíta ($\text{Na}_{12}\text{Mg}_7(\text{SO}_4)_{13} \times 15\text{H}_2\text{O}$), glauberita ($\text{CaNa}_2(\text{SO}_4)_2$), astrakanita ($\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$) y/o rinneíta ($\text{K}_3\text{Na}(\text{FeCl}_6)$). El procedimiento de acuerdo con la invención proporciona gránulos de sulfato de potasio en donde, en comparación con los gránulos producidos mediante procedimientos convencionales, entre otras cosas, los gránulos se endurecen más rápidamente, es decir, se reduce el tiempo de maduración de los gránulos. Los granulados obtenidos de esta manera tienen distribuciones del tamaño de partícula y densidades constantes, poseen las propiedades de estabilidad buenas requeridas, en particular una buena estabilidad mecánica, tal como estabilidad frente a la rotura y/o una abrasión escasa, y se pueden manipular y mezclar predominantemente sin deterioro.

Por lo tanto, un objeto de la invención es un procedimiento para la preparación de granulados de sulfato de potasio, según la reivindicación 1.

Otro objeto de la invención es un granulado de sulfato de potasio, según la reivindicación 11.

- 35 Otro objeto de la invención es el uso de sales de sodio seleccionadas a partir de cloruro de sodio, hidróxido de sodio, sulfato de sodio y sus hidratos y sus mezclas, para mejorar las propiedades mecánicas de los granulados de sulfato de potasio, en particular para aumentar la resistencia al estallido y/o aumentar la resistencia a la abrasión según la reivindicación 12.

Otro objeto de la invención es el uso de glaserita como aglutinante en granulados de sulfato de potasio según la reivindicación 13.

40 Descripción de la invención

De acuerdo con la invención, tanto la sal de sodio como el agua se añaden durante el proceso de granulación. Esto se puede lograr mezclando la sal de sodio con el sulfato de potasio que se va a granular y humedeciéndolo posterior o simultáneamente con agua y/o vapor de agua. En lugar de agua, también se puede usar una solución acuosa de sal de sodio.

- 45 La adición de estos aditivos al sulfato de potasio puede tener lugar en un mezclador antepuesto a la prensa, un órgano transportador y/o en la canaleta de alimentación o bien el dispositivo distribuidor de la prensa de rodillos.

Otros ensayos se llevaron a cabo con thenardita (Na_2SO_4), mirabilita ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \times 10\text{H}_2\text{O}$) y solución de hidróxido de sodio (NaOH en forma de solución acuosa al 50%).

- 50 En el contexto de la presente invención, se entiende que un tratamiento posterior significa añadir agua o una solución acuosa al granulado después de la clasificación.

La realización de la granulación dentro del procedimiento de acuerdo con la invención puede tener lugar, en analogía a procedimientos de aglomeración conocidos a partir del estado de la técnica, como p. ej., la aglomeración

por prensado o estructural que se describe, por ejemplo, en Wolfgang Pietsch, Agglomeration Processes, Wiley-VCH, 1ª edición, 2002, así como en G. Heinze, Handbuch der Agglomerationstechnik, Wiley-VCH, 2000.

Preferentemente, la granulación conforme al procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo como aglomeración por prensado.

5 Cuando se lleva a cabo como aglomeración por prensado, la granulación tiene lugar mediante un prensado de la mezcla de sales que contiene sulfato de potasio y sal de sodio en presencia de agua y/o vapor de agua. La sal de sodio se puede añadir como un sólido en forma de polvo con un tamaño máximo de partícula de 200 µm o en forma de una solución acuosa, o se añade una parte de la sal de sodio en forma de polvo con un tamaño máximo de partícula de 200 µm y la cantidad restante de la sal de sodio en forma de solución acuosa.

10 La sal de sodio se debe añadir preferiblemente poco antes del prensado y la sal de sodio se debe distribuir de la forma más homogénea posible durante el proceso de prensado o durante la granulación estructural.

Los tamaños de partícula especificados aquí y a continuación se pueden determinar hasta un tamaño de partícula en el intervalo de más de 150 µm, mediante un análisis por tamizado y, en el caso de tamaño de partícula más pequeño, por métodos de difracción láser.

15 En una realización preferida de la invención, el sulfato de potasio empleado para la granulación se compone de al menos un 90% en peso de partículas que tienen un diámetro de menos de 2,0 mm y en particular menos de 1,0 mm. Preferiblemente, al menos un 90% en peso del sulfato de potasio tiene un tamaño de partícula en el intervalo de 0,01 a 2,0 mm y preferiblemente de 0,02 a 1,0 mm. El valor d_{50} (media ponderal del tamaño de partícula) de las partículas de sulfato de potasio usadas para la granulación, está generalmente en el intervalo de 0,05 a 1,1 mm y en particular en el intervalo de 0,1 a 0,7 mm.

20 Por norma general, al menos un 90% en peso de la sal de sodio en partículas en forma de polvo presenta un tamaño de partícula menor de 0,2 mm y, en particular, menor de 0,1 mm. Preferiblemente, el tamaño de las partículas de al menos un 90% en peso de la sal de sodio en partículas se encuentra en el intervalo de 0,01 a 0,2 mm y preferentemente de 0,02 a 0,1 mm. El valor d_{50} (media ponderal del tamaño de partícula) de las partículas de sal de sodio empleadas para la granulación se encuentra, por norma general, en el intervalo de 0,01 a 0,2 mm. La sal de sodio, como, por ejemplo, NaCl, se puede emplear también en forma de un sólido con un tamaño de partícula mayor - el tamaño de partícula debería elegirse únicamente de modo que se garantice una distribución uniforme en el granulado.

25 En una realización de la invención, la sal de sodio en forma de polvo tiene una densidad másica en el intervalo de 250 a 1300 kg/m³.

30 Como sal de sodio se pueden emplear todas las sales que contienen Na, tales como por ejemplo, cloruro de sodio, hidróxido de sodio, sulfato de sodio (y sus hidratos, como p. ej., mirabilita (Na₂SO₄ x 10 H₂O)) y sus mezclas, en una cantidad de 0,1 a 7,5% en peso, preferiblemente de 1,8 a 4,0, de forma particularmente preferible de 2,5 a 3,5%, calculada como la proporción en peso de la sal de sodio utilizada en cada caso basado en el sulfato de potasio empleado.

35 Además se pueden emplear otras sales que contienen Na, tales como por ejemplo, dansita (Na₂₁Mg[(Cl₃(SO₄)₁₀], loeweíta (Na₁₂Mg₇(SO₄)₁₃ x 15H₂O), glauberita (CaNa₂(SO₄)₂), astrakanita (Na₂Mg(SO₄)₂ x 2H₂O), rinneíta (K₃Na(FeCl₆)).

En una realización particularmente preferida de la invención, la sal de sodio es cloruro de sodio.

40 Si la sal de sodio contiene cloruro de sodio, las partículas de cloruro de sodio también tienen preferiblemente un tamaño de partícula en el intervalo mencionado para la sal de sodio.

45 En una realización preferida de la invención, la cantidad de agua añadida antes o durante el proceso de prensado está en el intervalo de 0,1 a 2,5% (% en peso), preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 1,5%, de manera particularmente preferida en el intervalo de 0,3 a 1,2%, y/o después del proceso de prensado, en el intervalo de 0,1 a 2,5%, preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 1,5%, de manera particularmente preferida en el intervalo de 0,1 a 1,2%. La cantidad total de agua añadida asciende como máximo a 3,5%, en cada caso referida al sulfato de potasio anhidro.

La adición de agua después del proceso de prensado es opcional.

50 En el contexto de la invención, por fuerza lineal específica se entiende una fuerza referida a una unidad de longitud. La fuerza lineal actúa a lo largo de una línea imaginaria a lo largo de la anchura del rodillo de prensado. La fuerza lineal específica se determinó en el caso de diámetros de los rodillos de prensado de 1000 mm y se alcanzaron grosores medios de la escama de 10 mm.

En una realización preferida de la invención, la aglomeración por prensado comprende compactar la mezcla de sulfato de potasio, sal de sodio y agua con una prensa de rodillos, con una fuerza lineal específica en el intervalo de

30 a 100 kN/cm, preferiblemente en el intervalo de 40 a 80 kN/cm, de forma particularmente preferible en el intervalo de 45 a 75 kN/cm, referida a un diámetro de rodillo de 1000 mm y un grosor medio de la escama de 10 mm.

5 En una realización preferida de la invención, la aglomeración por prensado para compactar la mezcla de sulfato de potasio, sal de sodio y agua se lleva a cabo con una prensa de rodillos y comprende una trituración posterior y una clasificación de las escamas obtenidas durante la compactación.

10 En otra realización de la invención, las escamas se humedecen con agua después del proceso de prensado, en particular después y/o durante la trituración y/o la clasificación. En este caso, la cantidad de agua añadida después del proceso de prensado se encuentra preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 2,5% en peso, preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 1,5% en peso, de manera particularmente preferida en el intervalo de 0,3 a 1,2%. La cantidad total de agua añadida asciende como máximo a 3,5% en peso, en cada caso referida al sulfato de potasio anhidro. También en el caso de un tratamiento posterior del granulado ya presente, p. ej., en una cinta de maduración o en un mezclador, se puede añadir agua.

15 En el contexto de la presente invención, la cantidad total de agua en el caso de una granulación se añade de una vez, o la adición de agua se puede llevar a cabo también en cantidades parciales antes, durante y/o después del proceso de prensado. Por "después del proceso de prensado" se entiende en el contexto de la presente invención, una adición de agua, tal como, por ejemplo, una pulverización de las escamas producidas y/o molidas y/o del granulado tamizado. Por "antes y/o durante el proceso de prensado" se entiende uno o varios de los lugares de adición mencionados anteriormente (mezclador antepuesto, órgano transportador y/o canaleta de alimentación o bien dispositivo distribuidor de la prensa de rodillos) en el procedimiento de acuerdo con la invención, antes de la etapa de acabado en forma de granulado.

20 En una realización preferida de la invención, la granulación se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 20 a 100°C.

25 Además, el polvo de sulfato de potasio y/o la sal de sodio empleados para la granulación pueden contener pequeñas cantidades de otros componentes de fertilizante, tales como, por ejemplo, sulfato de amonio, nitrato de amonio, urea, DAP (fosfato de diamonio, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$), kieserita o también micronutrientes. La proporción de estos otros componentes no rebasará, por norma general, el 10% en peso, referido al peso total de la mezcla de sales. Ejemplos de micronutrientes son, en particular, sales con contenido en boro, zinc y manganeso. La proporción de estos micronutrientes no rebasará, por norma general, el 5% en peso, en particular el 1% en peso, referido al peso total de la mezcla de sales.

30 Los granulados preparados con el procedimiento de acuerdo con la invención se distinguen por una elevada estabilidad mecánica, una tasa baja de formación de polvo y una buena estabilidad higroscópica.

Los datos proporcionados anteriormente en relación con el procedimiento de acuerdo con la invención con respecto a las realizaciones preferidas, también se aplican a los granulados de acuerdo con la invención y a su uso, por ejemplo, como fertilizantes.

35 Ejemplos

40 El procedimiento de acuerdo con la invención, el granulado de sulfato de potasio de acuerdo con la invención y el uso de acuerdo con la invención se explican con mayor detalle mediante los siguientes Ejemplos. La Tabla 2 a continuación muestra una perspectiva de los ensayos llevados a cabo como Ejemplos 1 a 9 con el tipo y la cantidad de los componentes utilizados. Bajo material, SOP (sulfato de potasa) se proporciona el sulfato de potasio con las propiedades respectivas. Como polvo de sulfato de potasio pasaron a emplearse dos productos finos de SOP de la firma K+S Kali GmbH con las siguientes propiedades:

Producto fino de SOP 1:

Sulfato de potasio (K_2SO_4): 95,5% en peso

Otros sulfatos (MgSO_4 , CaSO_4): 2,6% en peso

45 Otros componentes, principalmente agua de cristalización: 0,9% en peso

Humedad: 0,2% en peso

Distribución del tamaño de grano: mayor de 0,85 mm, 1% en peso; 0,5-0,85 mm, 3%; 0,25-0,5 mm, 12%; 0,15-0,25 mm, 22%; 0,09-0,15 mm, 29%; menor de 0,09 mm, 33%;

SGN: 12 (número de guía de tallas)

50 Producto fino de SOP 2:

Sulfato de potasio (K_2SO_4): 93% en peso

Otros sulfatos ($MgSO_4$, $CaSO_4$): 4,1% en peso

Otros componentes, principalmente agua de cristalización: 1,0% en peso

Humedad: 0,2% en peso

5 Distribución del tamaño de grano: mayor de 0,85 mm, 2% en peso; 0,5-0,85 mm, 3%; 0,25-0,5 mm, 12%; 0,15-0,25 mm, 25%; 0,09-0,15 mm, 31%; menor de 0,09 mm, 27%;

SGN: 13

Matemáticamente, la fracción máxima de agua en el granulado obtenido es de aproximadamente el 2,0% en peso. Para determinar la pérdida por calcinación, la sustancia se cubrió con óxido de plomo, se calcinó en un horno de mufla a 450-600°C y la pérdida de peso se determinó gravimétricamente.

10 La pérdida por secado (a 105°C) se calculó determinando el residuo seco y el contenido en agua de acuerdo con la norma DIN EN 12880.

15 Para llevar a cabo la aglomeración por prensado en forma de una compactación por rodillos, en los Ejemplos 1 a 9 el polvo de sulfato de potasio (productos finos de SOP) y la mezcla de sales que contiene a su vez sal de sodio, se transportaron a la zona de compactación entre los rodillos y el polvo/partículas finas se prensaron entre los dos rodillos que giraban en sentidos opuestos con una fuerza determinada para proporcionar escamas. Posteriormente, las escamas obtenidas durante la compactación se trituraron y se clasificaron.

La prensa de rodillos tenía las siguientes propiedades y parámetros establecidos:

Mecanismo de alimentación: alimentador de tornillo

Diámetro del rodillo: 800 mm

20 Ancho de trabajo de los rodillos de prensado: 180 mm

Potencia de accionamiento de la prensa de rodillos: hasta 160 kW

Fuerza lineal específica entre los rodillos: hasta 100 kN/cm

Velocidad circunferencial del rodillo: 0,13 a 0,84 m/s

Material del rodillo/cubierta del rodillo: segmentos con estructura similar a gofres

25 La unidad de trituración era un molino de impacto de Hazemag con un diámetro de rotor de 460 mm y estaba equipado con 2 barras de impacto con un ancho de barra de 340 mm y 2 placas deflectoras.

Se utilizaron dos máquinas de cribado vibratorio de Rhewum como unidad de clasificación.

Un tamizado proporcionó la siguiente distribución de la banda de grano del granulado de acuerdo con la invención mostrada, a modo de ejemplo, en la Tabla 1.

30 Tabla 1: Distribución de la banda de grano del granulado de sulfato de potasio producido

Clase de grano	Cantidad residual / % en peso
> 5,0 mm	0
> 4,0 mm	0,4
> 3,15 mm	32,6
> 2,5 mm	81,5
> 2,0 mm	96,7
> 0 mm	100

35 Según la difracción de rayos X de polvo, el componente principal del producto es una "fase de arcanita (K_2SO_4)". Un componente menor es una fase de aftertalita (sulfato de sodio y potasio, $K_3Na(SO_4)_2$, o también denominado glaserita). Se supone que la formación de la fase de glaserita en los límites del grano conduce a una unión mejor y permanente de las partículas prensadas de sulfato de potasio y, por lo tanto, causa o también ayuda a reducir los

valores de abrasión y de una mayor resistencia al estallido.

Por lo tanto, un objeto de la invención también es el uso de glaserita como aglutinante en granulados de sulfato de potasio, en particular para mejorar las propiedades mecánicas de los granulados.

5 Dado que la formación de glaserita como una recristalización también es posible a temperatura ambiente, también se puede esperar una mejora de los valores de resistencia al estallido y abrasión durante una granulación estructural, p. ej., una placa de granulación, siempre que las sales de sodio estén presentes en forma sólida o líquida y distribuidas de forma homogénea junto con agua/vapor de agua. En el caso de una granulación estructural, p. ej., en un lecho fluidizado, esta también se puede llevar a cabo a las temperaturas más altas mencionadas anteriormente.

10 En la Tabla 2 se muestran los resultados de la abrasión y resistencia al estallido. Las mezclas por adición que forman los productos finos de SOP se indican en "Adición".

La resistencia a la rotura, la abrasión y la humedad residual de los granulados preparados, se determinaron utilizando los siguientes métodos:

15 Las resistencias a la rotura promedio se determinaron con ayuda del dispositivo de ensayo de resistencia a la rotura de comprimidos de tipo TBH 425D de ERWEKA sobre la base de mediciones en 56 aglomerados individuales con un tamaño de partícula de 2,5 a 3,15 mm.

Los valores para la abrasión se determinaron con el procedimiento de tambor de rodillo según Busch. Los valores para la abrasión y la resistencia a la presión se midieron en gránulos de una fracción de 2,5 a 3,15 mm.

La humedad residual se determinó con el secador de halógeno de tipo HR 73, de Mettler.

20 Los valores medidos se determinaron directamente después del ensayo, así como después de un tiempo de maduración, es decir, una duración de 1, 7 y 14 días y se indican en la Tabla 2 a continuación. Durante el tiempo de maduración, el almacenamiento de las muestras tuvo lugar a 22°C y a una humedad relativa del aire del 65%. En el caso de que tuviera lugar una adición de agua, ésta pudo tener lugar, como se indica en la Tabla 2, antes del proceso de prensado (denominado "muestra no tratada") o adicionalmente después del proceso de prensado (denominado "muestra tratada posteriormente"). La adición ascendió en cada caso en torno a un 2% de H₂O. En el caso de las muestras tratadas posteriormente con agua, se examinaron en estado no seco.

25

Tabla 2: Granulación de SOP con sales de sodio

Nº de Ej.	1*			2a			2b			2c				
	Producto fino de SOP 2 + H ₂ O (Ensayo de ref.)			Producto fino de SOP 1 + H ₂ O + 3,5% de NaCl [polvo de ciclón (sal evaporada)]			Producto fino de SOP 1 + H ₂ O + 3,5% de NaCl [polvo de ciclón (sal evaporada)]			Producto fino de SOP 1 + H ₂ O + 3,5% de NaCl [polvo de ciclón (sal evaporada)]				
Tiempo de maduración (Días)	0	1	7	14	14	14	0	1	7	14	0	1	7	14
Muestras sin tratar														
Abrasión [%]	27	27	26	23	4	5	7	2,1	5	3,7	0,1	3,0	3,6	6
Resistencia al estallido [N]	-	38	38	37	-	47	45	46	51	46	-	45	46	50
Tratamiento posterior con 2% de H ₂ O														
Sin secar		1,3	7	8		0,5	3,0	1,0						
Resistencia al estallido [N]		38	43	46		52	50	54				42	51	56

* El ensayo de referencia 1 también se llevó a cabo con el producto fino de SOP 1 y condució a valores comparables, en tanto a la abrasión como a la resistencia a la rotura, como el ensayo de referencia con el producto fino de SOP 2.

Nº de Ej.	3			4			5			6		
	Producto fino de SOP 1 + H ₂ O + 1,8% de polvo de NaCl			Producto fino de SOP 1 + H ₂ O + 3,5% de polvo de NaCl			Producto fino de SOP 2 + H ₂ O + 1,25% de polvo de NaCl			Producto fino de SOP 2 + H ₂ O + 1,75% de polvo de NaCl		
Adición	0	1	7	14	0	1	7	14	0	1	7	14
Tiempo de maduración (Días)												
Muestras sin tratar												
Abrasión [%]	7	9	10	11	5	3,4	7	7	14	8	13	12
Resistencia al estallido [N]	-	43	46	45	-	47	45	46	-	36	40	39
Tratamiento posterior con 2% de H ₂ O												
Sin secar												
Abrasión [%]												
Resistencia al estallido [N]										1,6	2,6	4
										34	54	53

Ejemplo 1 (Ensayo de referencia 1)

El Ejemplo 1 es un ensayo de referencia para la preparación de granulados de sulfato de potasio, los llamados granulados de SOP, en donde el producto fino de SOP 2 se usa como polvo de sulfato de potasio y no se añade ninguna sal de sodio adicional. El sulfato de potasio se calentó antes del proceso de prensado a una temperatura de 80°C en un horno de tubo giratorio. Para añadir agua antes del proceso de prensado, se añadió el dos por ciento en peso de agua, referido a la masa de SOP utilizada. En otro diseño del ensayo, las muestras se trataron posteriormente con 2% de agua después de la clasificación y se examinaron en estado no seco.

Ejemplos 2a a 2c

En los Ejemplos 2a a 2c, el producto fino de SOP 1 se usó durante la preparación de granulado de sulfato de potasio y se añadió cloruro de sodio como sal de sodio en forma de polvo procedente de un sistema de cristalización (polvo de ciclón) con la concentración indicada en la Tabla 1 (3,5% en peso). En comparación con el Ejemplo 1, en los Ejemplos 2a a 2c se lograron valores de resistencia al estallido más altos y valores de abrasión mejorados (véanse las muestras no tratadas, así como las muestras tratadas posteriormente con 2% en peso de agua / 14 días de tiempo de maduración).

Ejemplos 3 a 4

En los Ejemplos 3 a 4, el producto fino de SOP 1 se usó durante la preparación de granulado de sulfato de potasio y se añadieron diversas dosis de cloruro de sodio como sal de sodio en forma de polvo de una sal gema, tal y como se indica en la Tabla 2. Con la adición de NaCl y agua, se lograron valores de resistencia al estallido más altos y valores de abrasión mejorados.

Ejemplos 5 a 7

En los Ejemplos 5 a 7, el producto fino de SOP 2 se usó durante la preparación de granulado de sulfato de potasio, y se añadieron diversas dosis de cloruro de sodio como sal de sodio en forma de polvo de una sal gema, tal y como se indica en la Tabla 2. Se confirmaron los resultados de los Ejemplos 3 y 4. Al aumentar la cantidad de polvo de NaCl, se obtuvieron valores significativamente mejorados (para 0 días o también para 14 días de tiempo de maduración) para la abrasión.

Ejemplo 8

Análogamente a los Ejemplos 5 a 7, en el Ejemplo 8 se añadió NaCl adicionalmente en forma de una solución.

En esta serie (5 a 8) se mostró que mediante la adición de NaCl en forma de una solución antes de la compactación, se podía lograr una resistencia elevada del granulado. En una comparación directa de todas las muestras con cloruro de sodio como sal de sodio en forma de polvo de una sal gema, en el Ejemplo 8 se podían obtener los mejores valores de abrasión inmediata (0 días = 3,1%). También eran muy buenos los valores de la abrasión y de la resistencia al estallido después de 14 días de maduración, tanto con tratamiento posterior como sin él.

Ejemplo 9

En el Ejemplo 9, el producto fino de SOP 2 se usó durante la preparación de granulado de sulfato de potasio y se añadió sulfato de sodio como sal de sodio en forma de polvo, como se indica en la Tabla 2. Con el uso de sulfato de sodio, solamente el valor de la abrasión para el granulado sin tratar está por debajo del nivel del ensayo de referencia (es decir, está mejorado), sin embargo, los otros valores están en el intervalo del Ejemplo comparativo 1 o por encima del mismo.

En resumen, a partir de los datos indicados en la Tabla 2, se puede observar que los granulados de sulfato de potasio preparados según el procedimiento de acuerdo con la invención, con adición de la sal de sodio, en comparación con el ensayo de referencia del Ejemplo 1, tienen resistencias a la rotura considerablemente mejores y también mejoran significativamente la resistencia a la abrasión. Por lo tanto, los granulados de sulfato de potasio preparados son en general significativamente más estables y se caracterizan por una estabilidad mecánica elevada y una formación de polvo baja, por ejemplo, al trasladarlos.

La implementación a gran escala con un rodillo de prensado con un ancho de trabajo de 1000 mm y un diámetro de 1050 mm, confirmó los buenos resultados. Para ello, con unos contenidos en Na de 0,5 a un máx. de 1,4, preferiblemente menos del 1% (porcentaje en peso), en el producto se lograban resistencias al estallido muy buenas (aprox. 55 N). Durante la abrasión, los valores del granulado en bruto eran aproximadamente un 50% más bajos que los valores comparativos (la abrasión se redujo desde un 30% a un 15%), y eso a pesar de que solo se usó sal de cloruro de sodio sólida. La contaminación por polvo durante la manipulación se redujo, por lo que no se tuvieron que utilizar agentes aglutinantes de polvo o se emplearon menos.

Para la aglomeración por prensado, se realizaron ensayos adicionales en una prensa de laboratorio de la firma Bepex de tipo L200/50. En este caso también se confirmaron los buenos resultados, por ejemplo, con cloruro de sodio o con thenardita (Na_2SO_4).

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la preparación de granulados de sulfato de potasio, caracterizado porque se añade una sal de sodio seleccionada a partir de cloruro de sodio, sulfato de sodio, hidratos de sulfato de sodio, hidróxido de sodio y mezclas de los mismos al sulfato de potasio durante la granulación, en una cantidad de 0,1% a 7,5% en peso, en cada caso en relación con el sulfato de potasio utilizado, en donde la sal de sodio se añade en forma de polvo que tiene un tamaño de partícula máximo de 200 µm o en forma de una solución acuosa, o en donde una porción de la sal de sodio se añade en forma de polvo con un tamaño de partícula máximo de 200 µm y la cantidad restante de la sal de sodio en forma de una solución acuosa.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la sal de sodio en forma de polvo tiene una densidad másica en el intervalo de 250 a 1300 kg/m³.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que la sal de sodio es cloruro de sodio.
- 15 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que la cantidad de agua añadida antes o durante el proceso de prensado está en el intervalo de 0,1% a 2,5% en peso, preferiblemente en el intervalo de 0,1% a 1,5% en peso, más preferiblemente en el intervalo de 0,3% a 1,2% en peso, y/o después del proceso de prensado está en el intervalo de 0,1% a 2,5% en peso, preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 1,5% en peso, más preferiblemente en el intervalo de 0,1% a 1,2% en peso, y la cantidad total de agua añadida es como máximo 3,5% en peso, en cada caso en relación con sulfato de potasio anhidro.
- 20 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que la compactación se realiza como una aglomeración por prensado.
6. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que la aglomeración por prensado comprende compactar la mezcla de sulfato de potasio, sal de sodio y agua con una prensa de rodillos.
- 25 7. Procedimiento según la reivindicación 6, en el que la aglomeración por prensado comprende compactar la mezcla de sulfato de potasio, sal de sodio y agua con una prensa de rodillos con una fuerza lineal específica en el intervalo de 30 a 100 kN/cm, preferiblemente en el intervalo de 40 a 80 kN/cm, más preferiblemente en el intervalo de 45 a 75 kN/cm, en relación con un diámetro de rodillo de 1000 mm y un espesor medio de escama de 10 mm.
8. Procedimiento según la reivindicación 6 o 7, en el que la compactación de la mezcla de sulfato de potasio, sal de sodio y agua se realiza con una prensa de rodillos y comprende una trituración y clasificación posteriores de las escamas obtenidas en la compactación.
- 30 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que las escamas se humedecen con agua después del proceso de prensado, especialmente durante la trituración y/o la clasificación.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que la granulación se realiza a una temperatura en el intervalo de 20 a 100°C.
- 35 11. Granulado de sulfato de potasio obtenible mediante un procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes con un contenido en sal de sodio en el intervalo de 1,8 a 4,0% en peso, preferiblemente de 2,5% a 3,5% en peso, calculado como la proporción en peso de la sal de sodio utilizada, en cada caso en relación con el sulfato de sodio utilizado.
- 40 12. Uso de sales de sodio seleccionadas a partir de cloruro de sodio, sulfato de sodio, hidratos de sulfato de sodio, hidróxido de sodio y mezclas de los mismos para mejorar las propiedades mecánicas de los granulados de sulfato de potasio según la reivindicación 11, especialmente para aumentar la resistencia al estallido y/o aumentar la resistencia a la abrasión.
13. Uso de glaserita como aglutinante en granulados de sulfato de potasio según la reivindicación 11.