Евразийское патентное ведомство

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

- (43) Дата публикации заявки 2020.02.07
- (22) Дата подачи заявки 2018.01.18

(51) Int. Cl. *C01B 33/36* (2006.01) *C05D 1/04* (2006.01)

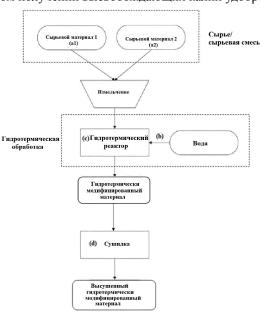
(54) МАТЕРИАЛ, ВЫСВОБОЖДАЮЩИЙ КАЛИЙ

- (31) 62/447,657; 62/520,976
- (32) 2017.01.18; 2017.06.16
- (33) US
- (86) PCT/US2018/014285
- (87) WO 2018/136667 2018.07.26
- (71) Заявитель:

 МАССАЧУСЕТС ИНСТИТЬЮТ ОФ
 ТЕКНОЛОДЖИ (US); ЭДВАНСД
 ПОТАШ ТЕКНОЛОДЖИС ЛТД. (KY)
- (72) Изобретатель:
 Чичери Давиде, Де Оливейра
 Марсело, Алланоре Антуан, Чэнь
 Дэннис, Клоуз Томас С. (US)
- (74) Представитель: Строкова О.В., Глухарёва А.О., Лыу Т.Н., Угрюмов В.М., Христофоров А.А., Гизатуллина Е.М., Гизатуллин Ш.Ф., Костюшенкова М.Ю., Лебедев В.В., Парамонова К.В. (RU)

201991742

(57) Настоящее изобретение в различных вариантах осуществления раскрывает гидротермические способы, гидротермически модифицированные материалы и высушенные гидротермически модифицированные материалы могут легко высвобождать ионные частицы, такие как ионы щелочного металла (K⁺, Na⁺), силикатные соли и ионы щелочноземельного металла (Mg²⁺, Ca²⁺). Некоторые высушенные гидротермически модифицированные материалы могут легко высвобождать ионы алюминия и/или кремний, например, в виде растворимых силикатов. Такие способы и материалы пригодны, например, при рентабельном получении высвобождающих калий удобрений.



МАТЕРИАЛ, ВЫСВОБОЖДАЮЩИЙ КАЛИЙ

ОПИСАНИЕ

Ссылка на родственные заявки

[0001] Согласно настоящей заявке испрашивается приоритет в соответствии с предварительной заявкой на выдачу патента США №62/447657, поданной 18 января 2017 г., и предварительной заявкой на выдачу патента США №62/520976, поданной 16 июня 2017 г., раскрытие которых таким образом включено ссылкой во всей их полноте для всех целей.

Предшествующий уровень техники настоящего изобретения

[0002] Минералы, включая те, которые высвобождают растворимый калий, диоксид кремния и другие соли, пригодны для различных целей. Например, источники растворимого калия (поташ) пригодны для поддержания продуктивного сельского хозяйства, в частности в тропических регионах, где большая численность населения рассчитывает на почву с плохим плодородием.

Сущность изобретения

[0003] В настоящем документе раскрыты материалы, которые проявляют полезные свойства в широком диапазоне промышленностей и применений, включая, помимо прочего, плодородие почвы, рекультивацию почвы, геополимерные материалы, растворимое стекло, коллоидный диоксид кремния и изготовление цемента. В некоторых вариантах осуществления материалы настоящего раскрытия представляют собой высвобождающие ион металла материалы (включая щелочные металлы, такие как калий, щелочноземельные металлы, такие как кальций и магний, другие металлы, такие как алюминий, и дополнительные элементы, такие как кремний), которые в некоторых случаях (например, калий, кальций, магний и/или кремний) подходят для использования в качестве, например, удобрений для земледелия в тропическом климате. В некоторых случаях такие материалы могут обеспечивать альтернативу известным удобрениям, таким как, например, КС1.

[0004] Согласно настоящему раскрытию были разработаны некоторые технологические пути получения материалов. В некоторых вариантах осуществления технологические пути учитывают почвоведение и/или экономические принципы для снижения и/или предотвращения нежелательного избытка растворимых (например, калий) частиц, образования отходов или побочных продуктов и/или высокой стоимости обработки

и затрат на охрану окружающей среды, при этом преодолевая один или более недостатков, которые могут быть связаны с некоторыми известными процессами, такими как известный процесс, связанный с КСІ. В дополнение или альтернативно, технологические пути могут иметь модульную природу, что может приводить к прямой адаптации к любому из вышеуказанных применений.

[0005] При использовании в качестве калийного удобрения материалы, раскрытые в настоящем документе, могут обеспечивать ряд предпочтительных свойств, таких как: і) непрерывное и регулируемое высвобождение калия для удовлетворения потребностей сельскохозяйственных культур на различных стадиях роста и предотвращение как неожиданного насыщения почвы, так и чрезмерного выщелачивания; іі) сильное последействие (например, путем обеспечения запаса доступного калия), что улучшает питание растений в течение множества агрономических циклов; ііі) способность забуферивать рН почвы на оптимальных уровнях для заданной сельскохозяйственной культуры и микробиомы; іv) синергическая доставка питательных микроэлементов (например, магния); vi) поддержание и улучшение механической прочности и пористости почвы; vii) улучшенная емкость катионного обмена (СЕС); viii) низкий коэффициент засоления; ix) повышение влагоудерживающей способности (WHC) и связывания углерода; x) относительно низкая стоимость; xi) минимальные препятствия для внедрения фермерами и/или xii) экологичный способ производства, реализуемый на промышленном уровне и с местными ресурсами.

[0006] В некоторых вариантах осуществления в способах настоящего раскрытия используют сырье, такое как ультракалиевый сиенит (см., например, фиг. 1 и 2 для других неограничивающих примеров К-содержащих руд), СаО (включая гидратированную и другие формы СаО) и воду, которое является широко распространенным и/или доступным. Ультракалиевые сиениты обычно доступны в мире в больших количествах и могут являться относительно легкодоступным источником сравнительно недорогого К₂О. СаО можно получать путем обжига известняка во вращающихся печах, и он является сырьевым материалом нескольких промышленностей (например, стекольной и цементной), многие из которых работают на основе уже оптимизированных затрат и логистики. Доломит (CaMg(CO₃)₂) и другие кальцийсодержащие материалы также являются конкурентными альтернативами. В некоторых вариантах осуществления настоящее раскрытие обеспечивает конструкцию и установку подходящих гидротермических реакторов (например, автоклавов).

[0007] В некоторых вариантах осуществления настоящее раскрытие обеспечивает способы, которые являются экологичными, поскольку они могут снижать (например,

минимизировать) образование отходов и/или побочных продуктов, особенно в сравнении с некоторыми другими технологиями производства, где утилизация отходов и соленых сточных вод вместе с использованием химических добавок, таких как алкиламиновые вспениватели, дают способ, который является менее экологичным. Материалы, раскрытые в настоящем документе, можно, например, применять непосредственно на почвах. В некоторых случаях это означает, что гидротермически модифицированный материал, полученный из сырьевого минерала (например, К-полевого шпата), не требует отделения от остальной части твердого материала. В некоторых вариантах осуществления К-полевой шпат, гидрогранат и тоберморит являются существующими в природе минеральными фазами, тогда как гидрат силиката α-дикальция и нестехиометрический гидрат силиката кальция являются компонентами бетона и не включают создание серьезных экологических опасностей. Поскольку в некоторых вариантах осуществления часть исходного (например, К-полевой шпат) сырьевого материала превращается в новые минеральные фазы, технологические параметры, такие как температура реакции (T) и время реакции (t), можно выбирать для минимизации масштаба воздействия способа на окружающую среду. Кроме того, выбросы СО2 из-за транспорта можно снизить, поскольку материалы, раскрытые в настоящем документе, можно изготавливать по месту и из местных ресурсов.

[8000]Материалы (например, гидротермически модифицированные или высушенные гидротермически модифицированные материалы), раскрытые в настоящем документе, могут иметь ценность при улучшении механики почвы, например, путем увеличения пористости почвы. Например, водоудерживающая способность оксидных почв часто низкая из-за отсутствия мезопор, которые отвечают за хранение воды для длительного высвобождения. Однако объем, занимаемый минеральными частицами, раскрытыми в настоящем документе, может быть в диапазоне, который подходит для увеличения числа мезопор и снижения скоростей просачивания. Это может служить для снижения (например, предотвращения) диспергирования коллоидов почвы и/или для снижения (например, предотвращения) диспергирования других удобрений, внесенных в почву. Кроме того, было показано, что отвержденные пасты мелкодисперсного гидрограната и гидратов силиката кальция, таких как те, что составляют, по меньшей мере, часть материалов, раскрытых в настоящем документе, могут иметь предел прочности на изгиб 20 мПа, что подходит для уменьшения эрозии и для повышения прочности почвы без получения микроагрегатов, которые слишком большие (>1 мм), чтобы обеспечивать нежелательные скорости просачивания. Обычные соли калия (KCl или K₂SO₄) обычно не обеспечивают такие улучшения механики почвы.

[0009] Способы, описанные в настоящем документе, можно использовать для

получения материалов, таких как высушенные гидротермически модифицированные материалы, которые имеют явные, неожиданные и улучшенные свойства высвобождения металлов (как описано в настоящем документе) по сравнению с ранее известными материалами.

[0010] В различных вариантах осуществления раскрытие обеспечивает материалы, включая высушенные гидротермически модифицированные материалы, обеспечивающие как начальное, относительно быстрое высвобождение калия, так и относительно длительное высвобождение калия. В некоторых вариантах осуществления начальное высвобождение калия (например, измеренное согласно тесту на высвобождение калия через одну минуту) может быть больше, чем длительное высвобождение (например, измеренное согласно тесту на высвобождение калия через 24 часа). В общем, считается, что длительное высвобождение калия может быть перераспределено между несколькими фазами, образованными при гидротермической обработке, и, таким образом, калий может высвобождаться медленнее в течение более длительного периода времени по сравнению с некоторыми известными материалами. В различных вариантах осуществления высушенные гидротермически модифицированные материалы настоящего раскрытия имеют дополнительное преимущество высвобождения питательных микроэлементов, таких как, например, Si, Ca, Na и Mg, которые также могут быть полезны для неплодородных почв. Кроме того, высушенные гидротермически модифицированные материалы согласно некоторым вариантам осуществления настоящего раскрытия могут иметь уровни щелочности, которые могут частично замещать потребность в добавлении извести в почву. При этом минералогия высушенных гидротермически модифицированных материалов настоящего раскрытия может быть особенно подходящей для тропических почв.

[0011] В некоторых вариантах осуществления способ включает: воздействие на первую композицию воды и условий, выбранных из тепла и давления, при этом получая комбинацию, которая содержит воду и вторую композицию (например, гидротермически модифицированный материал); и удаление, по меньшей мере, некоторой части воды из комбинации, при этом обеспечивая третью композицию (например, высушенный гидротермически модифицированный материал), причем: первая композиция содержит первый силикат щелочного металла; третья композиция содержит второй силикат щелочного металла; и согласно тесту на высвобождение калия через 24 часа количество калия, высвободившееся из третьей композиции, составляет по меньшей мере приблизительно в два раза больше, чем количество калия, высвободившееся из первой композиции.

[0012] В некоторых вариантах осуществления способ включает: воздействие на первую композицию воды и условий, выбранных из тепла и давления, при этом получая комбинацию, содержащую воду и вторую композицию (например, гидротермически модифицированный материал); и удаление, по меньшей мере, некоторой части воды из комбинации, при этом обеспечивая третью композицию (например, высушенный гидротермически модифицированный материал), причем: первая композиция содержит силикат щелочного металла в первом количестве; третья композиция содержит силикат щелочного металла во втором количестве, которое меньше, чем первое количество; и согласно тесту на высвобождение калия через 24 часа количество калия, высвободившееся из третьей композиции, составляет по меньшей мере приблизительно в два раза больше, чем количество калия, высвободившееся из первой композиции.

[0013] В некоторых вариантах осуществления способ включает: воздействие на первую композицию воды и условий, выбранных из тепла и давления, при этом получая комбинацию, содержащую воду и вторую композицию, причем вторая композиция (например, гидротермически модифицированный материал) содержит фазу К-полевого шпата; и удаление, по меньшей мере, некоторой части воды из комбинации, при этом обеспечивая третью композицию (например, высушенный гидротермически модифицированный материал), причем: третья композиция содержит фазу К-полевого шпата в количестве самое большее приблизительно 65 масс. %; и соблюдается по меньшей мере одно из следующего: третья композиция дополнительно содержит по меньшей мере приблизительно 1 масс. % фазы гидрата силиката дикальция; третья композиция дополнительно содержит по меньшей мере приблизительно 1 масс. % фазы тоберморита; и третья композиция дополнительно содержит по меньшей мере приблизительно 1 масс. % фазы гидрограната.

[0014] В некоторых вариантах осуществления согласно тесту на высвобождение калия через 24 часа количество калия, высвободившееся из третьей композиции, составляет по меньшей мере приблизительно в три (например, по меньшей мере приблизительно четыре, по меньшей мере приблизительно пять, по меньшей мере приблизительно 10, по меньшей мере приблизительно 25, по меньшей мере приблизительно 50, по меньшей мере приблизительно 100) раза больше, чем количество калия, высвободившееся из первой композиции.

[0015] В некоторых вариантах осуществления способ включает: воздействие на первую композицию воды и условий, выбранных из тепла и давления, при этом получая комбинацию, содержащую воду и вторую композицию (например, гидротермически модифицированный материал); удаление, по меньшей мере, некоторой части воды из

комбинации, при этом обеспечивая третью композицию (например, высушенный гидротермически модифицированный материал), причем: первая композиция содержит первый силикат щелочного металла; третья композиция содержит второй силикат щелочного металла; и согласно тесту на высвобождение калия через 24 часа количество калия, высвободившееся из третьей композиции, составляет по меньшей мере приблизительно 5000 мг калия на килограмм третьей композиции.

[0016] В некоторых вариантах осуществления способ включает: воздействие на первую композицию условий, выбранных из тепла и давления, при этом получая вторую композицию (например, гидротермически модифицированный материал); удаление, по меньшей мере, некоторой части воды из комбинации, которая содержит: а) воду и b) вторую композицию, при этом обеспечивая третью композицию (например, высушенный гидротермически модифицированный материал), причем: первая композиция содержит первый силикат щелочного металла; третья композиция содержит второй силикат щелочного металла; и согласно тесту на высвобождение кальция через 24 часа количество кальция, высвободившееся из третьей композиции, составляет по меньшей мере приблизительно 15 мг кальция на килограмм третьей композиции.

[0017] В некоторых вариантах осуществления способ включает: воздействие на первую композицию воды и условий, выбранных из тепла и давления, при этом получая комбинацию, содержащую воду и вторую композицию (например, гидротермически модифицированный материал); удаление, по меньшей мере, некоторой части воды из комбинации, при этом обеспечивая третью композицию (например, высушенный гидротермически модифицированный материал), причем: первая композиция содержит первый силикат щелочного металла; третья композиция содержит второй силикат щелочного металла; и согласно тесту на высвобождение алюминия через 24 часа количество алюминия, высвободившееся из третьей композиции, составляет по меньшей мере приблизительно 50 мг алюминия на килограмм третьей композиции.

[0018] В некоторых вариантах осуществления способ включает: воздействие на первую композицию воды и условий, выбранных из тепла и давления, при этом получая комбинацию, содержащую воду и вторую композицию (например, гидротермически модифицированный материал); удаление, по меньшей мере, некоторой части воды из комбинации, при этом обеспечивая третью композицию (например, высушенный гидротермически модифицированный материал), причем: первая композиция содержит первый силикат щелочного металла; третья композиция содержит второй силикат щелочного металла; и согласно тесту на высвобождение алюминия через 24 часа количество алюминия, высвободившееся из третьей композиции, составляет по меньшей

мере приблизительно 10 мг алюминия на килограмм третьей композиции.

[0019] В некоторых вариантах осуществления способ включает: воздействие на первую композицию воды и условий, выбранных из тепла и давления, при этом получая комбинацию, содержащую воду и вторую композицию (например, гидротермически модифицированный материал); удаление, по меньшей мере, некоторой части воды из комбинации, при этом обеспечивая третью композицию (например, высушенный гидротермически модифицированный материал), причем: первая композиция содержит первый силикат щелочного металла; третья композиция содержит второй силикат щелочного металла; и согласно тесту на высвобождение кремния через 24 часа количество кремния, высвободившееся из третьей композиции, составляет по меньшей мере приблизительно 40 мг кремния на килограмм третьей композиции.

[0020] В некоторых вариантах осуществления способ включает: воздействие на первую композицию воды и условий, выбранных из тепла и давления, при этом получая комбинацию, содержащую воду и вторую композицию (например, гидротермически модифицированный материал); удаление, по меньшей мере, некоторой части воды из комбинации, при этом обеспечивая третью композицию (например, высушенный гидротермически модифицированный материал), причем: первая композиция содержит первый силикат щелочного металла; третья композиция содержит второй силикат щелочного металла; и согласно тесту на высвобождение натрия через 24 часа количество натрия, высвободившееся из третьей композиции, составляет по меньшей мере приблизительно 5 мг натрия на килограмм третьей композиции.

[0021] В некоторых вариантах осуществления способ включает: воздействие на первую композицию воды и условий, выбранных из тепла и давления, при этом получая комбинацию, содержащую воду и вторую композицию (например, гидротермически модифицированный материал); удаление, по меньшей мере, некоторой части воды из комбинации, при этом обеспечивая третью композицию (например, высушенный гидротермически модифицированный материал), причем: первая композиция содержит первый силикат щелочного металла; третья композиция содержит второй силикат щелочного металла; и согласно тесту на высвобождение магния через 24 часа количество магния, высвободившееся из третьей композиции, составляет по меньшей мере приблизительно 5 мг магния на килограмм третьей композиции.

[0022] В некоторых вариантах осуществления способ включает: воздействие на первую композицию воды и условий, выбранных из тепла и давления, при этом получая комбинацию, содержащую воду и вторую композицию (например, гидротермически модифицированный материал); удаление, по меньшей мере, некоторой части воды из

комбинации, при этом обеспечивая третью композицию (например, высушенный гидротермически модифицированный материал), причем: первая композиция содержит первый силикат щелочного металла; третья композиция содержит второй силикат щелочного металла; и согласно тесту на высвобождение калия через одну минуту количество калия, высвободившееся из третьей композиции, составляет по меньшей мере приблизительно 5000 мг калия на килограмм третьей композиции.

[0023] В некоторых вариантах осуществления способ включает: воздействие на первую композицию воды и условий, выбранных из тепла и давления, при этом получая комбинацию, содержащую воду и вторую композицию (например, гидротермически модифицированный материал); удаление, по меньшей мере, некоторой части воды из комбинации, при этом обеспечивая третью композицию (например, высушенный гидротермически модифицированный материал), причем: первая композиция содержит первый силикат щелочного металла; третья композиция содержит второй силикат щелочного металла; и третья композиция характеризуется относительным высвобождением калия по меньшей мере приблизительно пять.

[0024] В некоторых вариантах осуществления первый силикат щелочного металла содержит по меньшей мере один член, выбранный из К-полевого шпата, кальсилита, флогопита, мусковита, биотита, трахита, риолита, слюд, ультракалиевого сиенита, лейцита, нефелина, сиенита, фонолита, фенита, уграндита, санидина, аплита и пегматита и их комбинаций.

[0025] В некоторых вариантах осуществления второй силикат щелочного металла содержит по меньшей мере один член, выбранный из К-полевого шпата, кальсилита, флогопита, мусковита, биотита, трахита, риолита, слюд, ультракалиевого сиенита, лейцита, нефелина, сиенита, фонолита, фенита, уграндита, санидина, аплита и пегматита и их комбинаций.

[0026] В некоторых вариантах осуществления третья композиция имеет большее содержание калия, чем вторая композиция.

[0027] В некоторых вариантах осуществления третья композиция содержит: фазу К-полевого шпата; и фазу гидрата силиката кальция, содержащую по меньшей мере одну фазу, выбранную из фазы гидрата силиката дикальция, фазы тоберморита и фазы гидрограната, причем: третья композиция содержит фазу К-полевого шпата в количестве самое большее приблизительно 65 масс. %; и соблюдается по меньшей мере одно из следующего: третья композиция содержит по меньшей мере приблизительно 1 масс. % фазы гидрата силиката дикальция; третья композиция содержит по меньшей мере приблизительно 1 масс. % фазы тоберморита; и третья композиция содержит по меньшей

мере приблизительно 1 масс. % фазы гидрограната.

[0028] В некоторых вариантах осуществления количество алюминия, высвободившееся из третьей композиции, составляет самое большее приблизительно 25 мг (например, самое большее приблизительно 10 мг) алюминия на килограмм третьей композиции.

[0029] В некоторых вариантах осуществления количество магния, высвободившееся из третьей композиции, составляет по меньшей мере приблизительно 100 мг магния на килограмм третьей композиции.

[0030] В некоторых вариантах осуществления удаление воды из комбинации включает сушку комбинации.

[0031] В некоторых вариантах осуществления удаление воды из комбинации включает мгновенную сушку комбинации.

[0032] В некоторых вариантах осуществления удаление воды из комбинации включает сушку под вакуумом комбинации.

[0033] В некоторых вариантах осуществления воздействие на комбинацию происходит в течение по меньшей мере приблизительно 5 минут.

[0034] В некоторых вариантах осуществления удаление, по меньшей мере, части воды из комбинации происходит в течение по меньшей мере приблизительно 15 минут (например, по меньшей мере приблизительно 30 минут, по меньшей мере приблизительно одного часа, по меньшей мере приблизительно двух часов, по меньшей мере приблизительно трех часов, по меньшей мере приблизительно пяти часов, по меньшей мере приблизительно 16 часов) и/или самое большее приблизительно 20 часов.

[0035] В некоторых вариантах осуществления удаление, по меньшей мере, части воды из комбинации включает нагревание комбинации по меньшей мере приблизительно до 50°C (например, по меньшей мере приблизительно 100°C, по меньшей мере приблизительно 150°C) и/или самое большее приблизительно 200°C.

[0036] В некоторых вариантах осуществления удаление, по меньшей мере, части воды из комбинации включает воздействие на комбинацию атмосферного давления.

[0037] В некоторых вариантах осуществления удаление, по меньшей мере, части воды из комбинации включает воздействие на комбинацию давления по меньшей мере приблизительно в 5 атм. (например, по меньшей мере приблизительно 30 атм., по меньшей мере приблизительно 50 атм.) и/или самое большее приблизительно 80 атм.

[0038] В некоторых вариантах осуществления удаление, по меньшей мере, части воды из комбинации происходит под давлением менее одной атмосферы (например, под вакуумом).

[0039] В некоторых вариантах осуществления при удалении, по меньшей мере, некоторой части воды из комбинации на комбинацию воздействуют реакционноспособной атмосферой. Реакционноспособная атмосфера может содержать по меньшей мере один член, выбранный из воздуха, кислорода, аммиака, монооксида углерода и диоксида углерода.

[0040] В некоторых вариантах осуществления при удалении, по меньшей мере, части воды из комбинации на комбинацию воздействуют атмосферой, содержащей воздух.

[0041] В некоторых вариантах осуществления при удалении, по меньшей мере, некоторой части воды из комбинации на комбинацию воздействуют инертной атмосферой. Инертная атмосфера может содержать по меньшей мере один член, выбранный из аргона и азота.

[0042] В некоторых вариантах осуществления силикат щелочного металла содержит по меньшей мере один член, выбранный из К-полевого шпата, кальсилита, флогопита, мусковита, биотита, трахита, риолита, слюд, ультракалиевого сиенита, лейцита, нефелина, сиенита, фонолита, фенита, уграндита, санидина, аплита и пегматита и их комбинаций.

[0043] В некоторых вариантах осуществления способ дополнительно включает измельчение предварительной комбинации, которая содержит: а) силикат щелочного металла и b) по меньшей мере один член, выбранный из оксида щелочного металла, гидроксида щелочного металла, оксида щелочноземельного металла и гидроксида щелочноземельного металла, при этом обеспечивая первую композицию.

[0044] В некоторых вариантах осуществления условия, которым подвергают первую композицию, включают температуру по меньшей мере приблизительно 150°С (например, по меньшей мере приблизительно 200°С, по меньшей мере приблизительно 220°С, по меньшей мере приблизительно 230°С) и/или самое большее приблизительно 300°С.

[0045] В некоторых вариантах осуществления условия, которым подвергают первую композицию, включают давление по меньшей мере приблизительно 5 атм. (например, по меньшей мере приблизительно 50 атм.) и/или самое большее приблизительно 80 атм. В некоторых вариантах осуществления условия, которым подвергают первую композицию, включают давление менее одной атмосферы (например, вакуум).

[0046] В некоторых вариантах осуществления воздействие на первую композицию происходит в течение по меньшей мере приблизительно 5 минут (например, по меньшей мере приблизительно 10 минут, по меньшей мере приблизительно 10 минут, по меньшей мере приблизительно 20 минут, по меньшей мере приблизительно 20 минут, по меньшей мере приблизительно 1 часа, по меньшей мере

приблизительно 2 часов, по меньшей мере приблизительно 5 часов, по меньшей мере приблизительно 10 часов) и/или самое большее приблизительно 20 часов.

[0047] В некоторых вариантах осуществления первая композиция содержит отношение кальция к кремнию по меньшей мере приблизительно 0,075 (например, по меньшей мере приблизительно 0,3) и/или самое большее приблизительно 0,6.

[0048] В некоторых вариантах осуществления измельчение включает измельчение в шаровой мельнице или измельчение в стержневой мельнице.

[0049] В некоторых вариантах осуществления предварительная комбинация содержит по меньшей мере один член, выбранный из гидроксида калия, оксида калия, карбоната калия, оксида кальция, гидроксида кальция, карбоната кальция, карбоната магния и их комбинаций.

[0050] В некоторых вариантах осуществления третья композиция содержит цеолит.

[0051] В некоторых вариантах осуществления третья композиция представляет собой удобрение, такое как, например, калийное удобрение, кальциевое удобрение, кремниевое удобрение, натриевое удобрение и/или магниевое удобрение. В некоторых вариантах осуществления удобрение представляет собой удобрение с несколькими питательными веществами.

[0052] В некоторых вариантах осуществления в способе образуется материал, пригодный в химии цемента.

[0053] В некоторых вариантах осуществления третья композиция пригодна для получения щелочных растворов по меньшей мере для одной промышленности, выбранной из промышленности геополимеров, промышленности растворимого стекла и промышленности коллоидного диоксида кремния.

[0054] В некоторых вариантах осуществления третья композиция пригодна при рекультивации почв.

[0055] В некоторых вариантах осуществления способ дополнительно включает использование третьей композиции в качестве удобрения (например, калийного удобрения, кальциевого удобрения, кремниевого удобрения, натриевого удобрения и/или магниевого удобрения).

[0056] В некоторых вариантах осуществления третья композиция представляет собой почвоулучшитель.

[0057] В некоторых вариантах осуществления способ дополнительно включает использование второй композиции для получения щелочного раствора по меньшей мере для одной промышленности, выбранной из промышленности геополимеров,

промышленности растворимого стекла и промышленности коллоидного диоксида кремния.

[0058] В некоторых вариантах осуществления способ дополнительно включает использование второй композиция при рекультивации почв.

[0059] В некоторых вариантах осуществления композиция (например, гидротермически модифицированный материал или высушенный гидротермически модифицированный материал) содержит: фазу К-полевого шпата; и фазу гидрата силиката кальция, содержащую по меньшей мере одну фазу, выбранную из фазы гидрата силиката дикальция, фазы тоберморита и фазы гидрограната, причем: композиция содержит фазу Кполевого шпата в количестве самое большее приблизительно 65 масс. %; и соблюдается по меньшей мере одно из следующего: композиция содержит по меньшей мере приблизительно 1 масс. % фазы гидрата силиката дикальция; композиция содержит по меньшей мере приблизительно 1 масс. % фазы тоберморита; и композиция содержит по меньшей мере приблизительно 1 масс. % фазы гидрограната.

[0060] В некоторых вариантах осуществления композиция содержит самое большее приблизительно 60 (например, самое большее приблизительно 55, самое большее приблизительно 50, самое большее приблизительно 45, самое большее приблизительно 40, самое большее приблизительно 34,9, самое большее приблизительно 32,3) масс. % фазы К-полевого шпата и/или по меньшей мере приблизительно 1 (по меньшей мере приблизительно 5, по меньшей мере приблизительно 10) масс. % фазы К-полевого шпата.

[0061] В некоторых вариантах осуществления композиция содержит по меньшей мере приблизительно 1 (например, по меньшей мере приблизительно 2, по меньшей мере приблизительно 3, по меньшей мере приблизительно 5, по меньшей мере приблизительно 10, по меньшей мере приблизительно 15, по меньшей мере приблизительно 20, по меньшей мере приблизительно 25) масс. % фазы гидрата силиката кальция и/или самое большее приблизительно 30 (например, самое большее приблизительно 25, самое большее приблизительно 20, самое большее приблизительно 15) масс. % фазы гидрата силиката кальция.

[0062] В некоторых вариантах осуществления композиция содержит от приблизительно 1 масс. % до приблизительно 30 масс. % фазы гидрата силиката кальция.

[0063] В некоторых вариантах осуществления композиция содержит фазу гидрата силиката дикальция в количестве по меньшей мере приблизительно 1 (по меньшей мере приблизительно 5, по меньшей мере приблизительно 10, по меньшей мере приблизительно 15, по меньшей мере приблизительно 20, по меньшей мере приблизительно 25, по меньшей мере приблизительно 30, по меньшей мере приблизительно 25, по меньшей мере приблизительно 40) масс. % и/или самое большее приблизительно 38,6 (например, самое

большее приблизительно 37,7, самое большее приблизительно 35, самое большее приблизительно 30) масс. %.

[0064] В некоторых вариантах осуществления композиция содержит фазу тоберморита в количестве по меньшей мере приблизительно 1 (например, по меньшей мере приблизительно 2, по меньшей мере приблизительно 3, по меньшей мере приблизительно 4, по меньшей мере приблизительно 5, по меньшей мере приблизительно 6, по меньшей мере приблизительно 6, по меньшей мере приблизительно 7, по меньшей мере приблизительно 8, по меньшей мере приблизительно 9, по меньшей мере приблизительно 10) масс. % и/или самое большее приблизительно 10 (например, самое большее приблизительно 8) масс. %.

[0065] В некоторых вариантах осуществления композиция содержит фазу гидрограната в количестве по меньшей мере приблизительно 1 (например, по меньшей мере приблизительно 5, по меньшей мере приблизительно 8, по меньшей мере приблизительно 9, по меньшей мере приблизительно 10, по меньшей мере приблизительно 11, по меньшей мере приблизительно 11, по меньшей мере приблизительно 13) масс. % и/или самое большее приблизительно 15 (например, самое большее приблизительно 13,2, самое большее приблизительно 12,7, самое большее приблизительно 12, самое большее приблизительно 9, самое большее приблизительно 9, самое большее приблизительно 5, самое большее приблизительно 1) масс. %.

[0066] В некоторых вариантах осуществления фаза гидрограната содержит плазолит или гидрогроссуляр.

[0067] В некоторых вариантах осуществления композиция дополнительно содержит аморфную фазу.

[0068] В некоторых вариантах осуществления композиция содержит самое большее приблизительно 51,1 (например, самое большее приблизительно 50, самое большее приблизительно 49, самое большее приблизительно 48, самое большее приблизительно 47, самое большее приблизительно 46, самое большее приблизительно 45) масс. % аморфной фазы и/или по меньшей мере приблизительно 18,2 масс. % аморфной фазы.

[0069] В некоторых вариантах осуществления аморфная фаза содержит цеолит.

[0070] В некоторых вариантах осуществления аморфная фаза содержит по меньшей мере один член, выбранный из диоксида кремния и гидратов силиката кальция.

[0071] В некоторых вариантах осуществления композиция дополнительно содержит цеолит.

[0072] В некоторых вариантах осуществления композиция дополнительно содержит

карбонаты.

[0073] В некоторых вариантах осуществления композиция (например, высушенный гидротермически модифицированный материал) содержит фазу К-полевого шпата, причем композиция характеризуется высвобождением калия по меньшей мере приблизительно 5000 (например, по меньшей мере приблизительно 6502, по меньшей мере по меньшей мере приблизительно 7500, по меньшей мере приблизительно 7500, по меньшей мере приблизительно 10000, по меньшей мере приблизительно 10377, по меньшей мере приблизительно 11648, по меньшей мере приблизительно 15000) мг калия на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение калия через 24 часа и/или самое большее приблизительно 15000 мг калия на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение калия через 24 часа и/или самое большее приблизительно 15000 мг калия на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение калия через 24 часа.

[0074] В некоторых вариантах осуществления композиция (например, высушенный гидротермически модифицированный материал) содержит фазу К-полевого шпата, причем композиция характеризуется высвобождением кальция по меньшей мере приблизительно 15 (например, по меньшей мере приблизительно 16, по меньшей мере приблизительно 34, по меньшей мере приблизительно 63, по меньшей мере приблизительно 63, по меньшей мере приблизительно 63, по меньшей мере приблизительно 250, по меньшей мере приблизительно 315, по меньшей мере приблизительно 355, по меньшей мере приблизительно 500) мг кальция на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение кальция через 24 часа и/или самое большее приблизительно 657 мг кальция на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение кальция через 24 часа.

[0075] В некоторых вариантах осуществления композиция (например, высушенный гидротермически модифицированный материал) содержит фазу К-полевого шпата, причем композиция характеризуется высвобождением алюминия самое большее 50 (например, самое большее приблизительно 41, самое большее приблизительно 40, самое большее приблизительно 28, самое большее приблизительно 25, самое большее приблизительно 10) мг алюминия на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение алюминия через 24 часа.

[0076] В некоторых вариантах осуществления композиция (например, высушенный гидротермически модифицированный материал) содержит фазу К-полевого шпата, причем композиция характеризуется высвобождением кремния по меньшей мере приблизительно 40 (например, по меньшей мере приблизительно 100, по меньшей мере приблизительно 500, по меньшей мере приблизительно 1388, по меньшей мере приблизительно 1500, по меньшей мере приблизительно 1652) мг кремния на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение кремния через 24 часа и/или

самое большее приблизительно 1700 мг кремния на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение кремния через 24 часа.

[0077] В некоторых вариантах осуществления композиция (например, высушенный гидротермически модифицированный материал) содержит фазу К-полевого шпата, причем композиция характеризуется высвобождением натрия по меньшей мере приблизительно 6,2 (например, по меньшей мере приблизительно 6,4, по меньшей мере приблизительно 10, по меньшей мере приблизительно 20, по меньшей мере приблизительно 20, по меньшей мере приблизительно 30, по меньшей мере приблизительно 40, по меньшей мере приблизительно 50, по меньшей мере приблизительно 70, по меньшей мере приблизительно 70, по меньшей мере приблизительно 90, по меньшей мере приблизительно 90, по меньшей мере приблизительно 100) мг натрия на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение натрия через 24 часа и/или самое большее приблизительно 100 мг натрия на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение натрия через 24 часа.

[0078] В некоторых вариантах осуществления композиция (например, высушенный гидротермически модифицированный материал) содержит фазу К-полевого шпата, причем композиция характеризуется высвобождением магния по меньшей мере приблизительно 5 (например, по меньшей мере приблизительно 7, по меньшей мере приблизительно 10, по меньшей мере приблизительно 20, по меньшей мере приблизительно 30, по меньшей мере приблизительно 40, по меньшей мере приблизительно 50, по меньшей мере приблизительно 75, по меньшей мере приблизительно 100, по меньшей мере приблизительно 500, по меньшей мере приблизительно 500, по меньшей мере приблизительно 500, по меньшей мере приблизительно 5000) мг магния на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение магния через 24 часа.

[0079] В некоторых вариантах осуществления композиция (например, высушенный гидротермически модифицированный материал) содержит фазу К-полевого шпата, причем композиция характеризуется высвобождением калия по меньшей мере приблизительно 5000 (например, по меньшей мере приблизительно 6000, по меньшей мере приблизительно 7000, по меньшей мере приблизительно 9000, по меньшей мере приблизительно 9000, по меньшей мере приблизительно 10000, по меньшей мере приблизительно 11000) мг калия на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение калия через одну минуту.

[0080] В некоторых вариантах осуществления композиция (например, высушенный гидротермически модифицированный материал) содержит фазу К-полевого шпата, причем композиция характеризуется относительным высвобождением калия по меньшей мере приблизительно пять (например, по меньшей мере приблизительно шесть, по меньшей мере приблизительно восемь, по меньшей мере

приблизительно девять, по меньшей мере приблизительно 10) и/или самое большее приблизительно 20.

[0081] В некоторых вариантах осуществления композиция дополнительно содержит фазу гидрата силиката кальция. Фаза гидрата силиката кальция может содержать по меньшей мере одну фазу, выбранную из фазы гидрата силиката дикальция, фазы тоберморита и фазы гидрограната.

[0082] В некоторых вариантах осуществления композиция дополнительно содержит по меньшей мере один член, выбранный из гидроксида калия, оксида калия, карбоната калия, оксида кальция, гидроксида кальция, карбоната кальция, карбоната магния и их комбинаций.

[0083] В некоторых вариантах осуществления композиция дополнительно содержит панунцит, портландит, альбит или их комбинации.

[0084] В некоторых вариантах осуществления композиция (например, высушенный гидротермически модифицированный материал) содержит фазу К-полевого шпата, причем: композиция содержит фазу К-полевого шпата в количестве самое большее приблизительно 65 масс. %; композиция получена из исходной композиции, содержащей более чем приблизительно 65 масс. % К-полевого шпата; и согласно тесту на высвобождение калия через 24 часа количество калия, высвободившееся из композиции, составляет по меньшей мере приблизительно в два раза (например, по меньшей мере приблизительно три раза, по меньшей мере приблизительно пять раз, по меньшей мере приблизительно 10 раз, по меньшей мере приблизительно 25 раз, по меньшей мере приблизительно 50 раз, по меньшей мере приблизительно 100 раз) больше, чем количество калия, высвободившееся из исходной композиции.

[0085] В некоторых вариантах осуществления композиция (например, высушенный гидротермически модифицированный материал) содержит фазу силиката щелочного металла; и фаза гидрата силиката кальция содержит по меньшей мере одну фазу, выбранную из фазы гидрата силиката дикальция, фазы тоберморита и фазы гидрограната, причем: композиция содержит фазу силиката щелочного металла в количестве самое большее приблизительно 65 масс. %; и соблюдается по меньшей мере одно из следующего: композиция содержит по меньшей мере приблизительно 1 масс. % фазы гидрата силиката дикальция; композиция содержит по меньшей мере приблизительно 1 масс. % фазы тоберморита; и композиция содержит по меньшей мере приблизительно 1 масс. % фазы гидрограната.

[0086] В некоторых вариантах осуществления композиция (например, высушенный гидротермически модифицированный материал) содержит фазу силиката щелочного

металла, причем композиция характеризуется высвобождением калия по меньшей мере приблизительно 5000 мг калия на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение калия через 24 часа.

[0087] В некоторых вариантах осуществления композиция (например, высушенный гидротермически модифицированный материал) содержит фазу силиката щелочного металла, причем композиция характеризуется высвобождением кальция по меньшей мере приблизительно 15 мг кальция на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение кальция через 24 часа.

[0088] В некоторых вариантах осуществления композиция (например, высушенный гидротермически модифицированный материал) содержит фазу силиката щелочного металла, причем композиция характеризуется высвобождением алюминия самое большее приблизительно 10 мг алюминия на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение алюминия через 24 часа.

[0089] В некоторых вариантах осуществления композиция (например, высушенный гидротермически модифицированный материал) содержит фазу силиката щелочного металла, причем композиция характеризуется высвобождением кремния по меньшей мере приблизительно 40 мг кремния на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение кремния через 24 часа.

[0090] В некоторых вариантах осуществления композиция (например, высушенный гидротермически модифицированный материал) содержит фазу силиката щелочного металла, причем композиция характеризуется высвобождением натрия по меньшей мере приблизительно 6,2 мг натрия на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение натрия через 24 часа.

[0091] В некоторых вариантах осуществления композиция (например, высушенный гидротермически модифицированный материал) содержит фазу силиката щелочного металла, причем композиция характеризуется высвобождением магния по меньшей мере приблизительно 5 мг магния на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение магния через 24 часа.

[0092] В некоторых вариантах осуществления композиция (например, высушенный гидротермически модифицированный материал) содержит фазу силиката щелочного металла, причем композиция характеризуется высвобождением калия по меньшей мере приблизительно 5000 мг калия на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение калия через одну минуту.

[0093] В некоторых вариантах осуществления композиция (например, высушенный гидротермически модифицированный материал) содержит фазу силиката щелочного

металла, причем: композиция содержит фазу силиката щелочного металла в количестве самое большее приблизительно 65 масс. %; композиция получена из исходной композиции, содержащей более чем приблизительно 65 масс. % силиката щелочного металла; и согласно тесту на высвобождение калия через 24 часа количество калия, высвободившееся из композиции, составляет по меньшей мере приблизительно в два раза больше, чем количество калия, высвободившееся из исходной композиции (например, гидротермически модифицированный материал).

[0094] В некоторых вариантах осуществления композиция (например, высушенный гидротермически модифицированный материал) содержит фазу силиката щелочного металла, причем композиция характеризуется относительным высвобождением калия по меньшей мере приблизительно пять.

[0095] В некоторых вариантах осуществления силикат щелочного металла содержит по меньшей мере один член, выбранный из К-полевого шпата, кальсилита, флогопита, мусковита, биотита, трахита, риолита, слюд, ультракалиевого сиенита, лейцита, нефелина, сиенита, фонолита, фенита, уграндита, санидина, аплита и пегматита и их комбинаций.

[0096] В некоторых вариантах осуществления композиция дополнительно содержит углеродсодержащий материал. Углеродсодержащий материал может содержать по меньшей мере один материал, выбранный из КОН, NaOH, Mg(OH)₂, Ca(OH)₃, K₂CO₃, Na₂CO₃, MgCO₃ и CaCO₃.

[0097] В некоторых вариантах осуществления композиция имеет многомодальное распределение частиц по размерам, включающее частицы с диаметром от приблизительно 1 микрона до приблизительно 1000 микронов.

[0098] В некоторых вариантах осуществления композиция содержит агрегированные частицы с размером от приблизительно 100 микронов до приблизительно 1000 микронов.

[0099] В некоторых вариантах осуществления композиция содержит частицы с удельной площадью поверхности по способу БЭТ от приблизительно 15,1 кв.м на грамм до приблизительно 46,9 кв.м на грамм.

[00100] В некоторых вариантах осуществления композиция имеет распределение частиц по размерам от приблизительно 0,01 микрона до приблизительно 100 микронов (например, от приблизительно 0,1 микрона до приблизительно 100 микронов).

[00101] В некоторых вариантах осуществления композиция пригодна в химии цемента.

[00102] В некоторых вариантах осуществления композиция пригодна при получении щелочных растворов по меньшей мере для одной промышленности, выбранной из

промышленности геополимеров, промышленности растворимого стекла и промышленности коллоидного диоксида кремния.

[00103] В некоторых вариантах осуществления композиция пригодна при рекультивации почв.

[00104] В некоторых вариантах осуществления удобрение содержит композицию, раскрытую в настоящем документе. Удобрение может, например, быть калийным удобрением, кальциевым удобрением, кремниевым удобрением, натриевым удобрением и/или магниевым удобрением. Удобрение может быть удобрением с несколькими питательными веществами.

[00105] В некоторых вариантах осуществления почвоулучшитель содержит композицию, раскрытую в настоящем документе.

Краткое описание фигур

[00106] Фигуры представлены главным образом для иллюстративных целей и не предназначены для ограничения объема объекта изобретения, описанного в настоящем документе.

[00107] На фиг. 1 представлен график, показывающий количество калия, присутствующее в различных обработанных сиенитах. Обработка материала происходила при 200°С в течение 5 ч.

[00108] На фиг. 2 представлена таблица, показывающая обзор существующих в природе калийсодержащих материалов с существующими или возможными применениями в мировом сельском хозяйстве.

[00109] На фиг. 3 представлена блок-схема, показывающая обзор различных неограничивающих стадий в способе, который предлагает материалы, включая высушенные гидротермически модифицированные материалы настоящего раскрытия.

[00110] На фиг. 4А-С показаны варианты стадий последующей обработки и сушки различных вариантов осуществления способов настоящего раскрытия. На фиг. 4А показана модифицированная стадия сушки, при которой используют реакционноспособный газ. На фиг. 4В показаны варианты осуществления способа, где различные растворы можно вводить на стадии гидротермической обработки в дополнение к последующей обработке. На фиг. 4С показаны альтернативные варианты осуществления с постепенным добавлением раствора щелочноземельного металла на стадии гидротермической обработки в дополнение к последующей обработке.

[00111] На фиг. 4D показано схематическое изображение гидротермического реактора, используемого при получении высушенного гидротермически

модифицированного материала примера 1.

[00112] На фиг. 4E показана минералогическая композиция (а) сырьевой смеси, рассчитанная из данных, указанных для ультракалиевого сиенита MCA41, принимая 100 масс. % Ca(OH)₂ в качестве источника Ca, и (b) высушенного гидротермически модифицированного материала, где K₂O был рассчитан заново как 11,7 масс. %.

[00113] На фиг. 5 показана композиция высушенных гидротермически модифицированных материалов в различных атмосферах обработки для стадии гидротермической обработки и стадии сушки. Данные представлены для Ar-Ar, Ar-воздуха, воздуха-воздуха и CO₂-CO₂, где первая указанная атмосфера представлена для стадии гидротермической обработки, а вторую указанную атмосферу использовали на стадии сушки.

[00114] На фиг. 6 представлен ряд столбчатых диаграмм, показывающих эффект атмосферы обработки на выщелачивание элементов из высушенного гидротермически модифицированного материала. Стадию гидротермической обработки проводили при 200°С в течение 5 ч.

[00115] На фиг. 7A представлено схематическое изображение путей и условий реакции для минералогического состава при выщелачивании, который получается при сушке гидротермически модифицированных материалов в атмосфере диоксида углерода.

[00116] На фиг. 7В-D показано выщелачивание калия, кальция и алюминия или в атмосфере воздуха, аргона (Аг), диоксида углерода (СО₂), или при вакуумной сушке, и для которого данные были представлены, чтобы показать разницу между сушкой с фазой надосадочной жидкости относительно сушки после удаления фазы надосадочной жидкости.

[00117] На фиг. 8 показано схематическое изображение переменных гидротермической обработки (атмосфера, время и/или температура), используемых для регулирования минералогического состава гидротермически модифицированного материала.

[00118] На фиг. 9А-D показан эффект времени и температуры гидротермической обработки на стадии гидротермической обработки на минералогический состав и выщелачивание; (А) показывает эффект времени (t) и температуры (T) обработки на минеральные фазы высушенного гидротермически модифицированного материала согласно XRD; (В) представляют столбчатые диаграммы (единицы г/кг), показывающие, что выщелачивание К из высушенного гидротермически модифицированного материала, подвергаемого действию выщелачивающего раствора азотной кислоты, не зависит от времени и температуры обработки, когда оценивали при 0,5-3 ч при 200°C, 220°C и 230°C;

выщелачивание AI не зависит от времени обработки, но снижается при повышении температуры; а выщелачивание Na повышается как со временем, так и с температурой обработки; (C) показывает изменение массовой доли фазы щелочного полевого шпата, фазы тоберморита и аморфной фазы в высушенном гидротермически модифицированном материале при увеличении времени обработки; (D) показывает зависимость высвобождения K и высвобождения Ca, когда используют время гидротермической обработки ≥ 5 ч. Эта взаимосвязь не наблюдается, когда используют время обработки 0,5-3 ч (см. фиг. 9B).

[00119] На фиг. 10 представлен график зависимости между степенью превращения К-полевого шпата (Kfs) и отношением Ca/Si в сырье.

[00120] На фиг. 11А представлен график, показывающий эффект конверсии Кполевого шпата (Kfs) на минералогический состав высушенного гидротермически модифицированного материала, когда отношение Ca/Si в сырье повышается от 0,075 до 0,9.

[00121] На фиг. 11В-D представлены столбчатые диаграммы, показывающие высвобождение элементов K^+ (В и С), Ca^{2+} (С и D), Na^+ (D) и $A1^{3+}$ (D) из высушенного гидротермически модифицированного материала, когда отношение Ca/Si в сырье повышается от 0,075 до 0,9. На графике (D) рН контролировали при каждом из конкретных отношений.

[00122] На фиг. 11E представлен график, показывающий рН через 24 часа для высушенного гидротермически модифицированного материала, полученного при различном времени обработки, используя сырье с отношением Ca/Si 0,3.

[00123] На фиг. 11F показан ряд графиков, сравнивающих распределение частиц по размерам сырьевой смеси материалов для получения высушенного гидротермически модифицированного материала при различных отношениях Ca/Si (0,3, 0,6, 0,15 и 0,075).

[00124] На фиг. 12 показана рентгенограмма XRPD (а) образца высушенного гидротермически модифицированного материала и (b) образца, куда ввели 50 масс. % Si (NIST SRM 640), для определения аморфного компонента. Номера в базе данных неорганических кристаллических структур (ICSD) являются следующими: ортоклаз (№159347); мироклин (№34790); плазолит (№31250); гидрат силиката α-кальция (№75277); 11 Å тоберморит (№40048); альбит (№16744); панунцит (№30951).

[00125] На фиг. 13 представлен обзор микрофотографий SEM высушенного гидротермически модифицированного материала, где: (а) и (b) измененный К-полевой шпат; круглые частицы гидрограната ясно видны; белая стрелка указывает на сторону поверхности полевого шпата, где мелкие иголки фаз силиката кальция особенно видны как мохообразное покрытие, (c) белые стрелки указывают на круглые агломераты (вероятно

тоберморит); (d) увеличение одной из формаций, показанных на (c); круглые частицы гидрограната явно видны. Изображения получали путем растирания щепочки порошка на проводящей краске (Carbon Conductive Adhesive 502, Electron Microscopy Sciences).

[00126] На фиг. 14 представлен обзор микрофотографий SEM высушенного гидротермически модифицированного материала, установленного в тонком срезе, где: (а) и (b) показывают частицы измененного К-полевого шпата с очевидным внутренним растрескиванием, и ободок из тонкодисперсных минералов Са, вероятно образующих зародыши на кромке зерна; видны небольшие круглые частицы (гидрогранат) и продолговатые кристаллы (гидрат силиката α-дикальция и тоберморит). Стрелки на (b) указывают на продолговатые частицы тоберморита, расположенные снаружи края кальциевых минералов; (c) и (d) показывают сильно гетерогенные комкообразные образования. Комок ограничен ободком из небольших частиц минералов Са, который инкапсулирует измененный К-полевой шпат, гидрат силиката α-дикальция и тоберморит. Беловатое замутнение фона наблюдали в комке, что может объясняться за счет мелких кристаллов тоберморита. На (d) стрелки указывают на толстые продолговатые кристаллы гидрата силиката α-дикальция. Такой кристалл отличается от кристаллов тоберморитов, показанных на (b), который оказывается намного более тонким. На (e) показано сильное увеличение продолговатых и волокнообразных кристаллов. Некоторые круглые частицы гидрограната также являются видимым (f) скоплением. Стрелка указывает на кромку скопления, чтобы подчеркнуть его общий размер и форму. (g) Сильное увеличение круглых кристаллов гидрограната. Стрелка указывает на область, где множество кристаллов кажутся сросшимися вместе. (h) Предельный случай относительно большой массы сросшегося гидрограната.

[00127] На фиг. 15 показывает рентгеновские элементные карты с электроннозондового микроанализатора (EPMA) (а) измененного К-полевого шпата и (b) комкообразных образований. Горячие цвета соответствуют более высоким концентрациям элемента; холодные цвета соответствуют более низким концентрациям.

[00128] На фиг. 16 показаны рентгеновские элементные карты с электроннозондового микроанализатора (EPMA), где (а), (b), (c) частицы измененного К-полевого шпата в трех различных диапазонах размеров, d<50 мкм, 50<d<100 мкм и d>100 мкм, соответственно; (d) комкообразное образование в высушенном гидротермически модифицированном материале; (e) большая масса гидрограната и (f) комкообразное образование с центральной частицей измененного К-полевого шпата, содержащей отчетливое включение альбита.

[00129] На фиг. 17 представлена фотография, показывающая физические свойства

порошковой породы ультракалиевого сиенита (слева) и высушенного гидротермически модифицированного материала, HT-1 (справа).

[00130] На фиг. 18 представлен вид с электронного зонда цеолитов, которые образовались в высушенном гидротермически модифицированном материале.

[00131] На фиг. 19 показаны изображения обратного рассеяния электронов, полученные при помощи электронно-зондового микроанализатора (а) аморфного соединения и (b) углеродсодержащих частиц.

[00132] На фиг. 20 представлена кривая титрования высушенного гидротермически модифицированного материала (0,3067 г), суспендированного в 25 мл DI воды, при помощи стандартизованной $HNO_3\ 0,1\ M$.

[00133] На фиг. 21(а)-(с) показано устройство, идея и результаты для испытания методом пятна для карбонатов, проводимого путем капания концентрированной азотной кислоты на высушенный гидротермически модифицированный материал; (а) представляет схему экспериментального устройства вместе с химическим уравнением, которое обеспечивает основу теста для карбонатов; (b) показывает результаты холостого теста; а (c) показывает результаты теста с высушенным гидротермически модифицированным материалом.

[00134] На фиг. 22 показано распределение частиц по размерам (PSD) на основе как объемных процентов (V%, основной), так и количества частиц в процентах (V%, вкладка) для HT-1, высушенного гидротермически модифицированного материала.

[00135] На фиг. 23 показаны изотермы адсорбции и десорбции (-196°C) газообразного N_2 на поверхности высушенного гидротермически модифицированного материала.

[00136] На фиг. 24 показано высвобождение элементов из порошковой породы (ультракалиевый сиенит) и высушенного гидротермически модифицированного материала. Условия выщелачивания: испытание партии при вращении, 24 ч, mS:mL=1:10. HNO₃ при номинальном исходном pH=5 в качестве выщелачивающего раствора. Все значения (части на миллион) относятся к мг элемента, анализируемого в растворе при помощи ICP-MS на кг твердого материала.

[00137] На фиг. 25 показаны разницы коэффициентов выщелачивания для массы порошка при стандартных условиях (рН 5 HNO₃), условиях забуферивания ацетатом (ацетат/HNO₃, рН 5,3) и микрофлюидных условиях при рН 5 и рН 1.

[00138] На фиг. 26 представлен график, сравнивающий выщелачивание K⁺, Ca²⁺, Al³⁺ и Si при микрофлюидных условиях при различных значениях рH для высушенного гидротермически модифицированного материала, полученного согласно параметрам,

описанным на фиг. 34А.

[00139] На фиг. 27 представлен график спонтанного изменения рН раствора HNO_3 при исходном номинальном рH=5, который контактирует или с порошковой породой (ультракалиевый сиенит), или высушенным гидротермически модифицированным материалом при mS:mL = 0,1 и комнатной температуре.

[00140] На фиг. 28 показано, что надосадочная вода, удаленная из гидротермически модифицированного материала, обработанного при 220°C в течение 5 ч, обогащается выщелачиваемым калием (K).

[00141] На фиг. 29 представляет график профиля температуры на стадиях гидротермической обработки, которые дают гидротермически модифицированный материал.

[00142] На фиг. 30 представлен график, показывающий распределения частиц по размерам (PSD) сырьевого материала К-полевого шпата, измельченного в течение 1 минуты, а затем просеянного сухим при помощи сита ASTM №70 (212 мкм), 100 (150 мкм), 140 (106 мкм) и 325 (45 мкм) с получением четырех показанных фракций. Сырьевые смеси получали смешиванием измельченного К-полевого шпата с желаемым количеством CaO, а не совместным измельчением.

[00143] На фиг. 31А-В представлены графики распределения частиц по размерам высушенных гидротермически модифицированных материалов, полученных из каждого из четырех сырьевых материалов, значения PSD которых показаны на фиг. 30; (А) представляет объединенный график, показывающий распределения частиц по размерам четырех отдельных высушенных гидротермически модифицированных материалов; (В) показывает отдельные графики, где каждый из отдельных высушенных гидротермически модифицированных материалов (пунктирные линии) наложен на его соответствующую сырьевую смесь (сплошные линии), используемую при получении.

[00144] На фиг. 31С-D показаны свойства выщелачивания калия (С), натрия (D), алюминия (D) и кальция (D) из высушенного гидротермически модифицированного материала в зависимости от среднего размера частиц.

[00145] На фиг. 32 представлена схематическая диаграмма, показывающая, что растворимый K^+ можно удалять из высушенного гидротермически модифицированного материала промыванием водой. Полученная композиция представляет твердую фазу, называемую «промытый HT, высушенный при помощи X», где X представляет используемую атмосферу для сушки.

[00146] На фиг. 33А представлен график, показывающий распределения частиц по размерам промытых и непромытых высушенных гидротермически модифицированных

материалов, которые были высушены или в условиях аргона, или диоксида углерода.

[00147] На фиг. 33В-F представлены изображения сканирующей электронной микроскопии, сравнивающие промытый НТ, высушенный при помощи Аг, с промытым НТ, высушенным при помощи СО₂. (В) промытый НТ, высушенный при помощи Аг; (С) промытый НТ, высушенный при помощи воздуха (тонкий срез); (D) промытый НТ, высушенный при помощи СО₂; (E) промытый НТ, высушенный при помощи СО₂ (тонкий срез); (F) промытый НТ, высушенный при помощи воздуха, с отмеченными признаками. Карбонизация, как показано, имеет сильное влияние на морфологию частиц высушенного гидротермически модифицированного материала.

[00148] На фиг. 33G представлено схематическое изображение, показывающее альтернативный вариант осуществления способа настоящего раскрытия, в котором путь реакции декальцинации в условиях потока дает SiO_2 и Al_2O_3 из гидрата силиката кальция (C-S-H) и гидрограната, соответственно. Сушку/последующую обработку проводят с CO_2 , что ускоряет декальцинацию гидротермически модифицированного материала после гидротермической обработки.

[00149] На фиг. 33H представлено схематическое изображение, показывающее альтернативный вариант осуществления способа настоящего раскрытия, в котором щелочной раствор протекает через плотный слой неподвижного минерального порошка.

[00150] На фиг. 34А представлено схематическое изображение типичного общего способа согласно настоящему раскрытию, показывающее сырьевую смесь, параметры обработки и условия сушки, используемые для получения высушенного гидротермически модифицированного материала.

[00151] На фиг. 34В-С показаны примеры гидротермического реактора (В) и сушильной установки (С), используемых для получения материалов согласно настоящему раскрытию, в лабораторном масштабе.

[00152] На фиг. 35A-D представлены изображения сканирующей электронной микроскопии, показывающие поведение растворения высушенного гидротермически модифицированного материала в условиях потока (микрофлюидных). Представлены непосредственные сравнения до и после выщелачивания.

[00153] На фиг. 36 представлен график, показывающий высвобождение К из высушенных гидротермически модифицированных материалов, дополнительно нагретых с обратным холодильником при 90°С в течение или 24 ч, или 96 ч при давлении окружающей среды.

[00154] На фиг. 37А-F показаны выщелачивание и растворение, зависящие от рН и концентрации; (А) представляет график, показывающий высвобождение К из каждого из

трех выщелачивающих растворов (HNO₃ с pH 5, 33,33 мМ CsNO₃ в HNO₃ с pH 5 или гидроксиде тетраметиламмония с рН 12,5) для высушенного гидротермически модифицированного материала, который сушили в аргоне (Ar); (В) представляет график, показывающий эффект условий выщелачивания с буфером на высвобождение элементов. Каждый из K, Na, Al и Ca оценивали и сравнивали с контролем без буфера; (C) представляет схематическую диаграмму, показывающую, что растворимый К+ можно удалять из высушенного гидротермически модифицированного материала промыванием водой. Полученная композиция представляет твердую фазу, называемую «промытый HT, высушенный при помощи X», где X представляет используемую для сушки атмосферу. Выщелачивание проводили в одном из трех растворов: HNO₃ с pH 5, 33,33 мМ CsNO₃ в HNO₃ с pH 5 или гидроксиде тетраметиламмония с pH 12,5 (не показан); (**D**) представляет график, показывающий изменение высвобождения К для высушенных гидротермически модифицированных материалов, полученных при различных условиях сушки (Аг или СО2) и или промытых водой, или оставшихся непромытыми. Эксперименты проводили в растворе HNO₃ с pH 5; (E) представляет график, показывающий разницу между высвобождением К из промытых и непромытых образцов, которые сушили или при помощи Ar, или CO₂. Разница между промытыми и непромытыми образцами давала фракцию растворимого К/К с быстрым высвобождением в высушенном гидротермически модифицированном материале; (F) представляет график, подобный графику на (D), за исключением того, что выщелачивание проводили в растворе CsNO₃/HNO₃ (33,3 мМ) с рН 5 для HT, высушенного при помощи Ar, промытого HT, высушенного при помощи Ar, и промытого HT, высушенного при помощи CO₂. HT, высушенный при помощи CO₂ (CsNO₃), сушили в CO₂ в присутствии CsNO₃, и выщелачивание проводили в растворе HNO₃ с pH 5.

[00155] На фиг. 38 показан подробный обзор путей реакции, которые могут происходить при гидротермической обработке сырьевых материалов на основе СаО и полевого шпата. Обеспечено химическое обоснование, которое объясняет образование различных установленных минеральных фаз, включая влияние некоторых условий (например, отношение Ca/Si, отношение Al/Si) на распределение продуктов.

Подробное раскрытие настоящего изобретения

[00156] В настоящем документе раскрыты различные варианты осуществления гидротермически модифицированных материалов, высушенных гидротермически модифицированных материалов и способы их получения. В некоторых вариантах осуществления свойства материалов, описанных в настоящем документе, можно регулировать путем модификации ряда определенных параметров (включая, помимо

прочего, время и температуру обработки, условия сушки, атмосферу обработки, отношение сырьевых материалов в сырьевой смеси, площадь поверхности сырьевых материалов и пр.), так что свойства гидротермически модифицированных материалов или высушенных гидротермически модифицированных материалов могут соответствовать требованиям широкого ряда промышленных применений. Различные идеи, высказанные выше и обсуждаемые более подробно ниже, которые охвачены способами настоящего раскрытия, могут осуществляться любым из ряда путей, поскольку раскрытые идеи не ограничены никаким конкретным способом реализации. Примеры конкретных реализаций и применений обеспечены главным образом с иллюстративными целями.

[00157] В различных вариантах осуществления способы, раскрытые в настоящем документе, дают минимальное количество отходов или побочных продуктов или не дают вовсе. Это отхождение от некоторых обычных технологий производства, которые нацелены на преобразование сырьевых материалов, таких как К-полевой шпат, а также обработку KCl, где утилизация отходов и соленых сточных вод вместе с использованием алкиламина в качестве вспенивателей дает способ, который является менее экологичным. В некоторых вариантах осуществления гидротермически модифицированные материалы и/или высушенные гидротермически модифицированные материалы подходят для непосредственного внесения в почвы. В таких вариантах осуществления, в общем, модифицированная фракция гидротермически модифицированного калийсодержащего минерала (например, гидротермически модифицированная часть сырьевого материала на основе К-полевого шпата) не отделяется от остальной части твердого материала. В таких вариантах осуществления гидротермически модифицированный материал и/или высушенный гидротермически модифицированный материал может содержать некоторое количество немодифицированного К-полевого шпата, гидрограната и тоберморита, которые являются существующими в природе минеральными фазами, а также гидрат силиката а-дикальция и нестехиометрический гидрат силиката кальция, которые являются компонентами бетона и не представляют значительную экологическую опасность. Кроме того, в некоторых вариантах осуществления настоящего раскрытия, поскольку только часть исходного сырьевого материала (например, К-полевого шпата) превращается в новые минеральные фазы, температуры способа (T) и время способа (t) устанавливают так, чтобы минимизировать масштаб воздействия способа на окружающую среду. Наконец, в некоторых вариантах осуществления способы, раскрытые в настоящем документе, могут снижать (например, минимизировать) выбросы СО2, поскольку гидротермически модифицированные материалы и/или высушенные гидротермически модифицированные материалы настоящего раскрытия могут быть легко изготовлены по месту и из местных ресурсов.

[00158] Блок-схема, обеспечивающая неограничивающий, общий обзор способа согласно настоящему раскрытию, который в конечном итоге дает высушенный гидротермически модифицированный материал, представлена на фиг. 3. Сырьевая смесь содержит один или более первых сырьевых материалов (а1) и один или более вторых сырьевых материалов (а2). Первые сырьевые материалы (а1) включают материалы, такие как содержащие щелочноземельные металлы сырьевые материалы (т.е. CaO) и/или другие связанные содержащие металлы материалы, описанные в настоящем документе. Вторые сырьевые материалы (а2) включают минералы естественного происхождения, такие как содержащие щелочные металлы силикаты (например, К-полевой шпат), описанные в настоящем документе. Соответствующие компоненты сырьевых материалов сырьевой смеси можно затем измельчить, растереть, дробить, распылить и пр., используя любой ряд техник, известных в данной области, неограничивающий перечень которых представлен в настоящем документе. Специалист в данной области признает, что первые и вторые сырьевые материалы (a1, a2) можно измельчать по отдельности или вместе, или в некоторой их комбинации. После завершения этой стадии сырьевую смесь можно перенести в гидротермический реактор, такой как автоклав или подобная реакционная емкость, где происходит стадия гидротермической обработки. Без определения какой-либо конкретной последовательности событий материалы в гидротермическом реакторе контактировать с водой (в жидком или парообразном виде или некоторой их комбинации) на стадии (b), и полученную смесь можно затем подвергать действию температуры, давления и/или атмосферных условий, как описано в настоящем документе, в течение времени, достаточного для обеспечения гидротермически модифицированного материала и надосадочной водной фазы, как представлено стадией (с). Стадию сушки (d) можно проводить при помощи обычных средств, таких как коммерчески доступные сушилки (или может быть сушкой на воздухе), и осуществлять согласно любому из неограничивающих способов, описанных в настоящем документе. Гидротермически модифицированный материал стадии (с) можно сушить вместе, по меньшей мере, с частью (или всей) надосадочной жидкостью, или надосадочную жидкость можно удалить (частично или полностью) из гидротермически модифицированного материала, так что каждый компонент сушат по отдельности. В любом случае высушенный гидротермически модифицированный материал получают из общего способа. Хотя мы ссылаемся на стадию (d) как на стадию сушки, следует понимать, что эта стадия не требует полного удаления Также следует понимать, что хотя высушенный гидротермически всей воды. модифицированный материал будет подвергаться стадии сушки (d), это не требует, чтобы

высушенный гидротермически модифицированный материал подвергался полному удалению всей воды.

[00159] Способ, описанный выше, принимает во внимание (но не обязательно ограничен) как почвоведение, так и экономические принципы для снижения (например, предотвращения) получения нежелательного избытка частиц растворимых ионов металлов (например, калия), а также отходов и/или побочных продуктов.

[00160] Ниже более подробно описаны различные варианты осуществления способа, изображенного на фиг. 3. Способ, раскрытый в настоящем документе, можно проводить в периодическом, полунепрерывном или непрерывном режиме, начиная с сырьевых материалов, которые составляют сырьевую смесь. В некоторых вариантах осуществления настоящего раскрытия сырьевой материал (а2) можно выбирать среди К-содержащих руд, указанных на фиг. 2. В других вариантах осуществления настоящего раскрытия сырьевой материал (а2) является одним или более материалами на основе силиката щелочного металла, выбранными из неограничивающей группы минералов, включающей К-полевой шпат, кальсилит, флогопит, мусковит, биотит, трахит, риолит, слюды, ультракалиевый сиенит, лейцит, нефелин, сиенит, фонолит, фенит, уграндит, санидин, аплит, пегматит и их комбинации.

[00161] Любой из вышеуказанных содержащих щелочной металл минералов подходит для комбинирования с одним или более сырьевыми материалами (а2). В различных вариантах осуществления настоящего раскрытия один или более сырьевых материалов (а1) включают оксид кальция, гидроксид кальция или их смеси. В других неограничивающих вариантах осуществления один или более сырьевых материалов (а1) включают оксид лития, оксид натрия, оксид калия, оксид рубидия, оксид цезия, гидроксид лития, гидроксид натрия, гидроксид калия, гидроксид рубидия, гидроксид цезия или их смеси. В еще одних вариантах осуществления один или более сырьевых материалов (а1) включают оксид магния, оксид кальция, карбонат кальция, оксид бериллия, оксид стронция, оксид радия, гидроксид магния, гидроксид кальция, гидроксид бериллия, гидроксид стронция, гидроксид радия или их смеси. В некоторых вариантах осуществления одно или более соединений (а2) включают гидроксид кальция. В некоторых вариантах осуществления одно или более соединений (а2) включают оксид кальция.

[00162] Стадия (а) образования смеси частиц сырьевых материалов (а1) и (а2), описанных в настоящем документе выше, может включать совместное измельчение или растирание по отдельности (а1) и (а2), используя способы, известные в данной области, такие как дробление, измельчение, размол и прочее сухих или суспендированных материалов, например, используя щековые дробилки, жираторные дробилки, конусные

дробилки, шаровые мельницы, стержневые мельницы и пр., как описано в настоящем документе.

[00163] В различных вариантах осуществления настоящего раскрытия стадия (а) образования смеси происходит путем измельчения (т.е. размола, растирания, порошкования и пр.) частиц (а1) и (а2) или по отдельности, или вместе. В некоторых вариантах осуществления неизмельченные частицы (а1) и (а2) сначала объединяют, а затем последовательно измельчают с образованием желаемой смеси сырья (совместное измельчение). В других вариантах осуществления каждый компонент (a1) и (a2) измельчают по отдельности перед комбинированием компонентов. В некоторых вариантах осуществления только один из (a1) или (a2) отдельно измельчают перед комбинированием компонентов, так что измельченный компонент объединяют с неизмельченным компонентом. В некоторых вариантах осуществления настоящего раскрытия измельчение может быть измельчением в шаровой мельнице, измельчением в псевдоожиженном слое, влажным размолом, размолом в среде, измельчением в гомогенизаторе высокого давления, криогенным измельчением, измельчением в стержневой мельнице, самоизмельчением, полуавтономным измельчением, измельчением жерновом, измельчением в молотковой дробилке с вертикальным валом, измельчением в башенной мельнице или любой их комбинацией. В некоторых вариантах осуществления измельчение смеси (a1) и (a2) осуществляют путем совместного измельчения в шаровой мельнице. В некоторых вариантах осуществления совместное измельчение в шаровой мельнице проводят для смеси, содержащей силикат щелочного металла (т.е. К-полевой шпат) и оксид или гидроксид щелочноземельного металла (т.е. СаО и Са(ОН)2).

[00164] Стадия (а) образования смеси частиц (а1) и (а2), описанных в настоящем документе выше, может включать совместное измельчение или растирание по отдельности (а1) и (а2), используя способы, известные в данной области, такие как дробление, измельчение, размол и прочее сухих или суспендированных материалов, например, используя шековые дробилки, жираторные дробилки, конусные дробилки, шаровые мельницы, стержневые мельницы и пр., как описано в настоящем документе. Каждый компонент, (а1) или (а2), а также полученную смесь можно сортировать при необходимости посредством, например, сит, решеток и/или других известных способов. В различных вариантах осуществления подходящий средний размер частиц для (а1), (а2) или полученной смеси независимо находится в диапазоне от приблизительно 10 мкм до приблизительно 250 мкм. В некоторых вариантах осуществления средний размер частиц (а1), (а2) или смеси (а1) и (а2) независимо составляет приблизительно 10 мкм, приблизительно 20 мкм, приблизительно 30 мкм, приблизительно 50 мкм, приблизительно

60 мкм, приблизительно 70 мкм, приблизительно 80 мкм, приблизительно 90 мкм, приблизительно приблизительно 100 мкм, приблизительно 110 мкм, 120 MKM, приблизительно 130 мкм. приблизительно 140 мкм. приблизительно 150 MKM, приблизительно приблизительно приблизительно 160 170 180 мкм, MKM, мкм, приблизительно 190 MKM, приблизительно 200 MKM, приблизительно 210 MKM, приблизительно 220 приблизительно 230 приблизительно 240 MKM, MKM, MKM, приблизительно 250 приблизительно 260 приблизительно 270 MKM, MKM, MKM, приблизительно 280 мкм, приблизительно 290 мкм, приблизительно 330 мкм, включая все диапазоны и значения между любыми из этих значений. В некоторых вариантах осуществления (a1), (a2) или полученная смесь независимо имеет средний размер частиц приблизительно 17 мкм, приблизительно 85 мкм, приблизительно 151 мкм или приблизительно 220 мкм. При необходимости компоненты (a1) и (a2) могут иметь аналогичные размеры частиц или различные размеры частиц, как описано выше. А именно, компонент (a1) может иметь аналогичный, больший или меньший средний размер частиц по сравнению с компонентом (а2).

[00165] В различных вариантах осуществления способа, описанного в настоящем документе, смесь (т.е. сырье) со стадии (а) контактирует с водой на стадии (b). Контакт сырья стадии (а) с водой на стадии (b) можно проводить любым подходящим способом, таким как добавление воды в сырье стадии (а), или путем добавления сырья стадии (а) в воду, или путем последовательного или одновременного добавления воды и сырья стадии (а) в подходящую емкость, такую как реакторная емкость, в которой комбинацию воды и сырья стадии (а) можно нагревать до температуры, необязательно под давлением и/или в подходящей атмосфере, как описано в настоящем документе, получением гидротермически модифицированного материала. В любом из этих вариантов осуществления воду можно добавлять в виде жидкости, пара или некоторой их комбинации.

[00166] В некоторых вариантах осуществления контакт на стадии (b) способа проводят с массовым избытком воды относительно сырьевого материала (a2) (например, силиката щелочного металла, описанного в настоящем документе). В некоторых вариантах осуществления массовый избыток воды относительно сырьевого материала (a2), представленный как отношение, составляет приблизительно 1:1, 2:1, приблизительно 3:1, приблизительно 4:1, приблизительно 5:1, приблизительно 6:1, приблизительно 7:1, приблизительно 8:1, приблизительно 9:1, приблизительно 10:1, приблизительно 11:1, приблизительно 12:1, приблизительно 13:1, приблизительно 14:1, приблизительно 15:1, 1 приблизительно 6:1, приблизительно 17:1, приблизительно 18:1, приблизительно 19:1 и приблизительно 20:1; где, например, отношение 4:1 означает, что вода присутствует в

количестве по массе в 4 раза большем, чем используемый сырьевой материал (а2). В некоторых вариантах осуществления контакт на стадии (b) способа происходит с массовым отношением сырьевого материала (а2) силиката щелочного металла к воде приблизительно 1:1, приблизительно 2:1, приблизительно 3:1, приблизительно 4:1, приблизительно 5:1, приблизительно 6:1, приблизительно 7:1, приблизительно 8:1, приблизительно 9:1, приблизительно 10:1, приблизительно 11:1, приблизительно 12:1, приблизительно 13:1, приблизительно 14:1, приблизительно 15:1, 1 приблизительно 6:1, приблизительно 17:1, приблизительно 18:1, приблизительно 19:1 и приблизительно 20:1; где, например, отношение 4:1 означает, что сырьевой материал силикат щелочного металла находится в количестве по массе в 4 раза большем, чем используемая вода.

[00167] В некоторых вариантах осуществления измельченную сырьевую смесь, которая контактирует с водой, вводят в автоклав или другой подходящий контейнер или реакционную емкость, известную в данной области, для получения гидротермически модифицированного материала, образующегося на стадии (с). В других вариантах осуществления условия реакции, такие как атмосфера, время, температура и давление, можно изменять для регулирования свойств продукта. В некоторых вариантах осуществления модификацию этих параметров можно использовать для регулирования относительных количеств фаз составляющих, включая, помимо прочего, аморфную фазу, гидрат силиката кальция, гидрогранат, тоберморит и К-полевой шпат. В некоторых вариантах осуществления эти параметры можно регулировать для активации превращения щелочного алюмосиликата (например, К-полевого шпата) специально в другие фазы, такие как аморфная фаза(ы) и/или фаза(ы) гидрата силиката кальция (С-S-H; тоберморит). В некоторых вариантах осуществления свойства выщелачивания гидротермически модифицированных материалов и/или высушенных гидротермически модифицированных материалов, представленных в настоящем документе, регулируют путем настройки вышеуказанных параметров.

[00168] В некоторых вариантах осуществления давление, используемое на стадии (с) гидротермической обработки, находится в диапазоне приблизительно 5-85 атм. В некоторых вариантах осуществления стадию (с) гидротермической обработки проводят при давлениях приблизительно 5 атм, приблизительно 10 атм, приблизительно 15 атм, приблизительно 20 атм, приблизительно 25 атм, приблизительно 30 атм, приблизительно 35 атм, приблизительно 40 атм, приблизительно 45 атм, приблизительно 50 атм, приблизительно 55 атм, приблизительно 60 атм, приблизительно 65 атм, приблизительно 70 атм, приблизительно 75 атм, приблизительно 80 атм, приблизительно 85 атм, и любых диапазонах значений между любыми из этих значений. В некоторых вариантах

осуществления стадию (с) гидротермической обработки проводят в диапазонах температур приблизительно 120°C-300°C. В некоторых вариантах осуществления стадию (с) гидротермической обработки проводят при температуре приблизительно 120°C, приблизительно 130°C, приблизительно 140°C, приблизительно 150°C, приблизительно 160°C. приблизительно 170°C, приблизительно 180°C, приблизительно приблизительно 200°C, приблизительно 210°C, приблизительно 220°C, приблизительно 230°C, приблизительно 240°C, приблизительно 250°C, приблизительно приблизительно 270°C, приблизительно 280°C, приблизительно 290°C, приблизительно 300°C, и всех диапазонах значений между любыми из этих значений. В некоторых вариантах осуществления длительность стадии (с) способа (т.е. стадии гидротермической обработки) находится в диапазоне приблизительно 0,1-20 часов. В некоторых вариантах осуществления длительность стадии (с) способа составляет приблизительно 0,1 ч, приблизительно 0,25 ч, приблизительно 0,5 ч, приблизительно 0.75 ч, приблизительно 1 ч, приблизительно 2 ч, приблизительно 3 ч, приблизительно 4 ч, приблизительно 5 ч, приблизительно 6 ч, приблизительно 7 ч, приблизительно 8 ч, приблизительно 9 ч, приблизительно 10 ч, приблизительно 11 ч, приблизительно 12 ч, приблизительно 13 ч, приблизительно 14 ч, приблизительно 15 ч, приблизительно 16 ч, приблизительно 17 ч, приблизительно 18 ч, приблизительно 19 ч, приблизительно 20 ч, и все диапазоны значений между ними. В некоторых вариантах осуществления стадию (с) гидротермической обработки проводят под давлением в диапазоне приблизительно 5-85 атм, при температуре в диапазоне приблизительно 120°C-300°C, в течение времени в диапазоне приблизительно 0,1-20 часов. В общем, стадию (с) гидротермической обработки можно проводить в любой подходящей атмосфере, такой как, например, реакционноспособная атмосфера или инертная атмосфера. В некоторых вариантах осуществления композиция атмосферы стадии (c) гидротермической обработки включает, помимо прочего, аргон (Ar), азот (N), воздух, диоксид углерода (СО2) или их смеси.

[00169] Гидротермически модифицированный материал, образовавшийся на стадии (с), может включать, например, измененную форму алюмосиликата щелочного металла относительно формы алюмосиликата щелочного металла в сырьевом материале. Измененная форма алюмосиликата щелочного металла может содержать некоторое количество щелочного металла, щелочноземельного металла или других металлических или ионных частиц, обмененных с другими материалами (например, CaO, Ca(OH)2 и пр., находящихся в смеси, нагретой в присутствии воды необязательно под давлением и/или в модифицированной атмосфере, как описано в различных вариантах осуществления в настоящем документе). Типичные алюмосиликаты щелочных металлов могут включать

алюмосиликаты калия (например, К-полевой шпат, ультракалиевый сиенит или любой из других таких материалов, раскрытых в настоящем документе).

[00170] В некоторых вариантах осуществления способ включает стадию (d) сушки, где гидротермически модифицированный материал, образовавшийся на стадии (с), и, по меньшей мере, часть надосадочной водной фазы, образовавшейся при гидротермической обработке (например, вода, добавленная на стадии (b) контакта гидротермически модифицированного материала), сушат вместе. В некоторых вариантах осуществления сушку стадии (d) проводят при температуре от приблизительно 20°С до приблизительно 300°C (например, от приблизительно 30°C до приблизительно 290°C, от приблизительно 40°C до приблизительно 280°C, от приблизительно 50°C до приблизительно 270°C, от приблизительно 60°C до приблизительно 260°C, от приблизительно 70°C приблизительно 250°C, от приблизительно 80°C до приблизительно 240°C, приблизительно 90°C до приблизительно 230°C, от приблизительно 100°C приблизительно 220°C, от приблизительно 110°C до приблизительно 210°C, приблизительно 120°C до приблизительно 200°C, от приблизительно 130°C до приблизительно 190°C, от приблизительно 140°C до приблизительно 180°C или от приблизительно 150°C до приблизительно 170°C). В некоторых вариантах осуществления стадию сушки проводят при температуре от приблизительно 50°C до приблизительно 160°C (например, от приблизительно 60°C до приблизительно 150°C, от приблизительно 70°C до приблизительно 140°C, от приблизительно 80°C до приблизительно 130°C, от приблизительно 90°C до приблизительно 120°C или от приблизительно 100°C до приблизительно 110°C). В некоторых вариантах осуществления стадию сушки проводят при температуре по меньшей мере приблизительно 20°C (например, по меньшей мере приблизительно 25°C, по меньшей мере приблизительно 30°C, по меньшей мере приблизительно 40°C, по меньшей мере приблизительно 50°C, по меньшей мере приблизительно 60°C, по меньшей мере приблизительно 70°C, по меньшей мере приблизительно 80°C, по меньшей мере приблизительно 90°C, по меньшей мере приблизительно 100°C, по меньшей мере приблизительно 110°C, по меньшей мере приблизительно 120°C, по меньшей мере приблизительно 130°C, по меньшей мере приблизительно 140°C, по меньшей мере приблизительно 150°C, по меньшей мере приблизительно 160°C, по меньшей мере приблизительно 170°C, по меньшей мере приблизительно 180°C или по меньшей мере приблизительно 190°C) и/или самое большее приблизительно 300°C (например, самое большее приблизительно 290°C, самое большее большее приблизительно 270°C, приблизительно 280°C, самое самое большее приблизительно 260°C, самое большее приблизительно 250°C, большее самое

приблизительно 240°C, приблизительно 230°C, самое большее приблизительно 220°C или самое большее приблизительно 210°С). В некоторых вариантах осуществления сушку проводят при температурах окружающей среды, например, позволяя надосадочной воде испариться. В некоторых вариантах осуществления стадию (d) сушки проводят при помощи мгновенной сушки. В некоторых вариантах осуществления стадия (d) сушки происходит в течение от приблизительно 1 минуты (мин) до приблизительно 24 часов (ч) (например, от приблизительно 5 мин до приблизительно 23 ч, от приблизительно 10 мин до приблизительно 22 ч, от приблизительно 20 мин до приблизительно 21 ч, от приблизительно 30 мин до приблизительно 20 ч, от приблизительно 40 мин до приблизительно 19 ч, от приблизительно 50 мин до приблизительно 18 ч, от приблизительно 1 ч до приблизительно 17 ч, от приблизительно 2 ч до приблизительно 16 ч, от приблизительно 3 ч до приблизительно 15 ч, от приблизительно 4 ч до приблизительно 14 ч, от приблизительно 5 ч до приблизительно 13 ч, от приблизительно 6 ч до приблизительно 12 ч, от приблизительно 7 ч до приблизительно 11 ч или от приблизительно 8 ч до приблизительно 10 ч). В некоторых вариантах осуществления стадия сушки происходит в течение от приблизительно 12 ч до приблизительно 24 ч (например, от приблизительно 13 ч до приблизительно 23 ч, от приблизительно 14 ч до приблизительно 22 ч, от приблизительно 15 ч до приблизительно 21 ч, от приблизительно 16 ч до приблизительно 20 ч или от приблизительно 17 ч до приблизительно 19 ч). В некоторых аспектах стадию (d) сушки проводят в течение по меньшей мере приблизительно 1 мин (например, по меньшей мере приблизительно 5 мин, по меньшей мере приблизительно 10 мин, по меньшей мере приблизительно 20 мин, по меньшей мере приблизительно 30 мин, по меньшей мере приблизительно 40 мин, по меньшей мере приблизительно 50 мин, по меньшей мере приблизительно 1 ч, по меньшей мере приблизительно 2 ч, по меньшей мере приблизительно 3 ч, по меньшей мере приблизительно 4 ч, по меньшей мере приблизительно 5 ч, по меньшей мере приблизительно 6 ч, по меньшей мере приблизительно 7 ч, по меньшей мере приблизительно 8 ч или по меньшей мере приблизительно 9 ч) и/или самое большее приблизительно 24 ч (например, самое большее приблизительно 23 ч, самое большее приблизительно 22 ч, самое большее приблизительно 21 ч, самое большее приблизительно 20 ч, самое большее приблизительно 19 ч, самое большее приблизительно 18 ч, самое большее приблизительно 17 ч, самое большее приблизительно 16 ч, самое большее приблизительно 15 ч, самое большее приблизительно 14 ч, самое большее приблизительно 13 ч, самое большее приблизительно 12 ч или самое большее приблизительно 11 ч). В некоторых вариантах осуществления сушку стадии (d) проводят под давлением от приблизительно 1 бар до приблизительно 30 бар (например, от

приблизительно 2 бар до приблизительно 29 бар, от приблизительно 3 бар до приблизительно 28 бар, от приблизительно 4 бар до приблизительно 27 бар, от приблизительно 5 бар до приблизительно 26 бар, от приблизительно 6 бар до приблизительно 25 бар, от приблизительно 7 бар до приблизительно 24 приблизительно 8 бар до приблизительно 23 бар, от приблизительно 9 приблизительно 22 бар, от приблизительно 10 бар до приблизительно 21 бар, от приблизительно 11 бар до приблизительно 20 бар, от приблизительно 12 бар до приблизительно 19 бар, от приблизительно 13 бар до приблизительно 18 бар, от приблизительно 14 бар до приблизительно 17 бар или от приблизительно 15 бар до приблизительно 16 бар). В некоторых вариантах осуществления стадию (d) сушки проводят под давлением по меньшей мере приблизительно 1 бар (например, по меньшей мере приблизительно 2 бар, по меньшей мере приблизительно 3 бар, по меньшей мере приблизительно 4 бар, по меньшей мере приблизительно 5 бар, по меньшей мере приблизительно 6 бар, по меньшей мере приблизительно 7 бар, по меньшей мере приблизительно 8 бар, по меньшей мере приблизительно 9 бар или по меньшей мере приблизительно 10 бар) и/или самое большее приблизительно 30 бар (например, самое большее приблизительно 25 бар, самое большее приблизительно 20 бар, самое большее приблизительно 15 бар, самое большее приблизительно 14 бар, самое большее приблизительно 13 бар, самое большее приблизительно 12 бар или самое большее приблизительно 11 бар). В некоторых вариантах осуществления стадию (d) сушки проводят под давлением окружающей среды (например, приблизительно 1 бар). В некоторых вариантах осуществления сушку проводят при двух или более различных температурах (например, в течение периода времени при конкретной температуре, затем в течение другого периода времени при другой температуре), при двух или более различных давлениях и/или в течение двух или более различных интервалов времени. Следует понимать, что различные комбинации вышеуказанных параметров способа для стадии (d) сушки можно использовать в случае необходимости.

[00171] В некоторых вариантах осуществления стадию (с) гидротермической обработки и сушку стадии (d) независимо проводят в инертной атмосфере или реакционноспособной атмосфере. В качестве примера в некоторых вариантах осуществления стадию (c) проводят в инертной атмосфере, и стадию (d) проводят в инертной атмосфере. В качестве другого примера в некоторых вариантах осуществления стадию (c) проводят в реакционноспособной атмосфере, а стадию (d) проводят в инертной атмосфере. В качестве дополнительного примера в некоторых вариантах осуществления стадию (c) проводят в инертной атмосфере, а стадию (d) проводят в реакционноспособной

атмосфере. В качестве еще одного примера в некоторых вариантах осуществления стадию (c) проводят в реакционноспособной атмосфере, и стадию (d) проводят в реакционноспособной атмосфере. В некоторых вариантах осуществления инертная атмосфера содержит Ar и/или N_2 . В некоторых вариантах реакционноспособная атмосфера содержит воздух, кислород, диоксид углерода, монооксид углерода и/или аммиак. В некоторых вариантах осуществления стадию (с) способа проводят в инертной атмосфере, содержащей Аг, или реакционноспособной атмосфере, содержащей воздух или диоксид углерода. В некоторых вариантах осуществления стадию проводят в инертной атмосфере, содержащей сушки способа реакционноспособной атмосфере, содержащей воздух или диоксид углерода. В некоторых вариантах осуществления стадию (c) и/или стадию (d) проводят в воздухе.

[00172] В некоторых вариантах осуществления реакционноспособная атмосфера может содержать инертный газ, такой как Ar или N_2 , при условии, что другие компоненты атмосферы являются реакционноспособными. Например, воздух представляет собой смесь N₂, который обычно инертен, и кислорода и следов CO₂, которые являются реакционноспособными. Термин реакционноспособная атмосфера, таким образом, не исключает газообразные композиции, которые включают инертные газы, при условии, что по меньшей мере один из газов в атмосфере является реакционноспособным. Процент реакционноспособного газа, как описано в настоящем документе, в реакционноспособной атмосфере может составлять по меньшей мере приблизительно 10%, и может быть до 100% (по объему), включая приблизительно 10 об. %, приблизительно 15 об. %, приблизительно 20 об. %, приблизительно 25 об. %, приблизительно 30 об. %, приблизительно 35 об. %, приблизительно 40 об. %, приблизительно 45 об. %, приблизительно 50 об. %, приблизительно 55 об. %, приблизительно 60 об. %, приблизительно 65 об. %, приблизительно 70 об. %, приблизительно 75 об. %, приблизительно 80 об. %, приблизительно 85 об. %, приблизительно 90 об. %, приблизительно 95 об. % или приблизительно 100 об. %, включая все диапазоны и поддиапазоны между любыми из этих значений. Любую комбинацию реакционноспособного и инертного газов, описанных в настоящем документе, можно использовать.

[00173] Условия, используемые для сушки гидротермически модифицированного материала, образовавшегося на стадии (с), могут влиять на основные свойства (например, минералогический состав) высушенного гидротермически модифицированного материала, такие как, например, свойства выщелачивания элементов и/или пористость высушенного гидротермически модифицированного материала. В некоторых вариантах осуществления стадия (d) сушки гидротермически модифицированного материала стадии (c) может

включать сушку гидротермически модифицированного материала в присутствии надосадочной жидкости (например, водной фазы), присутствующей на стадии (с), так что любые частицы, растворившиеся в надосадочной жидкости, могут потенциально извлекаться как часть высушенного гидротермически модифицированного материала. В некоторых вариантах осуществления, по меньшей мере, часть надосадочной жидкости можно отделить от гидротермически модифицированного материала перед стадией (d) сушки материала, например, путем декантации или фильтрования части (или по существу всей) воды из реактора, в котором получают гидротермически модифицированный материал со стадии (с), затем сушки полученного материала. Когда гидротермически сушат модифицированный материал (c) без co стадии предварительного удаления/декантации надосадочной жидкости, сушку можно проводить посредством любых подходящих средств, таких как поток желаемого газа, так что газ протекает через суспензию, полученную на стадии (с) (т.е. смесь гидротермически модифицированного материала, суспендированного в надосадочной жидкости). В некоторых вариантах осуществления сушку гидротермически модифицированного материала со стадии (с) в присутствии надосадочной жидкости можно проводить любым подходящим способом, известным в данной области, включая, помимо прочего, барботирование газа непосредственно через суспензию. В некоторых вариантах осуществления стадия (d) сушки адиабатическую сушку или неадиабатическую сушку. При помощи включает адиабатических сушилок твердые материалы можно подвергать действию нагретых газов посредством способов, таких как продувка газа над поверхностью (перекрестная циркуляция), продувка газа через твердые слои (сквозная циркуляция), капание твердых веществ медленно через медленно перемещающийся поток газа (как во вращающейся сушилке), продувка газов через слой твердых веществ, что ожижает частицы (т.е. сушилка с кипящим слоем), и путем пропускания твердых веществ через поток горячего газа с высокой скоростью (мгновенная сушка). Сушка может происходить посредством любого подходящего механизма теплопередачи, включая, помимо прочего: прямую (конвекция), непрямую (перенос), излучение или диэлектрической. В некоторых вариантах осуществления полученные гидротермически модифицированные материалы, например, сушат в печи для получения высушенных гидротермически модифицированных материалов. В некоторых вариантах осуществления сушку в печи проводят при приблизительно 90°C в течение 18 ч.

[00174] В различных вариантах осуществления стадию (d) сушки проводят или в присутствии надосадочной жидкости (воды), или после того, как, по меньшей мере, часть надосадочной жидкости удалили, как описано выше, используя воздух, аргон, диоксид

углерода, вакуум или любую их комбинацию. В некоторых вариантах осуществления стадию (d) сушки проводят с одним или более реакционноспособными газами, включающими аммиак, диоксид углерода, мооксид углерода, кислород, воздух или их комбинации. В некоторых вариантах осуществления стадию (d) сушки проводят с одним или более инертными газами, такими как аргон или азот. В некоторых вариантах осуществления стадию (d) сушки проводят с воздухом. В некоторых вариантах осуществления стадию (d) сушки проводят с Аг. В некоторых вариантах осуществления стадию (d) сушки проводят с диоксидом углерода. В некоторых вариантах осуществления стадию (d) сушки проводят под вакуумом. В некоторых вариантах осуществления материал мгновенно сушат на стадии (d) сушки.

[00175] В различных вариантах осуществления настоящее раскрытие обеспечивает способы получения гидротермически модифицированного материала и/или высушенного гидротермически модифицированного материала, который легко высвобождает ионы (например, ионы щелочного металла, такого как K^+). На стадии (a) способы могут включать образование сырьевой смеси (или сырья), содержащей частицы одного или более сырьевых материалов (a1), которые могут быть в различных вариантах осуществления одним или более соединениями, выбранными, например, из оксида щелочного металла, гидроксида щелочного металла, оксида щелочноземельного металла и гидроксида щелочноземельного металла и их комбинаций, и сырьевого материала (а2), который может включать один или более исходных материалов на основе силиката щелочного металла. На стадии (b) смесь стадии (а) может контактировать с водой. На стадии (с) сырьевую смесь стадии (b) можно подвергать действию температуры и давления в течение времени, достаточного для образования гидротермически модифицированного материала, в котором исходный материал на основе силиката щелочного металла (а2) изменен, например, путем обмена ионов, находящихся в компоненте (a1), с ионами, находящимися в исходном компоненте (а2). Полученный гидротермически модифицированный материал может содержать, например, (c1) измененную и/или неизмененную форму силиката щелочного металла (а2), содержащего до приблизительно 15 масс. % щелочного металла и/или щелочноземельного металла одного или более соединений (a1), и (c2) одну или более фаз силиката щелочного металла и/или щелочноземельного металла, по существу обогащенных ионами щелочноземельного металла. В других различных вариантах осуществления настоящего раскрытия гидротермически модифицированный материал содержит (с1) измененную и/или неизмененную форму силиката щелочного металла из (а2), содержащую до приблизительно 1 масс. %, до приблизительно 2 масс. %, до приблизительно 3 масс. %, до приблизительно 4 масс. %, до приблизительно 5 масс. %, до приблизительно 6 масс. %, до

приблизительно 7 масс. %, до приблизительно 8 масс. %, до приблизительно 9 масс. %, до приблизительно 10 масс. %, до приблизительно 11 масс. %, до приблизительно 12 масс. %, до приблизительно 13 масс. %, до приблизительно 14 масс. %, до приблизительно 15 масс. % щелочного металла и/или щелочноземельного металла одного или более соединений (а1), включая все диапазоны значений между ними. На стадии (d) гидротермически модифицированный материал сушат с получением высушенного гидротермически модифицированного материала, который легче высвобождает ионные частицы, такие как, например, ионы щелочного металла (K^+ , Na^+ и пр.) или другие ионные частицы, такие как силикаты, включая силикатные соли, Mg^{2+} , Ca^{2+} и пр.

[00176] В некоторых вариантах осуществления настоящее раскрытие обеспечивает способ получения высушенного гидротермически модифицированного материала, который характеризуется улучшенным высвобождением ионов щелочного металла (или других) по сравнению с исходным материалом(ами) на основе силиката щелочного металла (например, содержащего алюмосиликаты калия), из которых его получали.

[00177] В различных вариантах осуществления настоящего раскрытия гидротермически модифицированный материал и/или высушенный гидротермически модифицированный материал представляет собой высвобождающий ионы материал, такой как, например, высвобождающий ионы щелочного металла материал (например, высвобождающий ионы К+ материал и/или высвобождающий ионы Na+ материал). В некоторых вариантах осуществления высушенный гидротермически модифицированный материал представляет собой высвобождающий ионы щелочноземельного металла материал (например, высвобождающий ионы Ca²+ материал и/или высвобождающий ионы Mg²+ материал). В некоторых вариантах осуществления высушенный гидротермически модифицированный материал представляет собой высвобождающий ионы алюминия (например, Al³+) материал. В некоторых вариантах осуществления высушенный гидротермически модифицированный материал высвобождают Si, например, в виде силикатной соли.

[00178] В различных вариантах осуществления, как описано выше, сырьевая смесь содержит одно или более соединений из (а1) и одно или более соединений из (а2). В некоторых вариантах осуществления смесь содержит кальцийсодержащее соединение и кремнийсодержащее соединение. В различных вариантах осуществления настоящего раскрытия отношение кальцийсодержащего компонента (т.е. CaO, Ca(OH)₂, CaCO₃) к кремнийсодержащему материалу (т.е. щелочные алюмосиликаты, такие как алюмосиликаты калия) можно использовать для изменения минералогического состава, выщелачивания, буферности, а также других свойств высушенного гидротермически

модифицированного материала.

[00179] Без ограничения какой-либо теорией считается, что в некоторых вариантах осуществления увеличение отношения Ca/Si в сырье активирует образование продуктов в направлении образования гидрата силиката дикальция и/или аморфной фазы. В некоторых вариантах осуществления увеличение отношения Са/Si в сырье имело параллельный эффект уменьшения фазы тоберморита. В некоторых вариантах осуществления фаза гидрата силиката дикальция может быть получена с более высокими уровнями, чем фаза тоберморита, путем увеличения отношения Ca/Si в сырьевой смеси. В различных вариантах осуществления отношение Ca/Si составляет от приблизительно 0,025 до приблизительно 0,9. В некоторых вариантах осуществления отношение Са/Si составляет приблизительно 0,025, приблизительно 0,05, приблизительно 0,075, приблизительно 0,1, приблизительно 0,125, приблизительно 0,150, приблизительно 0,175, приблизительно 0,2, приблизительно 0,225, приблизительно 0,250, приблизительно 0,275, приблизительно 0,3, приблизительно 0,325, приблизительно 0,350, приблизительно 0,375, приблизительно 0,4, приблизительно 0,425, приблизительно 0,450, приблизительно 0,475, приблизительно 0, 5, приблизительно 0,525, приблизительно 0,550, приблизительно 0,575, приблизительно 0,6, приблизительно 0,625, приблизительно 0,650, приблизительно 0,675, приблизительно 0,7, приблизительно 0,725, приблизительно 0,750, приблизительно 0,775, приблизительно 0,8, приблизительно 0,825, приблизительно 0,850, приблизительно 0,875, приблизительно 0,90, включая все диапазоны между любыми из этих значений.

[00180] В некоторых раскрытиях высушенный гидротермически модифицированный материал содержит приблизительно 15-65 масс. % фазы К-полевого шпата, приблизительно 0-5 масс. % фазы тоберморита, приблизительно 0-20 масс. % фазы гидрограната, приблизительно 5-30 масс. % фазы гидрата силиката дикальция, приблизительно 15-35 масс. % аморфной фазы. В некоторых вариантах осуществления высушенный гидротермически модифицированный материал содержит приблизительно 15 масс. % фазы К-полевого шпата, приблизительно 18 масс. % фазы гидрограната, приблизительно 30 масс. % фазы гидрата силиката дикальция и приблизительно 35 масс. % аморфной фазы.

[00181] В различных вариантах осуществления гидротермически модифицированный или высушенный гидротермически модифицированный материал настоящего раскрытия содержит приблизительно 45-65 масс. % фазы К-полевого шпата, приблизительно 1-10 масс. % фазы тоберморита, приблизительно 1-10 масс. % фазы гидрата силиката дикальция и приблизительно 20-40 масс. % аморфной фазы.

[00182] В некоторых вариантах осуществления гидротермически модифицированный материал или высушенный гидротермически модифицированный материал содержит приблизительно 35 масс. %, приблизительно 36 масс. %, приблизительно 37 масс. %, приблизительно 38 масс. %, приблизительно 39 масс. %, приблизительно 40 масс. %, приблизительно 41 масс. %, приблизительно 42 масс. %, приблизительно 43 масс. %, приблизительно 44 масс. %, приблизительно 45 масс. % фазы К-полевого шпата, приблизительно 46 масс. %, приблизительно 47 масс. приблизительно 48 масс. %, приблизительно 49 масс. %, приблизительно 50 масс. %, приблизительно 51 масс. %, приблизительно 52 масс. %, приблизительно 53 масс. %, приблизительно 54 масс. %, приблизительно 55 масс. %, приблизительно 56 масс. %, приблизительно 57 масс. %, приблизительно 58 масс. %, приблизительно 59 масс. %, приблизительно 60 масс. %, приблизительно 61 масс. %, приблизительно 62 масс. %, приблизительно 63 масс. %, приблизительно 64 масс. %, приблизительно 65 масс. %, приблизительно 66 масс. %, приблизительно 67 масс. %, приблизительно 68 масс. %, приблизительно 69 масс. %, приблизительно 70 масс. %, приблизительно 71 масс. %, приблизительно 72 масс. %, приблизительно 73 масс. %, приблизительно 74 масс. %, приблизительно 75 масс. % измененной фазы К-полевого шпата (т.е. измененной по сравнению с фазами К-полевого шпата, присутствующими в сырье), включая все диапазоны и значения между ними.

[00183] В других вариантах осуществления гидротермически модифицированный или высушенный гидротермически модифицированный материал содержит приблизительно 1 масс. %, приблизительно 2 масс. %, приблизительно 3 масс. %, приблизительно 4 масс. %, приблизительно 5 масс. %, приблизительно 6 масс. %, приблизительно 7 масс. %, приблизительно 8 масс. %, приблизительно 9 масс. %, приблизительно 10 масс. %, приблизительно 11 масс. %, приблизительно 12 масс. %, приблизительно 13 масс. %, приблизительно 14 масс. %, приблизительно 15 масс. %, приблизительно 16 масс. %, приблизительно 17 масс. %, приблизительно 18 масс. %, приблизительно 19 масс. %, приблизительно 20 масс. % фазы тоберморита, включая все диапазоны между любыми из этих значений.

[00184] В различных других вариантах осуществления гидротермически модифицированный или высушенный гидротермически модифицированный материал содержит приблизительно 1 масс. %, приблизительно 2 масс. %, приблизительно 3 масс. %, приблизительно 4 масс. %, приблизительно 5 масс. %, приблизительно 6 масс. %, приблизительно 7 масс. %, приблизительно 8 масс. %, приблизительно 9 масс. %, приблизительно 10 масс. %, 11 масс. %, приблизительно 12 масс. %, приблизительно 13

масс. %, приблизительно 14 масс. %, приблизительно 15 масс. %, приблизительно 16 масс. %, приблизительно 17 масс. %, приблизительно 18 масс. %, приблизительно 19 масс. %, приблизительно 20 масс. % фазы гидрограната, включая все диапазоны между любыми из этих значений.

[00185] В некоторых вариантах осуществления гидротермически модифицированный или высушенный гидротермически модифицированный материал содержит приблизительно 1 масс. %, приблизительно 2 масс. %, приблизительно 3 масс. %, приблизительно 4 масс. %, приблизительно 5 масс. %, приблизительно 6 масс. %, приблизительно 7 масс. %, приблизительно 8 масс. %, приблизительно 9 масс. %, приблизительно 10 масс. %, приблизительно 11 масс. %, приблизительно 12 масс. %, приблизительно 13 масс. %, приблизительно 14 масс. %, приблизительно 15 масс. %, приблизительно 16 масс. %, приблизительно 17 масс. %, приблизительно 18 масс. %, приблизительно 19 масс. %, приблизительно 20 масс. % фазы гидрата силиката дикальция, включая все диапазоны между любыми из этих значений.

[00186] В некоторых других вариантах осуществления гидротермически модифицированный или высушенный гидротермически модифицированный материал содержит приблизительно 10 масс. %, приблизительно 12 масс. %, приблизительно 14 масс. %, приблизительно 16 масс. %, приблизительно 18 масс. %, приблизительно 20 масс. %, приблизительно 22 масс. %, приблизительно 24 масс. %, приблизительно 26 масс. %, приблизительно 28 масс. %, приблизительно 30 масс. %, приблизительно 32 масс. %, приблизительно 34 масс. %, приблизительно 36 масс. %, приблизительно 38 масс. %, приблизительно 40 масс. %, приблизительно 42 масс. %, приблизительно 44 масс. %, приблизительно 46 масс. %, приблизительно 48 масс. %, приблизительно 50 масс. % аморфной фазы, включая все диапазоны между любыми из этих значений.

[00187] В осуществления некоторых вариантах гидротермически модифицированный или высушенный гидротермически модифицированный материал дополнительно содержит углеродсодержащие частицы. В некоторых осуществления гидротермически модифицированный или высушенный гидротермически модифицированный материал содержит приблизительно 0-20 масс. % углеродсодержащих частиц. В некоторых вариантах осуществления гидротермически модифицированный или высушенный гидротермически модифицированный материал содержит приблизительно 0% масс. %, приблизительно 1% масс. %, приблизительно 2% масс. %, приблизительно 3 масс. %, приблизительно 4 масс. %, приблизительно 5 масс. %, приблизительно 6 масс. %, приблизительно 7 масс. %, приблизительно 8 масс. %, приблизительно 9 масс. %, приблизительно 10 масс. %, приблизительно 11 масс. %, приблизительно 12 масс. %,

приблизительно 13 масс. %, приблизительно 14 масс. %, приблизительно 15 масс. %, приблизительно 16 масс. %, приблизительно 17 масс. %, приблизительно 18 масс. %, приблизительно 19 масс. % или приблизительно 20 масс. % углеродсодержащих частиц, включая все диапазоны и значения между любыми из этих значений. Углеродсодержащие частицы могут включать, например, K2CO3, Na2CO3, MgCO3 и/или CaCO3. В некоторых вариантах осуществления гидротермически модифицированный или высушенный гидротермически модифицированный материал дополнительно содержит карбонаты калия, карбонаты кальция, карбонаты натрия и любые их комбинации. В различных вариантах осуществления гидротермически модифицированный или высушенный гидротермически модифицированный материал дополнительно содержит карбонаты калия, карбонаты кальция и их комбинации. В некоторых вариантах осуществления комбинации карбонатов калия и карбонатов кальция включают бючилиит и/или фейрчайлдит. Без ограничения какой-либо теорией считается, что карбонаты могут способствовать регулированию рНсвойств материала и могут использоваться для улавливания атмосферного СО2. В различных вариантах осуществления углеродсодержащие частицы представляют собой фазу кальцита. В некоторых вариантах осуществления фаза кальцита присутствует в количестве приблизительно 0% масс. % (например, присутствует самое большее только в следовом количестве), приблизительно 1% масс. %, приблизительно 2% масс. %, приблизительно 3 масс. %, приблизительно 4 масс. %, приблизительно 5 масс. %, приблизительно 6 масс. %, приблизительно 7 масс. %, приблизительно 8 масс. %, приблизительно 9 масс. %, приблизительно 10 масс. %, приблизительно 11 масс. %, приблизительно 12 масс. %, приблизительно 13 масс. %, приблизительно 14 масс. %, приблизительно 15 масс. %, приблизительно 16 масс. %, приблизительно 17 масс. %, приблизительно 18 масс. %, приблизительно 19 масс. %, приблизительно 20 масс. %, включая все диапазоны между любыми из этих значений. В некоторых вариантах осуществления гидротермически модифицированный или высушенный гидротермически модифицированный материал повышает рН водного раствора до диапазона от приблизительно 10 до приблизительно 12. Этот признак гидротермически модифицированных или высушенных гидротермически модифицированных материалов может улучшать состояние почв и/или снижать уровни кислотности, которые могут быть вредными для сельского хозяйства. Таким образом, гидротермически модифицированные или высушенные гидротермически модифицированные материалы настоящего раскрытия могут заменять или снижать потребность в извести или других модифицирующих рН почвоулучшителях.

[00188] Без ограничения какой-либо теорией считается, что использование газа,

содержащего CO₂, на стадии (d) сушки может облегчать реакцию декальцинации, которая происходит, когда фазы гидрата силиката кальция (С-S-H) подвергают действию СО2. В некоторых вариантах осуществления декальцинация, которая происходит в атмосфере, содержащей СО2, приводит к получению фазы кальцита (т.е. стабильной полиморфной форме CaCO₃), обеспеченной декальцинацией кальция в фазе C-S-H. В некоторых вариантах осуществления считается, что фаза кальцита отвечает за улавливание калия, что высушенный гидротермически модифицированный материал, который дает характеризуется относительно медленным или непрерывным высвобождением калия. В некоторых вариантах осуществления модифицированное высвобождение калия медленнее, чем высвобождение калия при сравнении с идентичным в иных аспектах материалом, который не подвергали действию СО2 при сушке, и происходит в течение более длительного периода времени. В некоторых вариантах осуществления считается, что декальцинация C-S-H приводит к получению диоксида кремния (SiO₂). В некоторых вариантах осуществления считается, что декальцинация фазы C-S-H сопровождается декальцинацией гидрограната в высушенном гидротермически модифицированном материале, что приводит к дополнительному получению оксида алюминия (Al₂O₃).

[00189] Раскрытые способы можно проводить как периодические процессы или в непрерывном режиме. В некоторых вариантах осуществления фаза силиката щелочного металла и/или щелочноземельного металла (с2) содержит до приблизительно 23 масс. % ионов щелочноземельного металла. В некоторых вариантах осуществления фаза силиката щелочного металла и/или щелочноземельного металла содержит до приблизительно 1 масс. %, до приблизительно 2 масс. %, до приблизительно 3 масс. %, до приблизительно 4 масс. %, до приблизительно 5 масс. %, до приблизительно 6 масс. %, до приблизительно 7 масс. %, до приблизительно 8 масс. %, до приблизительно 9 масс. %, до приблизительно 10 масс. %, до приблизительно 11 масс. %, до приблизительно 12 масс. %, до приблизительно 13 масс. %, до приблизительно 14 масс. %, до приблизительно 15 масс. %, до приблизительно 16 масс. %, до приблизительно 17 масс. %, до приблизительно 18 масс. %, до приблизительно 20 масс. %, до приблизительно 21 масс. %, до приблизительно 22 масс. %, до приблизительно 23% ионов щелочноземельного металла, включая все диапазоны между любыми из этих значений.

[00190] В некоторых вариантах осуществления фаза силиката щелочного металла и/или щелочноземельного металла (с2) содержит в среднем приблизительно 1 масс. %, приблизительно 2 масс. %, приблизительно 3 масс. %, приблизительно 4 масс. %, приблизительно 5 масс. % ионов щелочноземельного металла, включая все диапазоны значений между ними. В некоторых вариантах осуществления фаза силиката щелочного

металла и/или щелочноземельного металла (c2) содержит в среднем приблизительно 3 масс. % ионов щелочноземельного металла.

[00191] Многие из материалов, раскрытых в настоящем документе, которые характеризовали при помощи рентгеновской порошковой дифрактометрии (XRPD), сканирующей электронной микроскопии (SEM), электронно-зондового микроанализатора (EPMA), распределения частиц по размерам (PSD), удельной площади поверхности (согласно способу БЭТ; BET-SSA), и тестам на выщелачивание партии (а также других техник, известных специалисту), действительно обладают вышеупомянутыми желаемыми свойствами. Понимание минералогического состава материалов настоящего изобретения получали из результатов XRPD (например, фиг. 4E) и получения изображений (например, 15), так что минеральные фазы, составляющие гидротермически фиг. модифицированный или высушенный гидротермически модифицированный материал, можно устанавливать и определять количественно, а также степени включений элементов в них относительно стехиометрических химических формул. Наблюдали, что решетка полевого шпата, в качестве типичного исходного материала на основе силиката щелочного металла, подвергается структурным и химическим изменениям, явление, называемое в настоящем документе изменение или измененный.

[00192] Из определения характеристик обнаружили, что материал проявляет сложный минералогический состав и химические свойства. В некоторых вариантах осуществления распределение частиц по размерам перекрывает диаметры частиц от ~0,1 мкм до ~100 мкм. В других вариантах осуществления составляющие минеральные фазы представляют измененный К-полевой шпат, гидрогранат, гидрат силиката α-дикальция, 11 Å тоберморит и аморфные соединения гидрата алюмосиликата кальция. В некоторых вариантах осуществления фазы, содержащие зародыши кристаллизации in situ, имеют нестехиометрическое содержание Ca, Al и Si; за исключением гидрограната наблюдается высокая степень включения К во всех минеральных структурах. В некоторых вариантах осуществления следы углеродсодержащих частиц с переменными уровнями К и Са также являются составляющими материала. В различных вариантах осуществления измененный К-полевой шпат замещен на Са. В некоторых вариантах осуществления при выщелачивании доступность K, Si, Al и Ca в высушенном гидротермически модифицированном материале повышается относительно исходного сырьевого материала ультракалиевого сиенита, где количество калия, высвобожденного из высушенного гидротермически модифицированного материала через 24 ч, как было показано, на два порядка больше, чем в соответствующем сырьевом материале ультракалиевом сиените.

[00193] В некоторых вариантах осуществления настоящего раскрытия

гидротермически модифицированный или высушенный гидротермически модифицированный материал, обеспеченный способами, описанными в настоящем документе, содержит многомодальные распределение частиц по размерам, содержащее частицы в диапазоне диаметров приблизительно 5-1000 мкм. В еще одном варианте осуществления настоящего раскрытия гидротермически модифицированный или высушенный гидротермически модифицированный материал настоящего раскрытия содержит агрегированные частицы в диапазоне размеров приблизительно 100-1000 мкм. В некоторых вариантах осуществления удельная площадь поверхности согласно способу БЭТ (ВЕТ-SSA) составляла 15,1 м²·г⁻¹ для высушенного гидротермически модифицированного материала и 46,9 м²·г⁻¹ для сырьевой смеси.

[00194] В различных вариантах осуществления раскрытые гидротермически модифицированные или высушенные гидротермически модифицированные материалы имеют средний размер частиц в диапазоне от приблизительно 0,5 мкм до приблизительно 250 мкм. В некоторых вариантах осуществления средний размер частиц составляет приблизительно 0,5 мкм, приблизительно 1 мкм, приблизительно 1,5 мкм, приблизительно 2 мкм, приблизительно 2,5 мкм, приблизительно 3 мкм, приблизительно 3,5 мкм, приблизительно 4 мкм, приблизительно 4,5 мкм, приблизительно 5 мкм, приблизительно 5,5 мкм, приблизительно 6 мкм, приблизительно 6,5 мкм, приблизительно 7 мкм, приблизительно 7,5 мкм, приблизительно 8 мкм, приблизительно 8,5 мкм, приблизительно 9 мкм, приблизительно 9,5 мкм, приблизительно 10 мкм, приблизительно 20 мкм, приблизительно 30 мкм, приблизительно 40 мкм, приблизительно 50 мкм, приблизительно 60 мкм, приблизительно 70 мкм, приблизительно 80 мкм, приблизительно 90 мкм, приблизительно 100 приблизительно 110 мкм, приблизительно 120 MKM, MKM, приблизительно 130 мкм, приблизительно 140 мкм, приблизительно 150 мкм, приблизительно 160 приблизительно 170 приблизительно 180 MKM, MKM, MKM, приблизительно 190 приблизительно 200 приблизительно 210 MKM, MKM, MKM, приблизительно приблизительно 220 230 приблизительно 240 MKM, MKM, MKM, приблизительно 250 мкм, приблизительно 260 MKM, приблизительно 270 приблизительно 280 мкм, приблизительно 290 мкм, приблизительно 330 мкм, включая все диапазоны между любыми из этих значений.

[00195] В настоящем документе признается, что сложный минералогический состав, в дополнение к другим недавно понятым признакам, можно использовать для регулирования выщелачивающих способностей высушенного гидротермически модифицированного материала. В частности, эксперименты по выщелачиванию (например, фиг. 24, фиг. 9В) использовали для оценки химической стабильности минеральных фаз при

контакте с водой. Химическая стабильность в этой области понимается в отношении способности высвобождения питательных веществ для растения и должна быть согласована с агрономическим контекстом. С пониманием этого высушенные гидротермически модифицированные материалы можно разрабатывать и получать соответствующими даже более широкому разнообразию потребностей почвы, также с применениями, доступными в других промышленностях.

[00196] Как описано подробно в данном раскрытии и в следующих примерах заметный признак высушенного гидротермически модифицированного материала состоит в доступности калия (K^+), что подтверждено тестами на выщелачивание (c_M . фиг. 24 для типичного примера).

[00197] Без ограничения какой-либо теорией доказательство, представленное в настоящем документе, показывает, что механизм для такой повышенной доступности K состоит в опосредованном Са гидротермическом изменении K-полевого шпата, т.е. гидролитическом растворении решетки K-полевого шпата вместе с включением Ca^{2+} вместо K^+ . В некоторых вариантах осуществления гидротермически модифицированный или высушенный гидротермически модифицированный материал высвобождает ионы металла, такого как, например, K^+ .

[00198] При использовании в настоящем документе «тест на высвобождение калия через 24 часа» выполняют следующим образом. Количество материала подвергают действию 10-кратного избытка 10⁻⁵ М HNO₃ в течение 24 часов. Количество иона калия, высвободившееся из материала в течение периода в 24 часа, представляет высвобождение калия из материала согласно тесту на высвобождение калия через 24 часа. При сравнении количества высвобождения калия согласно тесту на высвобождение калия через 24 часа количество материала, протестированное для каждого из различных материалов, одинаково.

[00199] В некоторых вариантах осуществления согласно тесту на высвобождение калия через 24 часа количество K^+ , высвободившееся из высушенного гидротермически модифицированного материала, по меньшей мере 2 раза больше, чем количество K^+ , высвободившееся из одного или более исходных материалов на основе силиката щелочного металла из (а2). В различных вариантах осуществления согласно тесту на высвобождение калия через 24 часа количество K^+ , высвободившееся из высушенного гидротермически модифицированного материала, относительно количества K^+ , высвободившегося из одного или более исходных материалов на основе силиката щелочного металла из (а2), было в 2 раза больше, 3 раза больше, 4 раза больше, 5 раз больше, 6 раз больше, 7 раз больше, 8 раз больше, 9 раз больше, 10 раз больше, 15 раз больше, 20 раз больше, 25 раз больше, 30 раз

больше, 35 раз больше, 40 раз больше, 45 раз больше, 50 раз больше, 55 раз больше, 60 раз больше, 65 раз больше, 70 раз больше, 75 раз больше, 80 раз больше, 85 раз больше, 90 раз больше, 95 раз больше, 100 раз больше, 150 раз больше, 200 раз больше, 250 раз больше, 300 раз больше, 350 раз больше, 400 раз больше, 450 раз больше или 500 раз больше, включая все значения между ними.

[00200] В некоторых вариантах осуществления количество К⁺, высвободившееся из высушенного гидротермически модифицированного материала согласно тесту высвобождение калия через 24 часа, находится в диапазоне от приблизительно 5 до приблизительно 25 г К⁺/кг высушенного гидротермически модифицированного материала. В некоторых вариантах осуществления количество К⁺, высвободившееся согласно тесту на высвобождение калия через 24 часа, составляет приблизительно 5 г К+/кг высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 6 г К⁺/кг высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 7 г К+/кг высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 8 г К⁺/кг высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 9 г К+/кг высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 10 г К⁺/кг высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 11 г К+/кг высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 12 г К⁺/кг высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 13 г К⁺/кг высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 14 г К⁺/кг высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 15 г К⁺/кг высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 14 г К⁺/кг высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 16 г К⁺/кг высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 14 г К⁺/кг высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 17 г К⁺/кг высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 18 г К⁺/кг высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 19 г К⁺/кг высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 20 г К⁺/кг высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 21 г К⁺/кг высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 22 г К⁺/кг высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 23 г К⁺/кг высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 24 г К⁺/кг высушенного гидротермически модифицированного материала или приблизительно 25 г К+/кг высушенного гидротермически модифицированного материала, включая все значения и диапазоны между ними.

[00201] В некоторых вариантах осуществления высвобождение К из высушенного гидротермически модифицированного материала повышается путем использования раствора CsNO₃/HNO₃ с рН 5. В различных вариантах осуществления высвобождение К из высушенного гидротермически модифицированного материала после 24-часового воздействия 10-кратным избытком 10⁻⁵ М CsNO₃/HNO₃ приблизительно в 1,1 раз приблизительно 2 раза больше, чем высвобождение К из того же материала в выщелачивающем растворе HNO₃ с рН 5. В некоторых вариантах осуществления выщелачивание приблизительно в 1,1 раз больше, приблизительно 1,2 раза больше, приблизительно 1,5 раза больше, приблизительно 1,6 раза больше, приблизительно 1,7 раза больше, приблизительно 1,8 раза больше, приблизительно 1,9 раза больше, приблизительно 2 раза больше, включая все диапазоны и значения между ними. Без ограничения какой-либо конкретной теорией считается, что компоненты твердого вещества способствуют поглощению Cs⁺ и высвобождению K⁺.

[00202] При использовании в настоящем документе «тест на высвобождение калия через одну минуту» проводят следующим образом. Количество материала подвергают действию 10-кратного избытка 10⁻⁵ М HNO₃ в течение одной минуты. Количество иона калия, высвободившееся из материала в течение периода в одну минуту, представляет высвобождение калия из материала согласно тесту на высвобождение калия через одну минуту. В некоторых вариантах осуществления согласно тесту на высвобождение калия через одну минуту высушенный гидротермически модифицированный материал высвобождает по меньшей мере 5000 мг (например, по меньшей мере 6000 мг, по меньшей мере 7000 мг, по меньшей мере 8000 мг, по меньшей мере 9000 мг, по меньшей мере 10000 мг, по меньшей мере 11000 мг) калия на килограмм высушенного гидротермически модифицированного материала.

[00203] В некоторых вариантах осуществления относительно большое количество калия изначально высвобождается из высушенного гидротермически модифицированного материала с последующим относительно небольшим количеством калия, высвобождающимся в течение длительного периода времени. Это можно определять количественно, например, путем измерения «относительного высвобождения калия», которое определено как X/Y, где X представляет количество калия, высвобожденное материалом согласно тесту на высвобождение калия через одну минуту, а Y представляет количество калия, высвобожденное материалом согласно тесту на высвобождение калия через 24 часа, которое меньше количества калия, высвобожденного материалом согласно тесту на высвобождение калия через одну минуту. В некоторых вариантах осуществления

высушенный гидротермически модифицированный материал имеет относительное высвобождение калия от приблизительно пяти до приблизительно 20 (например, от приблизительно семи до приблизительно 15, от приблизительно девяти до приблизительно 12). осуществления высушенный некоторых вариантах гидротермически модифицированный материал имеет относительное высвобождение калия по меньшей мере приблизительно пять (например, по меньшей мере приблизительно шесть, по меньшей мере приблизительно семь, по меньшей мере приблизительно восемь, по меньшей мере приблизительно девять, по меньшей мере приблизительно 10, по меньшей мере приблизительно 11, по меньшей мере приблизительно 12, по меньшей мере приблизительно 13) и/или самое большее приблизительно 20 (например, самое большее приблизительно 19, самое большее приблизительно 18, самое большее приблизительно 17, самое большее приблизительно 16, самое большее приблизительно 15, самое большее приблизительно 14).

[00204] В некоторых вариантах осуществления высушенный гидротермически модифицированный материал способен высвобождать другие элементы, помимо К. В различных вариантах осуществления дополнительные элементы, которые могут высвобождаться из материала, включают Al, Si, Ca, Na и Mg (например, в виде растворимых солей, которые могут содержать указанные элементы в ионной форме).

[00205] При использовании в настоящем документе «тест на высвобождение кальция через 24 часа» выполняют следующим образом. Количество материала подвергают действию 10-кратного избытка 10⁻⁵ М HNO₃ в течение 24 часов. Количество иона кальция, высвободившееся из материала в течение периода в 24 часа, представляет высвобождение кальция из материала согласно тесту на высвобождение кальция через 24 часа. При сравнении величины высвобождения кальция согласно тесту на высвобождение кальция через 24 часа количество материала, протестированного для каждого из различных материалов, одинаково.

[00206] В некоторых вариантах осуществления настоящего раскрытия согласно тесту на высвобождение кальция через 24 часа количество Ca^{2+} , высвободившееся из гидротермически модифицированного или высушенного гидротермически модифицированного материала, находится в диапазоне от приблизительно 0,01 до приблизительно 0,35 г Ca^{2+} /кг высушенного гидротермически модифицированного материала. В некоторых вариантах осуществления количество Ca^{2+} , высвободившееся согласно тесту на высвобождение кальция через 24 часа, составляет приблизительно 0,01 г Ca^{2+} /кг высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 0,025 г Ca^{2+} /кг высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 0,05 г Ca^{2+} /кг высушенного гидротермически модифицированного материала,

0,075 Γ $Ca^{2+}/\kappa\Gamma$ приблизительно высушенного материала, гидротермически материала, приблизительно 0,1 г Ca²⁺/кг модифицированного высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 0,125 г Са²⁺/кг высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 0,15 г Са²⁺/кг высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 0,175 г Са²⁺/кг высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 0.2 г Ca^{2+}/κ г высушенного гидротермически модифицированного Ca²⁺/кг материала, приблизительно 0,225 высушенного гидротермически $Ca^{2+}/\kappa\Gamma$ высушенного модифицированного материала, приблизительно 0,25 Γ гидротермически модифицированного материала, приблизительно 0,275 г Ca²⁺/кг высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 0,3 г Са²⁺/кг высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 0,325 г Са²⁺/кг высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 0,35 г Са²⁺/кг высушенного гидротермически модифицированного материала, включая все значения и диапазоны между ними.

[00207] При использовании в настоящем документе «тест на высвобождение алюминия через 24 часа» выполняют следующим образом. Количество материала подвергают действию 10-кратного избытка 10^f М HNO₃ в течение 24 часов. Количество иона алюминия, высвободившееся из материала в течение периода в 24 часа, представляет высвобождение алюминия из материала согласно тесту на высвобождение алюминия через 24 часа. При сравнении величины высвобождения алюминия согласно тесту на высвобождение алюминия через 24 часа количество материала, протестированного для каждого из различных материалов, одинаково.

[00208] В некоторых вариантах осуществления настоящего раскрытия согласно тесту на высвобождение алюминия через 24 часа количество Al³⁺, высвободившееся из гидротермически модифицированного или высушенного гидротермически модифицированного материала, находится в диапазоне от приблизительно 0,02 до приблизительно 0,35 г $Al^{3+}/\kappa \Gamma$ высушенного гидротермически модифицированного материала. В некоторых вариантах осуществления количество A1³⁺, высвободившееся согласно тесту на высвобождение алюминия через 24 часа, составляло приблизительно 0,02 г А1³⁺/кг высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 0.05 г $Al^{3+}/\kappa \Gamma$ высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 0,075 г А1³⁺/кг высушенного гидротермически модифицированного приблизительно $Al^{3+}/\kappa\Gamma$ материала, 0,1высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 0.125 Γ $Al^{3+}/\kappa\Gamma$ высушенного

гидротермически модифицированного материала, приблизительно 0,15 г Al³⁺/кг высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 0,175 г А1³⁺/кг высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 0,2 Γ $Al^{3+}/\kappa\Gamma$ высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 0,225 г А1³⁺/кг высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 0,25 г $Al^{3+}/\kappa \Gamma$ высушенного гидротермически модифицированного $Al^{3+}/\kappa\Gamma$ материала, приблизительно 0,275 высушенного гидротермически Γ $A1^{3+}/\kappa\Gamma$ модифицированного материала, приблизительно 0,3 высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 0,325 г Al³⁺/кг высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 0,35 г Al³⁺/кг высушенного гидротермически модифицированного материала, включая все значения и диапазоны между ними.

[00209] При использовании в настоящем документе «тест на высвобождение кремния через 24 часа» выполняют следующим образом. Количество материала подвергают действию 10-кратного избытка 10⁻⁵ М HNO₃ в течение 24 часов. Количество кремния, высвободившееся из материала в течение периода в 24 часа, представляет высвобождение кремния (например, в виде растворимых силикатов, включая ортокремниевую кислоту и ее олигомерные или полимерные формы) из материала согласно тесту на высвобождение кремния через 24 часа. При сравнении величины высвобождения кремния согласно тесту на высвобождение кремния через 24 часа количество материала, протестированного для каждого из различных материалов, одинаково.

[00210] В некоторых вариантах осуществления согласно тесту на высвобождение кремния через 24 часа количество кремния, высвободившееся из гидротермически модифицированного или высушенного гидротермически модифицированного материала, находится в диапазоне от приблизительно 0,1 до приблизительно 1,5 г кремния/кг высушенного гидротермически модифицированного материала. В некоторых вариантах осуществления количество кремния, высвободившееся согласно тесту на высвобождение кремния через 24 часа, составляло приблизительно 0,1 г кремния/кг высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 0,2 г кремния/кг высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 0,3 г кремния/кг высушенного гидротермически модифицированного приблизительно 0,4 г кремния/кг высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 0,5 Γ кремния/кг высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 0,6 г кремния/кг высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 0,7 г кремния/кг высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 0,8 г гидротермически кремния/кг высущенного модифицированного приблизительно 0,9 г кремния/кг высушенного гидротермически модифицированного приблизительно 1 Γ кремния/кг высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 1,1 г кремния/кг высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 1,2 г кремния/кг высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 1,3 г кремния/кг высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 1,4 г кремния/кг высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 1,5 кремния/кг высушенного гидротермически модифицированного материала, включая все значения и диапазоны между ними.

[00211] При использовании в настоящем документе «тест на высвобождение натрия через 24 часа» выполняют следующим образом. Количество гидротермически модифицированного материала или высушенного гидротермически модифицированного материала подвергают действию 10-кратного избытка 10⁻⁵ М НNО₃ в течение 24 часов. Количество иона натрия, высвободившееся из материала в течение периода в 24 часа, представляет высвобождение натрия из материала согласно тесту на высвобождение натрия через 24 часа. При сравнении величины высвобождения натрия согласно тесту на высвобождение натрия через 24 часа количество материала, протестированного для каждого из различных материалов, одинаково.

[00212] В еще одном варианте осуществления настоящего раскрытия согласно тесту на высвобождение натрия через 24 часа количество Na⁺, высвободившееся из гидротермически модифицированного или высушенного гидротермически модифицированного материала, находится в диапазоне от приблизительно 0,01 до приблизительно 0,1 г Na⁺/кг высушенного гидротермически модифицированного материала. В еще одном варианте количество Na⁺, высвободившееся согласно тесту на высвобождение натрия через 24 часа, составляло приблизительно 0,01 г Na+/кг высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 0,015 г Na⁺/кг высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно Na⁺/кг высушенного гидротермически модифицированного приблизительно 0,025 г Na⁺/кг высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 0,03 Γ Na⁺/κΓ высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 0,035 Na⁺/кг высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 0,04 г Na⁺/кг высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 0,045 г

Na⁺/кг высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно гидротермически высушенного модифицированного приблизительно 0,055 г Na⁺/кг высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 0,06 г Na⁺/кг высвобождающего ион щелочного металла материала, приблизительно 0,065 Na⁺/кг высушенного гидротермически материала, приблизительно Na⁺/кг модифицированного 0,07 высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 0,075 г Na⁺/кг высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 0,08 г Na⁺/кг высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 0,085 г № 1/кг высушенного гидротермически модифицированного приблизительно 0,09 г Na⁺/кг высушенного гидротермически модифицированного 0,095 Г Na⁺/кг материала, приблизительно высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 0,1Na⁺/кг высушенного гидротермически модифицированного материала, включая все значения и диапазоны между ними.

[00213] При использовании в настоящем документе «тест на высвобождение магния через 24 часа» выполняют следующим образом. Количество гидротермически модифицированного материала или высушенного гидротермически модифицированного материала подвергают действию 10-кратного избытка 10⁻⁵ М HNO₃ в течение 24 часов. Количество иона магния, высвободившееся из материала в течение периода в 24 часа, представляет высвобождение магния из материала согласно тесту на высвобождение магния через 24 часа. При сравнении величины высвобождения магния согласно тесту на высвобождение магния через 24 часа количество материала, протестированного для каждого из различных материалов, одинаково.

[00214] В некоторых вариантах осуществления настоящего раскрытия согласно тесту на высвобождение магния через 24 часа количество магния, высвободившееся из гидротермически модифицированного высушенного или гидротермически модифицированного материала, находится в диапазоне от приблизительно 0,01 до приблизительно 0,1 г ${\rm Mg}^{2^+}/{\rm к}$ г высушенного гидротермически модифицированного материала. В некоторых вариантах осуществления количество Mg²⁺, высвободившееся согласно тесту на высвобождение магния через 24 часа, составляло приблизительно 0.01 г $Mg^{2+}/\kappa\Gamma$ высущенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 0.015 г $Mg^{2+}/кг$ высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 0,02 г Mg²⁺/кг высушенного гидротермически модифицированного ${
m Mg}^{2^+}/{
m K}$ г высушенного материала, приблизительно 0,025 гидротермически Γ

модифицированного материала, приблизительно 0.03 г $Mg^{2+}/\kappa \Gamma$ высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 0,035 г Mg²⁺/кг высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 0,04 г ${
m Mg}^{2^+}/{
m Kr}$ высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 0,045 г Mg^{2+}/κ г высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 0,05 г $Mg^{2+}/кг$ высушенного гидротермически модифицированного 0,055 г $Mg^{2+}/\kappa\Gamma$ материала, приблизительно высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно $0.06 \, \mathrm{r} \, \mathrm{Mg}^{2+}/\mathrm{kr}$ высвобождающего ион щелочного металла материала, приблизительно $0{,}065$ г ${\rm Mg}^{2+}/{\rm kr}$ высушенного приблизительно 0.07 г $Mg^{2+}/\kappa\Gamma$ гидротермически модифицированного материала, высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 0,075 г Mg²⁺/кг высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 0,08 г $Mg^{2+}/\kappa \Gamma$ высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 0.085 г ${\rm Mg}^{2+}/{\rm Kr}$ высушенного гидротермически модифицированного приблизительно 0,09 г ${
m Mg^{2+}/\kappa r}$ высушенного гидротермически приблизительно 0.095 г $Mg^{2+}/кг$ высушенного модифицированного материала, гидротермически модифицированного материала, приблизительно 0,1 г $Mg^{2+}/\kappa \Gamma$ высушенного гидротермически модифицированного материала, включая все значения и диапазоны между ними.

[00215] На основе вышесказанного и без ограничения какой-либо теорией считается, что минералогический состав гидротермически модифицированного или высушенного гидротермически модифицированного материала подходит тропическим почвам. В различных вариантах осуществления измененный К-полевой шпат, как описано в настоящем документе, является потенциальным резервуаром питательных веществ и вносит положительный вклад в механику почвы. Считается, что гидрогранат эффективно стабилизирует Al, тогда как гидрат силиката α-дикальция, 11 Å тоберморит и аморфный гидрат силиката кальция являются источником К, Si, Ca и щелочности. При более высокой щелочности может быть доступно замещение обработки известью. Тоберморит может выступать в качестве ионообменника, особенно если возникают изоморфные включения, такие как подтвержденные в данном испытании (таблица 1; ESI-EPMA). Кроме того, замещенные Al тобермориты могут показывать более высокую селективность к Cs и, вероятно, к другим тяжелым металлам, что может быть особенно полезным для рекультивации загрязненных почв. Заряд таких минеральных фаз рассматривают как дополнительную пользу для почв. При низком рН коллоиды почв положительно заряжены, удерживая анионы, такие как нитраты и фосфаты, тогда как при более высоком рН

отрицательные заряды удерживают катионы. Основная масса минеральных фаз высушенного гидротермически модифицированного материала, как ожидается, имеет отрицательный поверхностный заряд, за исключением случая с очень низким рН. Сам полевой шпат имеет отрицательный поверхностный заряд свыше рН \sim 2. Хотя на такое значение влияет ионная сила почвенного раствора, фракция измененного полевого шпата отдельно может способствовать ограничению потерь доступного для немедленного высвобождения K^+ , внося вклад также в активную секвестрацию $A1^{3+}$ и $Fe^{2+/3+}$.

[00216] В некоторых вариантах осуществления высушенный гидротермически модифицированный материал, описанный в настоящем документе, имеет способность высвобождать первую порцию элемента(ов) (например, К, Са, Мg, Na, Al и/или Si) относительно быстро (например, легко растворяется в воде и растворяется в течение минут или часов при контакте с водой), тогда как одна или более дополнительных порций высвобождаются в относительно замедленном и/или непрерывном режиме в течение длительного периода времени (например, находится в менее растворимой форме и высвобождается медленнее в течение периода в дни, недели или месяцы). Таким образом, в некоторых вариантах осуществления высушенные гидротермически модифицированные материалы, раскрытые в настоящем документе, имеют желаемое свойство, заключающееся в наличии как относительно быстро высвобождающегося K, так и относительно медленно высвобождающегося K, как указано выше.

[00217] В некоторых вариантах осуществления высушенные гидротермически модифицированные материалы, имеющие главным образом относительно медленно высвобождающийся К, можно получать путем промывки высушенного материала при помощи продутой инертным газом воды. Считается, что такая обработка удаляет растворимый К, оставляя калий, допускающий высвобождение в замедленном и непрерывном режиме. В некоторых вариантах осуществления промытые материалы высвобождают от приблизительно 1% до приблизительно 20% калия, доступного в непромытом материале. В некоторых вариантах осуществления промытые материалы высвобождают приблизительно 1%, приблизительно 2%, приблизительно приблизительно 4%, приблизительно 5%, приблизительно 6%, приблизительно 7%, приблизительно 8%, приблизительно 9%, приблизительно 10%, приблизительно 11%, приблизительно 12%, приблизительно 13%, приблизительно 14%, приблизительно 15%, приблизительно 16%, приблизительно 17%, приблизительно 18%, приблизительно 19%, приблизительно 20% калия, доступного в непромытом материале, включая все значения и диапазоны между ними.

[00218] В некоторых вариантах осуществления считается, что высушенный

гидротермически модифицированный материал имеет мгновенно растворяющийся углеродсодержащий или гидроксидный компонент (например, гидроксид калия), который может, например, обеспечивать сельскохозяйственным культурам непосредственный источник K, не содержащий хлор. Однако считается, что в некоторых вариантах осуществления относительно небольшая с относительно длительным высвобождением порция K, высвобождающаяся из высушенного гидротермически модифицированного материала, перераспределяется между несколькими фазами, и, таким образом, вероятнее всего доступна с более медленной скоростью.

[00219] В различных вариантах осуществления высушенный гидротермически модифицированный материал представляет собой удобрение. В некоторых вариантах осуществления удобрение представляет собой Са²⁺-удобрение. В некоторых вариантах осуществления удобрение представляет собой Nа⁺-удобрение. В некоторых вариантах осуществления удобрение представляет собой Nа²⁺-удобрение. В некоторых вариантах осуществления удобрение представляет собой Mg²⁺-удобрение. В некоторых вариантах осуществления удобрение представляет собой кремниевое удобрение. В некоторых вариантах осуществления удобрение представляет собой удобрение с несколькими питательными веществами (например, путем высвобождения одной или более частиц, указанных в этом параграфе).

[00220] Также было показано в различных вариантах осуществления настоящего раскрытия, что катионный элемент, доступный для высвобождения, может быть заменен на одной или более стадиях, например, при сушке на стадии (d) или на стадии (c). Эти ионообменные характеристики могут быть пригодны при адаптации высвобождающего ионы металлов материала к конкретному применению, включая, помимо прочего, рекультивацию почв (Cs⁺ или Cd²⁺) и удобрения с медленным высвобождением N (NH₄⁺). В некоторых вариантах осуществления высушенные гидротермически модифицированные материалы, которые являются удобрениями с медленным высвобождением, могут отвечать на сигналы растений (например, выделение экссудатов), что приводит к высвобождению конкретных питательных веществ посредством минерального обмена. В различных вариантах осуществления полезное и неожиданное умеренное высвобождение ионов металлов происходит отчасти из-за вышеуказанных ионообменных свойств высушенного гидротермически модифицированного материала.

[00221] Регулируемая природа способа, описанного в настоящем документе, обеспечивает образование любого числа отдельных композиций с различными диапазонами минералогических фаз, описанных в раскрытии, посредством модификации условий реакции, обработки и сушки.

[00222] В различных вариантах осуществления гидротермически модифицированные или высушенные гидротермически модифицированные материалы содержат: измененный алюмосиликат калия (например, алюмосиликат калия, в котором по меньшей мере приблизительно 5%, приблизительно 10%, приблизительно 15%, приблизительно 20%, приблизительно 25% или приблизительно 30% калия, изначально присутствующего в решетке алюмосиликата сырьевого материала, замещается на другой катион, такой как Ca²⁺); алюмосиликат кальция и гидрат силиката кальция; причем количество доступного калия в гидротермически модифицированном или высушенном гидротермически модифицированном материале меньшей составляет ПО мере приблизительно 10 масс. % всего содержания калия в материале, причем доступный калий представляет количество калия, растворившееся, когда материал подвергают условиям выщелачивания, включающим перемешивание 1 масс. части порошкообразного материала в 10 масс. частях HNO₃ с исходным рН 5 в течение 24 часов. В некоторых вариантах осуществления количество доступного калия составляет по меньшей мере приблизительно 1 масс. %, по меньшей мере приблизительно 2 масс. %, по меньшей мере приблизительно 3 масс. %, по меньшей мере приблизительно 4 масс. %, по меньшей мере приблизительно 5 масс. %, по меньшей мере приблизительно 6 масс. %, по меньшей мере приблизительно 7 масс. %, по меньшей мере приблизительно 8 масс. %, по меньшей мере приблизительно 9 масс. %, по меньшей мере приблизительно 10 масс. %, по меньшей мере приблизительно 11 масс. %, по меньшей мере приблизительно 12 масс. %, по меньшей мере приблизительно 13 масс. %, по меньшей мере приблизительно 14 масс. %, по меньшей мере приблизительно 15 масс. %, по меньшей мере приблизительно 16 масс. %, по меньшей мере приблизительно 17 масс. %, по меньшей мере приблизительно 18 масс. %, по меньшей мере приблизительно 19 масс. % или по меньшей мере приблизительно 20 масс. % всего содержания калия в материале. В некоторых вариантах осуществления гидротермически модифицированный или высушенный гидротермически модифицированный материал содержит ультракалиевый сиенит, в котором по меньшей мере приблизительно 1-10 масс. % калия в решетке замещено на кальций. В некоторых вариантах осуществления гидротермически модифицированный или высушенный гидротермически модифицированный материал содержит ультракалиевый сиенит по меньшей мере с приблизительно 1%, приблизительно 2%, приблизительно 3%, приблизительно 4%, приблизительно 5%, приблизительно 6%, приблизительно 7%, приблизительно 8%, приблизительно 9% или приблизительно 10%, включая все диапазоны и значения между ними.

[00223] В некоторых вариантах осуществления обеспечены высушенные гидротермически модифицированные материалы, которые содержат приблизительно 45-65

масс. % измененной фазы калиевого полевого шпата, приблизительно 1-10 масс. % фазы тоберморита, приблизительно 1-10 масс. % фазы гидрограната, приблизительно 1-10 масс. % фазы гидрата силиката дикальция и приблизительно 20-40 масс. % аморфной фазы. В некоторых вариантах осуществления высушенный гидротермически модифицированный материал содержит приблизительно 45 масс. % фазы К-полевого шпата, приблизительно 46 масс. %, приблизительно 47 масс. %, приблизительно 48 масс. %, приблизительно 49 масс. %, приблизительно 50 масс. %, приблизительно 51 масс. %, приблизительно 52 масс. %, приблизительно 53 масс. %, приблизительно 54 масс. %, приблизительно 55 масс. %, приблизительно 56 масс. %, приблизительно 57 масс. %, приблизительно 58 масс. %, приблизительно 59 масс. %, приблизительно 60 масс. %, приблизительно 61 масс. %, приблизительно 62 масс. %, приблизительно 63 масс. %, приблизительно 64 масс. %, приблизительно 65 масс. %, включая все диапазоны и значения между ними. В других вариантах осуществления высушенный гидротермически модифицированный материал содержит приблизительно 1 масс. % фазы тоберморита, приблизительно 2 масс. %, приблизительно 3 масс. %, приблизительно 4 масс. %, приблизительно 5 масс. %, приблизительно 6 масс. %, приблизительно 7 масс. %, приблизительно 8 масс. %, приблизительно 9 масс. %, приблизительно 10 масс. %, включая все диапазоны и значения между ними. В некоторых вариантах осуществления высушенный гидротермически модифицированный материал содержит приблизительно 1 масс. % фазы гидрограната, приблизительно 2 масс. %, приблизительно 3 масс. %, приблизительно 4 масс. %, приблизительно 5 масс. %, приблизительно 6 масс. %, приблизительно 7 масс. %, приблизительно 8 масс. %, приблизительно 9 масс. %, приблизительно 10 масс. %, включая все диапазоны и значения между ними. В некоторых вариантах осуществления высушенный гидротермически модифицированный материал содержит приблизительно 1 масс. % фазы гидрата силиката дикальция, приблизительно 2 масс. %, приблизительно 3 масс. %, приблизительно 4 масс. %, приблизительно 5 масс. %, приблизительно 6 масс. %, приблизительно 7 масс. %, приблизительно 8 масс. %, приблизительно 9 масс. %, приблизительно 10 масс. %, включая все диапазоны и значения между ними. В некоторых других вариантах осуществления высушенный гидротермически модифицированный материал содержит приблизительно 20 масс. % аморфной фазы, приблизительно 22 масс. %, приблизительно 24 масс. %, приблизительно 26 масс. %, приблизительно 28 масс. %, приблизительно 30 масс. %, приблизительно 32 масс. %, приблизительно 34 масс. %, приблизительно 36 масс. %, приблизительно 38 масс. %, приблизительно 40 масс. %, включая все диапазоны и значения между ними.

[00224] В некоторых вариантах осуществления гидротермически

модифицированные или высушенные гидротермически модифицированные материалы, раскрытые в настоящем документе, дополнительно содержат один или более карбонатов, например, K₂CO₃, Na₂CO₃, MgCO₃, CaCO₃ и их комбинации. В некоторых вариантах осуществления гидротермически модифицированные или высушенные гидротермически модифицированные материалы дополнительно содержат карбонаты калия, карбонаты кальция, карбонаты натрия и любые их комбинации. В некоторых вариантах осуществления гидротермически модифицированные или высушенные гидротермически модифицированные материалы дополнительно содержат карбонаты калия, карбонаты кальция и их комбинации. В некоторых вариантах осуществления комбинации карбонатов кальция и карбонатов кальция включают бючилиит и/или фейрчайлдит.

[00225] В некоторых вариантах осуществления обеспечены гидротермически модифицированные или высушенные гидротермически модифицированные материалы, где один или более следующих элементов растворяются, когда материалы подвергают указанным условиям выщелачивания: по меньшей мере приблизительно 1000 частей на миллион Si; по меньшей мере приблизительно 200 частей на миллион Al; по меньшей мере приблизительно 200 частей на миллион Са, приблизительно 5 частей на миллион Na и по меньшей мере приблизительно 5 частей на миллион Mg. В некоторых вариантах осуществления по меньшей мере приблизительно 50 частей на миллион Si, по меньшей мере приблизительно 100 частей на миллион Si, по меньшей мере приблизительно 150 частей на миллион Si, по меньшей мере приблизительно 200 частей на миллион Si, по меньшей мере приблизительно 250 частей на миллион Si, по меньшей мере приблизительно 300 частей на миллион Si, по меньшей мере приблизительно 350 частей на миллион Si, по меньшей мере приблизительно 400 частей на миллион Si, по меньшей мере приблизительно 450 частей на миллион Si, по меньшей мере приблизительно 500 частей на миллион Si, по меньшей мере приблизительно 550 частей на миллион Si, по меньшей мере приблизительно 600 частей на миллион Si, по меньшей мере приблизительно 650 частей на миллион Si, по меньшей мере приблизительно 700 частей на миллион Si, по меньшей мере приблизительно 750 частей на миллион Si, по меньшей мере приблизительно 800 частей на миллион Si, по меньшей мере приблизительно 850 частей на миллион Si, по меньшей мере приблизительно 900 частей на миллион Si, по меньшей мере приблизительно 950 частей на миллион Si, по меньшей мере приблизительно 1000 частей на миллион Si, по меньшей мере приблизительно 1050 частей на миллион Si, по меньшей мере приблизительно 1100 частей на миллион Si, по меньшей мере приблизительно 1150 частей на миллион Si, по меньшей мере приблизительно 1200 частей на миллион Si, по меньшей мере приблизительно 1250 частей на миллион Si, по меньшей мере приблизительно 1300 частей на миллион Si, по

меньшей мере приблизительно 1350 частей на миллион Si, по меньшей мере приблизительно 1400 частей на миллион Si, по меньшей мере приблизительно 1450 частей на миллион Si, по меньшей мере приблизительно 1500 частей на миллион Si, по меньшей мере приблизительно 1550 частей на миллион Si, включая все значения между ними, растворяются, когда материалы подвергают указанным условиям. В различных вариантах осуществления по меньшей мере приблизительно 10 частей на миллион Al, по меньшей мере приблизительно 20 частей на миллион А1, по меньшей мере приблизительно 30 частей на миллион Al, по меньшей мере приблизительно 40 частей на миллион Al, по меньшей мере приблизительно 50 частей на миллион Al, по меньшей мере приблизительно 60 частей на миллион Al, по меньшей мере приблизительно 70 частей на миллион Al, по меньшей мере приблизительно 80 частей на миллион Al, по меньшей мере приблизительно 90 частей на миллион Al, по меньшей мере приблизительно 100 частей на миллион Al, по меньшей мере приблизительно 110 частей на миллион Al, по меньшей мере приблизительно 120 частей на миллион Al, по меньшей мере приблизительно 130 частей на миллион Al, по меньшей мере приблизительно 140 частей на миллион А1, по меньшей мере приблизительно 150 частей на миллион Al, по меньшей мере приблизительно 160 частей на миллион Al, по меньшей мере приблизительно 170 частей на миллион А1, по меньшей мере приблизительно 180 частей на миллион Al, по меньшей мере приблизительно 190 частей на миллион Al, по меньшей мере приблизительно 200 частей на миллион Al, по меньшей мере приблизительно 210 частей на миллион Al, по меньшей мере приблизительно 220 частей на миллион Al, по меньшей мере приблизительно 230 частей на миллион Al, по меньшей мере приблизительно 240 частей на миллион Al, по меньшей мере приблизительно 250 частей на миллион Al, по меньшей мере приблизительно 260 частей на миллион Al, по меньшей мере приблизительно 270 частей на миллион Al, по меньшей мере приблизительно 280 частей на миллион Al, по меньшей мере приблизительно 290 частей на миллион Al или по меньшей мере приблизительно 300 частей на миллион Al, включая все значения между ними, растворяются, когда материалы композиции подвергают указанным условиям. В некоторых вариантах осуществления по меньшей мере приблизительно 10 частей на миллион Са, по меньшей мере приблизительно 20 частей на миллион Са, по меньшей мере приблизительно 30 частей на миллион Са, по меньшей мере приблизительно 40 частей на миллион Са, по меньшей мере приблизительно 50 частей на миллион Са, по меньшей мере приблизительно 60 частей на миллион Са, по меньшей мере приблизительно 70 частей на миллион Са, по меньшей мере приблизительно 80 частей на миллион Са, по меньшей мере приблизительно 90 частей на миллион Са, по меньшей мере приблизительно 100 частей на миллион Са, по меньшей мере приблизительно 110 частей на миллион Са, по меньшей мере

приблизительно 120 частей на миллион Са, по меньшей мере приблизительно 130 частей на миллион Са, по меньшей мере приблизительно 140 частей на миллион Са, по меньшей мере приблизительно 150 частей на миллион Са, по меньшей мере приблизительно 160 частей на миллион Са, по меньшей мере приблизительно 170 частей на миллион Са, по меньшей мере приблизительно 180 частей на миллион Са, по меньшей мере приблизительно 190 частей на миллион Са, по меньшей мере приблизительно 200 частей на миллион Са, по меньшей мере приблизительно 210 частей на миллион Са, по меньшей мере приблизительно 220 частей на миллион Са, по меньшей мере приблизительно 230 частей на миллион Са, по меньшей мере приблизительно 240 частей на миллион Са, по меньшей мере приблизительно 250 частей на миллион Са, по меньшей мере приблизительно 260 частей на миллион Са, по меньшей мере приблизительно 270 частей на миллион Са, по меньшей мере приблизительно 280 частей на миллион Са, по меньшей мере приблизительно 290 частей на миллион Са, по меньшей мере приблизительно 300 частей на миллион Са, по меньшей мере приблизительно 310 частей на миллион Са, по меньшей мере приблизительно 320 частей на миллион Са, по меньшей мере приблизительно 330 частей на миллион Са, по меньшей мере приблизительно 340 частей на миллион Са, по меньшей мере приблизительно 350 частей на миллион Са, по меньшей мере приблизительно 360 частей на миллион Са, по меньшей мере приблизительно 370 частей на миллион Са, по меньшей мере приблизительно 380 частей на миллион Са, по меньшей мере приблизительно 390 частей на миллион Са или по меньшей мере приблизительно 400 частей на миллион Са, включая все значения между ними, растворяются, когда материалы подвергают указанным условиям. В некоторых вариантах осуществления по меньшей мере приблизительно 0,25 частей на миллион Mg, по меньшей мере приблизительно 0,5 частей на миллион Mg, по меньшей мере приблизительно 0,75 частей на миллион Mg, по меньшей мере приблизительно 1 частей на миллион Mg, по меньшей мере приблизительно 1,25 частей на миллион Mg, по меньшей мере приблизительно 1,5 частей на миллион Mg, по меньшей мере приблизительно 1,75 частей на миллион Mg, по меньшей мере приблизительно 2 частей на миллион Mg, по меньшей мере приблизительно 2,25 частей на миллион Mg, по меньшей мере приблизительно 2,50 частей на миллион Mg, по меньшей мере приблизительно 2,75 частей на миллион Mg, по меньшей мере приблизительно 3 частей на миллион Mg, по меньшей мере приблизительно 3,25 частей на миллион Mg, по меньшей мере приблизительно 3,5 частей на миллион Mg, по меньшей мере приблизительно 3,75 частей на миллион Mg, по меньшей мере приблизительно 4 частей на миллион Mg, по меньшей мере приблизительно 4,25 частей на миллион Mg, по меньшей мере приблизительно 4,50 частей на миллион Mg, по меньшей мере приблизительно 4,75 частей на миллион Mg, по меньшей мере приблизительно 5 частей на миллион Mg, по меньшей мере приблизительно 5,25 частей на миллион Мд, по меньшей мере приблизительно 5,50 частей на миллион Mg, по меньшей мере приблизительно 5,75 частей на миллион Mg, по меньшей мере приблизительно 6 частей на миллион Mg, по меньшей мере приблизительно 6,75 частей на миллион Mg, по меньшей мере приблизительно 7 частей на миллион Mg, по меньшей мере приблизительно 7,25 частей на миллион Mg, по меньшей мере приблизительно 7,5 частей на миллион Mg, по меньшей мере приблизительно 7,75 частей на миллион Мg или по меньшей мере приблизительно 8 частей на миллион Мg, включая все значения между ними, растворяются, когда материалы подвергают указанным условиям. В некоторых других вариантах осуществления по меньшей мере приблизительно 0,25 частей на миллион Na, по меньшей мере приблизительно 0,5 частей на миллион Na, по меньшей мере приблизительно 0,75 частей на миллион Na, по меньшей мере приблизительно 1 частей на миллион Na, по меньшей мере приблизительно 1,25 частей на миллион Na, по меньшей мере приблизительно 1,5 частей на миллион Na, по меньшей мере приблизительно 1,75 частей на миллион Na, по меньшей мере приблизительно 2 частей на миллион Na, по меньшей мере приблизительно 2,25 частей на миллион Na, по меньшей мере приблизительно 2,50 частей на миллион Na, по меньшей мере приблизительно 2,75 частей на миллион Na, по меньшей мере приблизительно 3 частей на миллион Na, по меньшей мере приблизительно 3,25 частей на миллион Na, по меньшей мере приблизительно 3,5 частей на миллион Na, по меньшей мере приблизительно 3,75 частей на миллион Na, по меньшей мере приблизительно 4 частей на миллион Na, по меньшей мере приблизительно 4,25 частей на миллион Na, по меньшей мере приблизительно 4,50 частей на миллион Na, по меньшей мере приблизительно 4,75 частей на миллион Na, по меньшей мере приблизительно 5 частей на миллион Na, по меньшей мере приблизительно 5,25 частей на миллион Na, по меньшей мере приблизительно 5,50 частей на миллион Na, по меньшей мере приблизительно 5,75 частей на миллион Na, по меньшей мере приблизительно 6 частей на миллион Na, по меньшей мере приблизительно 6,75 частей на миллион Na, по меньшей мере приблизительно 7 частей на миллион Na, по меньшей мере приблизительно 7,25 частей на миллион Na, по меньшей мере приблизительно 7,5 частей на миллион Na, по меньшей мере приблизительно 7,75 частей на миллион Na или по меньшей мере приблизительно 8 частей на миллион Na, включая все значения между ними, растворяются, когда материалы подвергают указанным условиям.

[00226] В различных вариантах осуществления гидротермически модифицированные или высушенные гидротермически модифицированные материалы могут быть полезны в качестве (тропических) удобрений по причинам, которые включают, помимо прочего: і) непрерывное высвобождение калия для удовлетворения потребностей

сельскохозяйственных культур на различных стадиях роста, и предотвращение как внезапного насыщения почвы, так и избыточного выщелачивания; іі) сильное последействие (например, путем обеспечения запаса доступного калия), что улучшает питание растений в течение множества агрономических циклов; ііі) способность забуферивать рН почвы на оптимальных уровнях для заданной сельскохозяйственной культуры и микробиомы; іv) синергическая доставка питательных микроэлементов (например, магния); vi) поддержание и улучшение механической прочности и пористости почвы; vii) улучшенная емкость катионного обмена (СЕС); viii) низкий коэффициент засоления; ix) повышение влагоудерживающей способности (WHC) и связывания углерода; x) относительно низкая стоимость; xi) минимальные препятствия для внедрения фермерами и/или xii) экологичный способ производства, реализуемый на промышленном уровне и с местными ресурсами.

[00227] осуществления различных вариантах гидротермически модифицированные или высушенные гидротермически модифицированные материалы могут иметь значение при улучшении пористости почвы. В оксидной почве существуют как макропоры (>75 мкм; не могут удерживать воду, которая теряется из-за силы тяжести), так и микропоры (5-30 мкм; удерживают воду слишком сильно из-за капиллярных сил), но нет промежуточных мезопор (30-75 мкм), которые являются такими, которые способны удерживать воду для длительного высвобождения. Таким образом, водоудерживающая способность слишком мала. В некоторых вариантах осуществления объем, занимаемый минеральными частицами, находится в подходящем диапазоне для увеличения количества мезопор и снижения скоростей просачивания (например, фиг. 18). Это будет также снижать (например, предотвращать) диспергирование коллоидов почвы и других удобрений. В некоторых вариантах осуществления было показано, что отвержденные пасты мелкодисперсного гидрограната и гидратов силиката кальция, таких как составляющие высушенный гидротермически модифицированный материал, имеют хороший предел прочности на изгиб 20 мПа. Эта характеристика будет снижать эрозию и вызывать прочность почвы, не приводя к слишком большим микроагрегатам (>1 мм), что будет давать нежелательные скорости просачивания. Маловероятно, что любая соль калия (КСІ или K_2SO_4), как можно предположить, предложит аналогичное улучшение механики почвы.

[00228] Хотя характеристики высушенного гидротермически модифицированного материала могут сделать его высококачественным удобрением для тропических почв, способность регулировать свойства путем модификации различных параметров обработки облегчает получение новых материалов для использования дополнительно или альтернативно при рекультивации почв, в области применения для растворимого стекла,

геополимерных применениях, цементных применениях и применениях коллоидного диоксида кремния. Без ограничения какой-либо конкретной теорией пригодность этих новых материалов может быть лучше понята при помощи любого числа отдельных минералогических композиций, возможно получаемых посредством путей реакции фиг. 38. В некоторых вариантах осуществления параметры обработки можно регулировать согласно путям, показанным альтернативными способами, указанными на фиг. 33G и 33H. Например, из способа, охваченного фиг. 33H, разнообразие дифференцированных продуктов можно получать путем пропускания щелочного раствора через неподвижный минеральный слой (например, К-полевой шпат) и дополнительной обработки полученных продуктов растворения в отдельных потоках различного состава.

[00229] Анализ высушенного гидротермически модифицированного материала, который следует ниже, обеспечивает новое понимание способа, описанного в настоящем документе, заполняя пробелы в знаниях науки о материалах, технологии производства и их применения в сельском хозяйстве. В общем, общее обсуждение построено согласно всеохватывающей цели разработки экологичного химического способа, масштабируемого до объемов промышленного производства, который может на самом деле приносить пользу для обедненных по питательным веществам и малопродуктивных почв. Неожиданно признали, что состав (т.е. минералогический состав) и свойства выщелачивания высушенного гидротермически модифицированного материала, раскрытого в настоящем документе, можно регулировать посредством изменений условий обработки. Следующие примеры предлагают подтверждение для этой идеи, в то же время подчеркивая, что гидротермически модифицированные высушенные гидротермически или модифицированные материалы, раскрытые настоящем документе, В онжом приспосабливать для ряда важных применений.

Примеры

[00230] Блок-схема общего пути обработки, используемого для получения высушенных гидротермически модифицированных материалов, представлена на фиг. 3. В примерах ниже, за исключением мест, где отмечено, высушенные гидротермически модифицированные материалы обрабатывали при 200°С и сушили при специальных условиях при 90°С.

[00231] В общую блок-схему способа включены дополнительный блок «последующая обработка» после блока гидротермической обработки (нагревания в присутствии воды), но перед или одновременно с сушкой, и три дополнительных компонента, которые включают 1) растворимые щелочные растворы; 2) добавки или

солевые растворы и 3) реакционноспособные газы. Эти модификации влияют на 1) ионообменную способность; 2) чувствительность к декальцинации и 3) зависимое от рН выщелачивание и растворение конечного продукта. Параметры способа, такие как относительное количество СаО в сырьевой смеси и площадь поверхности сырьевого материала, влияют на эти свойства (например, как показано для высвобождения элементов) модифицированного высушенного гидротермически материала. Модификации способы, универсальность высушенного представляют которые повышают гидротермически модифицированного материала (фиг. 4А-С). Например, стадию снижения размера частиц (например, «измельчение») можно проводить при влажных или сухих условиях. На стадиях гидротермической обработки или сушки раствор щелочноземельного иона (например, Са²⁺) можно добавлять постепенно (например, для изменения отношения Ca²⁺/Si при гидротермической обработке), или можно добавлять растворы солей или других питательных веществ.

Пример 1: Синтез и определение характеристик высушенного гидротермически модифицированного материала (HT-1)

[00232] Ультракалиевый сиенит, используемый в настоящем документе, получали из батолита Триунфо, расположенного в штате Пернамбуку, Бразилия. Содержание К-полевого шпата составляло 94,5 масс. %. Содержание SiO₂, Al₂O₃ и K₂O составляло 62,4 масс. %, 17,0 масс. % и 14,3 масс. %, соответственно. Образцы почв размером с ладонь дробили в щековой дробилке и просеивали с получением частиц с размером <2 мм. СаО (химически чистый, Alfa Aesar) использовали в том виде, в каком получали. Из-за хранения на момент проведения экспериментов он гидратировал в Ca(OH)₂. Скан XRPD показал, что фактический состав на момент проведения экспериментов был следующим: CaO: 5,5 масс. %; Ca(OH)₂: 93,7 масс. %; CaCO₃: 0,8 масс. %. Согласно изготовителю уровень примесей в полученном материале был следующим: 0,005% Cl макс.; 0,05% NO₃ макс.; 0,1% Fe макс.; 0,1% SO₄ макс.; нерастворимый материал: 1,5% макс. и представлял уксусную кислоту и гидроксид аммония.

Совместное измельчение в сухом виде

[00233] Сырьевую смесь для гидротермической обработки получали путем совместного измельчения в сухих условиях 21,28 г ультракалиевого сиенита (<2 мм) и 3,72 г Са(ОН)₂, т.е. гидратированной формы закупленного СаО. Номинальное мольное отношение Са/Si составляло 0,23 на основе предположения, что 100% Са(ОН)₂ и 0 масс. % Са находится в ультракалиевом сиените. Измельчение проводили в 50 мл керамической емкости для размола, предварительно заполненной Ar (Airgas, степень предварительной очистки 4,8). В емкость загружали шарики из нержавеющей стали и вакуумировали.

Шаровая мельница (высокоэнергетическая вибрационная шаровая мельница VQ-N, Across International) работала в течение 1 мин. Измельченный порошок (сырьевую смесь) затем переносили в пластиковый контейнер и временно хранили в атмосфере Ar. Обработка происходила в течение 20 мин после операций измельчения.

[00234] Воду (Ricca Chemical Company[®], реагент высокого качества для лабораторного использования) кипятили и охлаждали до комнатной температуры в потоке барботирующего Ar. Исходное количество хранили в атмосфере Ar. Загрузка гидротермической емкости не может полностью избежать контакта как сырьевой смеси, так и воды с воздухом.

Гидротермическая обработка и выделение

[00235] Схема гидротермического реактора, используемого в этом испытании (Parker, EZE-Seal®, 300 мл), дана на фиг. 4D. В реактор загружали 25 г сырьевой смеси и 100 мл воды. Реактор герметизировали и вращение мешалки устанавливали на 400 об/мин. Заданная величина температуры 200°C достигалась за ~40 мин и выдерживалась в течение 5 ч. Внутреннее давление реактора составляло ~14 атм. (таблица 1). Общий профиль температуры для гидротермического процесса дан на фиг. 29. Затем реактор охлаждали при помощи рециркулирующей воду системы, пока внутренняя T не достигала $\sim 60^{\circ}$ C (~ 15 мин). Реактор быстро открывали и суспензию (т.е. смесь гидротермически модифицированного материала, суспендированного в надосадочной жидкости) переносили количественно в стеклянный химический стакан ($SA \sim 44$ см $^{-2}$). Твердый компонент осаждался на дно химического стакана, а избыточный раствор (надосадочная жидкость) выделялся сверху него. Надосадочнуюя жидкость, обогащенную выщелачиваемым калием (фиг. 28), сушили сверху твердой фазы в течение ночи (18 ч) в лабораторной печи, установленной на 90±5°C. Высушенный гидротермически модифицированный материал перемалывали однородно в агатовой ступке с получением порошка, который маркировали как НТ-1 (фиг. 17). Массу высушенного гидротермически модифицированного материала не измеряли. Однако эксперименты на потери при прокаливании (LOI) при 1000°C в течение 1 ч (повторяли трижды) показали потерю 4,4±0,5 масс. %, вероятнее всего из-за воды и/или содержания углеродсодержащих веществ. Следовательно, пересчитанная масса высушенного гидротермически модифицированного материала составляла 26,1 г. Длительное хранение материала происходило в атмосфере Ar.

Таблица 1. Изменение температуры (T) и давления (P) при гидротермической обработке сырьевой смеси

<i>t</i> (часы)	T (°C)	<i>P</i> (атм.)
0,0	200	14,0
0,1	200	14,0
0,3	199	13,8
1,0	200	13,9
1,2	200	14,0
1,7	200	14,0
3,0	200	13,8
4,0	200	14,0
5,0	200	14,0

Определение минералогического состава НТ-1

Рентгеновская порошковая дифрактометрия (XRPD)

[00236] На фиг. 4Е описан минералогический состав сырьевой смеси (а) и высушенного гидротермически модифицированного материала (b). Минералогический состав высушенного гидротермически модифицированного материала на фиг. 4Е определяли рентгеновской порошковой дифракцией (XRPD). Образец микронизировали, загружали в чашу и помещали в дифрактометр (Panalytical X'Pert MPD), который использовали как источник рентгеновских лучей с излучением СиКα при 45 кВ и 40 мА. Сканы получали в диапазоне 2θ 6-90°, с размером шага 0,0131° и временем счета 250 с·шаг 1. Как только устанавливали, минеральные фазы определяли количественно посредством уточнения структуры методом Ритвельда. Несколько небольших пиков (1% всех дифрактограмм) нельзя было точно определить, и их игнорировали. Дополнительные 1,1 масс. % относили на счет панунцита, но эта фаза не подтверждалась независимо. Аморфное содержимое определяли количественно путем добавления и тщательного смешивания с образцом эквивалентной массовой фракции порошка Si (NIST SRM 640). Второй скан XRPD получали при таких же условиях, что и исходный скан. Проводили новое уточнение структуры методом Ритвельда, обеспечивая сравнение, скорректированное по разницам в рассеивающей способности, между интегральной интенсивностью пиков Si и интегральной интенсивностью известных кристаллических фаз, определенных в исходном анализе. Разница между этими значениями как часть целого, как предполагалось, происходит из-за аморфного содержимого образца. Окончательное количество каждого кристаллического компонента является результатом исходного уточнения структуры методом Ритвельда, нормализованного для принятия во внимание оцененного аморфного содержимого.

[00237] Дифрактограмма высушенного гидротермически модифицированного материала дана на фиг. 12. Анализ XRPD детектировал K-полевой шпат (KAlSi $_3$ O $_8$) и новые

минеральные фазы, образованные *in situ* при гидротермической обработке и/или сушке, а именно гидрогранат ($Ca_3Al_2(SiO_4)_{3-x}(OH)_{4x}$), гидрат силиката α -дикальция ($Ca_2SiO_3(OH)_2$), 11 Å тоберморит ($Ca_5Si_6O_{16}(OH)_2\cdot 4H_2O$) и аморфный материал(ы). Некоторые из таких минеральных фаз наблюдались ранее в исследованиях в литературе для гидротермических систем $CaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ (таблица 2).

Таблица 2. Обзор гидротермический реакционной способности систем CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O

Реагенты	мольные отношения		T	t	растворитель	S:L	переме- шивание	наблюдаемые фазы ^в	ссылка
	Al/(Si+Al)	Ca/(Si+Al)	°C	ч	-	массовое отношение ^А	-	-	-
Са(OH) ₂ SiO ₂ гель γ-Al ₂ O ₃ (аморфный)	0,67	1,00	150	6	вода+КОН	1:10	н/о	Са(ОН)₂ гидрогроссуляр СаСО₃	46
CaO SiO ₂ (аморфный) Al ₂ O ₃	0,15	0,83	150	0-190	вода+NаОН	1:10; 1:5	нет	С-S-Н 11 Å тоберморит	47
(аморфный) CaO угольная зола Al(OH) ₃ или Al ₂ O ₃ (золь)	0,57	0,86	100-180	15	вода	1:6	да	гидрогроссуляр 11 Å тоберморит СаСО ₃	48
CaO (мета)каолинит SiO ₂ (осажденный) Al ₂ O ₃	0,10-0,13	6,50-1,00	175	0,5-24	вода	2:1	нет	кварц Са(ОН) ₂ С-S-H; α-С ₂ SH 11 Å тоберморит СаСО ₃	38
К-полевой шпат	0,25	0,22	190-220	20	вода+NaOH вода+КОН вода+Са(ОН) ₂	1:6	нет	измененный К- полевой шпат гидрогроссуляр C-S-H; C-A-S-H; α- C ₂ SH тоберморит CaCO ₃ ; К ₂ CO ₃ ; К ₂ Ca(CO ₃) ₂	30
Са(ОН)2 ультракалиевый сиенит	0,24	0,17	200	5	вода	1:4	да	измененный К- полевой шпат гидрогроссуляр C-A-S-H; α-C ₂ SH 11 Å тоберморит неопределенные карбонаты	Данное иссле- дование

[00238] К-полевой шпат является основным минеральным компонентом используемого ультракалиевого сиенита, В сырьевой смеси. В высушенном гидротермически модифицированном материале остаточный К-полевой шпат, все еще детектируемый при помощи XRPD, составляет 66,5 масс. %, показывая превращение 17,4 масс. % исходного минерала. Здесь показано, что после гидротермической обработки оставшаяся часть К-полевого шпата подвергалась модификациям, т.е. является измененной. Гидрогранат составлял 6,5 масс. %, и на основе молекулярной формулы, вероятно, является единственным гидратом алюмосиликата кальция. Его определяли как плазолит (x=1,47) при уточнении структуры методом Ритвельда (фиг. 12), но вероятнее всего он был твердым раствором фаз с переменными уровнями замещения гидроксил-ионов $(0 \le x \le 3)$, как показано позднее при помощи анализа EPMA. Гидрат силиката α -дикальция и 11 Å тоберморит составляли 3,3 масс. % и 3,2 масс. %, соответственно, и на основе

молекулярной формулы являются фазами гидрата силиката кальция. Наконец, аморфный компонент, соответствующий 18,2 масс. %, также детектировали в высушенном гидротермически модифицированном материале. Дополнительно к таким основным компонентам 1,2 масс. % альбита и 1,1 масс. % панунцита также детектировали при помощи XRPD.

Определение структуры и химического состава НТ-1

[00239] Высушенный гидротермически модифицированный материал, помещенный в тонких срезах (27 мм×46 мм, толщиной 30 мкм, двухсторонняя алмазная полировка 0,5 мкм, боросиликатное стекло, акриловая смола; Spectrum Petrographics Inc.) наблюдали при помощи сканирующего электронного микроскопа (JEOL 6610 LV), работающего в режиме высокого вакуума (<10⁻³ Па). Ускоряющее напряжение составляло 10-20 кВ, размер пятна 45-60, а рабочее расстояние 9-10 мм. Перед наблюдением срезы покрывали углеродом (Quorum, EMS 150T ES). В долгосрочной перспективе тонкие срезы хранили под вакуумом.

[00240] Химический состав высушенного гидротермически модифицированного материала, помещенного в тонкий срез, определяли при помощи электронно-зондового микроанализатора (EPMA) (JEOL JXA-8200), используя ускоряющее напряжение 15 кВ, ток электронного луча 10 нА и диаметр луча 1 мкм. Минеральные фазы анализировали с временем счета 20-40 с. Из статистики счета 1σ стандартные отклонения значений концентрации составляли 0,3-1,0% для основных элементов и 1,0-5,0% для неосновных элементов. Изображения обратно рассеянных электронов (BSE) и рентгеновские элементные карты (4,5 см×2,7 см) получали при помощи напряжения 15 кВ, тока электронного луча 1 нА и разрешения 10 мкм. Использование таких установок, а также работа в шаблонно-растровом режиме с неподвижным лучом предотвращали потерю сигнала и расфокусирование рентгеновского луча. Из-за возможного повреждения монтажной эпоксидной смолы тонких срезов анализ ЕРМА проводили после получения изображений SEM. Тонкий срез вставляли в изготовленный на заказ держатель, что позволяло располагать любую частицу и анализировать ее при помощи множества техник.

[00241] Предварительные наблюдения при помощи SEM высушенного гидротермически модифицированного материала проводили на порошке, как он есть (фиг. 13). Затем его помещали в тонкий срез для подробного исследования элементов морфологической структуры (SEM) и химического анализа (EPMA). Результаты (фиг. 14, фиг. 15, таблица 3, ESI-EPMA) подтвердили данные XRPD, хотя высокая степень неоднородности подтверждалась.

Таблица 3. Средняя концентрация оксида и элементов (F и Cl) на минеральную фазу

	1	
в высушенном гидротермически	молифиципованно	ім матепия пе
b bbic, memow i napotepwin teekin	MOGRAPHICALINA	

K ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	CaO	MgO	P2O5	TiO ₂	MnO	FeO	SO ₃	F	Cl	Всего
13,4	17,1	59,8	0,5	0,3	0,0	0,0	0,1	0,0	0,4	0,0	0,0	0,1	92,8
14,6	18,4	64,3	0,6	0,1	0,0	0,0	0,1	0,0	0,4	0,0	0,0	0,0	98,5
15,0	18,3	64,1	0,6	0,1	0,0	0,0	0,1	0,0	0,5	0,0	0,0	0,0	98,6
0,6	13,4	17,2	0,0	27,4	0,3	0,0	0,0	0,0	0,6	0,1	0,2	0,6	66,1
1,1	1,0	12,8	0,2	20,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,7	40,5
1,2	2,9	16,4	0,2	17,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,3	0,0	0,0	0,7	41,2
6,7	9,9	30,2	0,3	6,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0	0,1	0,8	59,9
	13,4 14,6 15,0 0,6 1,1 1,2	13,4 17,1 14,6 18,4 15,0 18,3 0,6 13,4 1,1 1,0 1,2 2,9	13,4 17,1 59,8 14,6 18,4 64,3 15,0 18,3 64,1 0,6 13,4 17,2 1,1 1,0 12,8 1,2 2,9 16,4	13,4 17,1 59,8 0,5 14,6 18,4 64,3 0,6 15,0 18,3 64,1 0,6 0,6 13,4 17,2 0,0 1,1 1,0 12,8 0,2 1,2 2,9 16,4 0,2	13,4 17,1 59,8 0,5 0,3 14,6 18,4 64,3 0,6 0,1 15,0 18,3 64,1 0,6 0,1 0,6 13,4 17,2 0,0 27,4 1,1 1,0 12,8 0,2 20,0 1,2 2,9 16,4 0,2 17,1	13,4 17,1 59,8 0,5 0,3 0,0 14,6 18,4 64,3 0,6 0,1 0,0 15,0 18,3 64,1 0,6 0,1 0,0 0,6 13,4 17,2 0,0 27,4 0,3 1,1 1,0 12,8 0,2 20,0 0,1 1,2 2,9 16,4 0,2 17,1 0,1	13,4 17,1 59,8 0,5 0,3 0,0 0,0 14,6 18,4 64,3 0,6 0,1 0,0 0,0 15,0 18,3 64,1 0,6 0,1 0,0 0,0 0,6 13,4 17,2 0,0 27,4 0,3 0,0 1,1 1,0 12,8 0,2 20,0 0,1 0,0 1,2 2,9 16,4 0,2 17,1 0,1 0,0	13,4 17,1 59,8 0,5 0,3 0,0 0,0 0,1 14,6 18,4 64,3 0,6 0,1 0,0 0,0 0,1 15,0 18,3 64,1 0,6 0,1 0,0 0,0 0,1 0,6 13,4 17,2 0,0 27,4 0,3 0,0 0,0 1,1 1,0 12,8 0,2 20,0 0,1 0,0 0,0 1,2 2,9 16,4 0,2 17,1 0,1 0,0 0,0	13,4 17,1 59,8 0,5 0,3 0,0 0,0 0,1 0,0 14,6 18,4 64,3 0,6 0,1 0,0 0,0 0,1 0,0 15,0 18,3 64,1 0,6 0,1 0,0 0,0 0,1 0,0 0,6 13,4 17,2 0,0 27,4 0,3 0,0 0,0 0,0 1,1 1,0 12,8 0,2 20,0 0,1 0,0 0,0 0,0 1,2 2,9 16,4 0,2 17,1 0,1 0,0 0,0 0,0	13,4 17,1 59,8 0,5 0,3 0,0 0,0 0,1 0,0 0,4 14,6 18,4 64,3 0,6 0,1 0,0 0,0 0,1 0,0 0,4 15,0 18,3 64,1 0,6 0,1 0,0 0,0 0,1 0,0 0,5 0,6 13,4 17,2 0,0 27,4 0,3 0,0 0,0 0,0 0,6 1,1 1,0 12,8 0,2 20,0 0,1 0,0 0,0 0,0 0,1 1,2 2,9 16,4 0,2 17,1 0,1 0,0 0,0 0,0 0,3	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$

Все числа являются масс. %. Данные получали путем анализа EPMA с большим количеством наблюдений (ESI-EPMA). Остаток до 100 масс. %, вероятно, из-за содержания воды.

[00242] В тонком срезе кристаллы К-полевого шпата можно было ясно отличить (фиг. 14а-b, фиг. 15), и они показали явные изменения относительно порошковой породы. Такие изменения были подтверждены неоднородными формациями (фиг. 14a-d) и химическим анализом EPMA (фиг. 16, таблица 3, ESI-EPMA). Химический состав изменялся между классами размеров полевого шпата (d<50 мкм; 50 мкм<d<100 мкм; d>100 мкм), причем более мелкие кристаллы содержат больше Са и меньше K, Si и Al (таблица 3, ESI-EPMA). Отметим, что механоактивация твердой фазы может замещать Са как калием с поверхности, так и калием из решетки на стадии измельчения, и такая возможность не может быть полностью исключена, особенно для самых мелких зерен (фиг. 16; ESI-EPMA). Однако в высушенном гидротермически модифицированном материале отличительной характеристикой было то, что некоторые зерна К-полевого шпата среднего размера (50 мкм<d<100 мкм) были необычно обогащены Са (фиг. 16; ESI-EPMA), что было не так для кристаллов эквивалентного размера в сырьевой смеси. Это было доказательством включения атомов Са в решетку полевого шпата во время гидротермической обработки. Отметим, что такие выводы непосредственно не следуют из значений средней концентрации (таблица 3), подчеркивая высокую степень неоднородности состава. Кристаллы К-полевого шпата часто окружены гидротермическими фазами, такими как гидрогранат, гидрат силиката α-дикальция и 11 Å тоберморит (фиг. 14a-d). Раскалывание и растрескивание были дополнительными общими признаками К-полевого шпата, и было доказательство точечной коррозии (фиг. 14а-b).

[00243] Кристаллы гидрограната имеют в основном сферическую форму с диаметром ~1 мкм, хотя некоторые кристаллы имели диаметр ~5 мкм (фиг. 14g). Гидрогранат, как было обнаружено, или окружает К-полевой шпат, или рассеян по материалу. Реже он возникает в виде агрегатов большей массы до ~30 мкм и с коллоидным внешним видом (фиг. 14h; фиг. 16). Было сложно отличить 11 Å тоберморит от гидрата силиката α-дикальция только на основе морфологии и текстурных характеристик. Тоберморит встречался в двух основных формах: і) в виде множества отдельных

кристаллов, более развитых, длиной до 20 мкм и шириной 1 мкм (фиг. 14b) или іі) в виде агрегата в комкообразных образованиях и кластерах, причем каждый составляет кристалл снова <1 мкм (фиг. 14c-f). В обоих случаях тоберморит имеет волокнистую структуру, появляясь обычно в виде мелких иголок. Текстура гидрата силиката α-дикальция была подобной первому типу тоберморита, но была более развитой и хорошо сформированной. Кроме того, различие между двумя минералами состояло в том, что для тоберморита анализ в некоторых точках показал обогащение калием до 5,3 масс. %, а для гидрата силиката α-дикальция общее содержание оксида стремилось к уменьшению (ESI-EPMA).

[00244] Дополнительный морфологический признак высушенного гидротермически модифицированного материала был дан некоторыми большими структурами порядка 2 мм. Такие структуры называются кластерами (фиг. 14f). Они часто были круглыми, и обогащенными в большей степени замещенными Са и К гидратами алюмосиликатов, чем остальная часть высушенного гидротермически модифицированного материала. Иногда они имели наружные ободки, обогащенные гидратом силиката α-дикальция и тоберморитом. Вполне вероятно, что такие образования возникают из-за связывающей природы гидратов силиката кальция. Конечно, фазы C₂S часто наблюдаются как агломерированный фенокристалл в бетоне. Точное количественное определение плотности высушенного гидротермически модифицированного материала не проводили. Однако визуальные оценки кластеров (фиг. 14f) показали большую часть пустого пространства и предполагают низкую плотность для таких образований. Это может объяснить, по меньшей мере, частично, макроскопический внешний вид высушенного гидротермически модифицированного материала по сравнению с порошковыми породами (фиг. 17).

[00245] Анализ методом электронного микрозонда также выявил небольшие количества цеолитов, которые присутствуют в высушенном гидротермически модифицированном материале (фиг. 18). Образование, как обнаружили, возникает в любой момент гидротермической обработки, но только при температуре свыше 220°C.

[00246] Наконец, различные минеральные фазы будут вносить вклад в то, что детектируется как аморфное при помощи XRPD, например, і) сильно измененный К-полевой шпат, іі) кристаллические, но очень мелкие частицы, ііі) действительно аморфные соединения, например, плохо кристаллизованный нестехиометрический гидрат силиката кальция (C-S-H). Однако исследование образца при помощи EPMA показало, что аморфная фаза возникает в двух основных формах: і) как материал, полученный из сырьевого К-полевого шпата, из которого он сохраняет аналогичные массовые пропорции K, Al и Si, но который был так сильно изменен, что общее содержание оксидов намного ниже; такой материал имеет выраженное содержание Са, іі) как полностью ангедральные формы, без

доказательств кристалличности или стехиометрических отношений оксидов, связанных с известными силикатами, оксидами, хлоридами, карбонатами или сульфидами (ESI-EPMA). Подробное исследование тонких срезов открыло также наличие в высушенном гидротермически модифицированном материале углеродсодержащих фаз, которые не обнаруживаются при помощи XRPD (фиг. 19b) и которые не связаны с примесями в реагенте СаО. Это, вероятно, происходит из-за концентрации ниже предела обнаружения. Такие карбонаты были образом возникали дополнительно главным нестехиометрическими K-Ca-карбонатами (атомное отношение Ca/K от 7 до 28; ESI-EPMA) в кристаллических агрегатах диаметром 5-10 мкм (фиг. 19b). Кристаллы имели два основных вида, табличные формы или призмы. Карбонаты независимо подтверждались при помощи кислотно-основного титрования (фиг. 20), а также качественного теста на пятна карбоната (фиг. 21).

Характеристики частиц НТ-1

[00247] Распределение частиц по размерам (PSD) образцов порошка определяли при помощи лазерно-дифракционного анализатора размера частиц (Beckman Coulter Inc., LS 13 320), оборудованного изготовленным на заказ модулем для введения образцов. Образцы суспендировали в воде при анализе и не обрабатывали ультразвуком.

[00248] Удельную площадь поверхности согласно Брунауэру, Эммету и Теллеру (ВЕТ-SSA) определяли при помощи анализатора площади поверхности и пористости Місготегітіся ASAP 2020. Газ, используемый для адсорбции, представлял собой N_2 . Образцы (\sim 0,5 г) дегазировали при 200°C, пока не достигали постоянной скорости дегазации 10^{-5} мм Hg мин⁻¹ в пробирке для образца (12 ч). SSA определяли на участке адсорбции изотермы при помощи многоточечного способа в диапазоне p/p_0 0,08-0,35. Однако записывали полные изотермы адсорбции (до $p/p_0 = 0,99$) и десорбции.

[00249] Распределение частиц по размерам (PSD) сырьевой смеси (Ca(OH)₂ + ультракалиевый сиенит) сравнивали с таковым высушенного гидротермически модифицированного материала на фиг. 22. Показано, что после гидротермической обработки и сушки частицы мельче. На основе объема наблюдали три основных группы с ~30 мкм, ~10 мкм и ~1 мкм, соответственно. Таким образом, обработка сдвигает пик основной группы на один порядок величины, от ~100 мкм в сырьевой смеси до ~10 мкм в высушенном гидротермически модифицированном материале. Такой же сдвиг наблюдали на основе количества частиц, от ~1 мкм в сырьевой смеси до ~0,1 мкм в высушенном гидротермически модифицированном материале. Эти наблюдения согласуются с размером частиц, наблюдаемым при помощи SEM (фиг. 14). В общем, PSD можно использовать как быстрый, эффективный и недорогой путь оценки эффективности способа, поскольку

количество частиц основного размера в порошковой породе и в высушенном гидротермически модифицированном материале уменьшается и растет, соответственно, при постепенном превращении К-полевого шпата.

[00250] Удельная площадь поверхности согласно методу БЭТ (BET-SSA) составляла 15,1 м²·г¹ для высушенного гидротермически модифицированного материала и 46,9 м²·г¹ для сырьевой смеси, что имело особенно высокое значение из-за мелкой фракции Ca(OH)₂. Такое значение только частично релевантно, поскольку при контакте с водой сырьевая смесь реагирует сразу же, изменяя свою площадь поверхности со временем. BET-SSA изза фракции горной породы в сырьевой смеси неизвестна, но может корректно рассматриваться как ~1 м²·г¹, как сообщается Сісегі *и соавт*. (D. Сісегі, М. de Oliveira, R. M. Stokes, T. Skorina and A. Allanore, *Miner. Eng.*, 2017, 102, 42–57, включенный в настоящий документ ссылкой во всей своей полноте для всех целей). Сравнение площадей поверхности высушенного гидротермически модифицированного материала и фракции горной породы тогда согласуется с количеством меньших частиц в обработанном материале. Изотерма адсорбции №2 высушенного гидротермически модифицированного материала (тип III согласно классификации БЭТ) не показывает никакого заметного гистерезиса (фиг. 23).

Эксперименты на выщелачивание и масс-спектроскопия с индуктивносвязанной плазмой (ICP-MS)

[00251] Эксперименты на выщелачивание как для ультракалиевого сиенита, так и высушенного гидротермически модифицированного материала проводили периодическом режиме, подразумевая, что 0,3 г твердого материала приводили в контакт с 3 мл выщелачивающего раствора (mS:mL=0,1), и вращали непрерывно в течение 24 ч в закрытой емкости. Перед началом вращения емкости предварительно заполняли Ar. Ограничения массопереноса считали незначительными при заданных перемешивания. НNО₃ при исходном рН=5 использовали в качестве выщелачивающего раствора, и имитировали кислый почвенный раствор. Исходный выщелачивающий раствор получали путем соответствующего разбавления стандартизованной 0,1M HNO₃ (Alfa Aesar) в кипяченой воде, с последующим энергичным барботированием Аг в течение ~15 мин. В конце эксперимента суспензию фильтровали (Whatman 13 мм GD/X, 0,45 мкм), и разбавляли 1:100 в стандартизованной 0,1M HNO₃. Фильтрование происходило в течение 15 мин после остановки ротатора. Каждый из экспериментов на выщелачивание повторяли по три раза. Величины погрешностей представляют разброс экспериментальных данных между тремя повторами (фиг. 24 и 9В). Эксперименты проводили при комнатной температуре (20±3°С). Температура выщелачивающего раствора оставалась постоянной

при контакте с высушенным гидротермически модифицированным материалом, что показано независимым тестом (не показан).

[00252] Масс-спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) определяла концентрацию K, Al, Si, Na, Ca и Mg в разбавленном фильтрате (ICP MS, Agilent Technologies серия 7700). Прибор использовал октопольную реакционную систему (ORS), которая работала в «режиме He» (He=4,0 мл мин⁻¹), за исключением случая с Ca, который определяли в «режиме без газа». Раствор 1 части на миллион In использовали в качестве внутреннего стандарта.

[00253] Результаты тестов на выщелачивание как для ультракалиевого сиенита, так и высушенного гидротермически модифицированного материала показаны на фиг. 24 (условия выщелачивания: тест в периодическом режиме при вращении, 24 ч, mS:mL=1:10.HNO₃ при номинальном исходном pH=5 в качестве выщелачивающего раствора. Все значения (части на миллион) относятся к мг элемента, анализируемого в растворе при помощи ICP-MS, на кг твердого материала. Отметим, что исходные BET-SSA и PSD отличались для двух материалов: порошковая порода (исходный pH=5, BET-SSA=17,3 м 2 ·г 1 , порошок получали измельчением в шаровой мельнице в течение 1 мин - фракция < 2 мм, как описано в разделе Реагенты); высушенный гидротермически модифицированный материал (исходный pH=5, BET-SSA=15,1 $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, PSD, показанные на фиг. 19). Поскольку фактические условия pH, PSD и BET-SSA отличаются для двух твердых материалов, результаты сравнивают только для качественной визуализации порядка величины доступности элементов. В высушенном гидротермически модифицированном материале присутствует 14065±744 частей на миллион K, доступного для растворения, что эквивалентно 14,5% всего содержания К сырьевой смеси. Таким образом, через 24 ч калий на два порядка более доступен, чем в исходном ультракалиевом сиените, выщелачиваемом при таком же исходном рН. Для Si, Al и Ca доступность составляла 1520±132 частей на миллион Si, 222±38 частей на миллион Al и 335±20 частей на миллион Ca, соответственно (фиг. 24), что соответствует 0,6%, 0,3% и 0,2% общего содержания Si, Al и Ca в сырьевой смеси, соответственно. Выщелачивание Са контролировали отчасти из-за его роли макроэлемента для растений и из-за его способности корректировать рН почв. Са в сопутствующей композиции ультракалиевого сиенита принимается во внимание при этом расчете. Na и Mg также контролировали из-за того, что они являются основным компонентом сопутствующей композиции и важными элементами для почвоведов. Na может приводить к возможному засолению почв, а Mg является питательным микроэлементом для растений. В высушенном гидротермически модифицированном материале присутствует 6,5±0,3 частей на миллион Na и 6±1 частей на миллион Mg,

доступного для растворения, что эквивалентно 0,2% как для общего содержания Na, так и Mg в сырьевой смеси. Общая доступность Na низкая и снижается в высушенном гидротермически модифицированном материале относительно ультракалиевого сиенита.

[00254] То, что фракция доступных питательных веществ Si, Al и Ca в высушенном гидротермически модифицированном материале была в абсолютном выражении очень маленькой, является доказательством химической стабильности всех фаз силикатов кальция при заданных условиях выщелачивания. Тем не менее, абсолютное количество доступных питательных веществ может быть заметным для растений. Для справки, в почвенном растворе концентрации Si имеют порядок 0,09-23,4 мг Si л⁻¹, для сравнения со значением 152 мг Si л⁻¹ в выщелачивающем растворе, о котором сообщается в настоящем документе. Отметим также, что в эксперименте на выщелачивание концентрация Si соответствует пределу растворимости аморфного SiO₂ при очень низком рН. Это происходит из-за того, что фактический выщелачивающий раствор был разбавлен в концентрированной HNO₃ перед анализом ICP-MS. Таким образом, возможно, что Si в фактической емкости для выщелачивания еще больше, чем было измерено.

Кислотно-основное титрование высушенного гидротермически модифицированного материала

[00255] Кислотно-основное титрование высушенного гидротермически модифицированного материала проводили следующим образом.

- (a) Во-первых, 0,3 г высушенного гидротермически модифицированного материала суспендировали в 10 мл DI воды при перемешивании.
- (b) Во-вторых, стандартизованную 0,1М HNO₃ (Alfa Aesar) добавляли в химический стакан. После каждого добавления кислоты (2,5 мл) систему оставляли стабилизироваться на 15 минут перед проведением считывания. Отметим, что рН не стабилизировался из-за реакционной способности поверхности высушенного гидротермически модифицированного материала.
- (c) В-третьих, кривую титрования наносили на график, как показано на фиг. 20, и точки эквивалентности использовали для обратных вычислений содержания основания в высушенном гидротермически модифицированном материале.

[00256] Наблюдали две отдельные точки эквивалентности, при рH=10,0 (3,0 мл) и рH=5,8 (12,0 мл). Первую точку эквивалентности можно обоснованно приписать карбонатам, поскольку табличное значение рКа₂ для H₂CO₃ составляет 10,33 (25°C). Разницу между экспериментальными и теоретическими значениями можно объяснить помехами, вызванными реакционной способностью поверхности других минеральных фаз, таких как К-полевой шпат, гидрогранат и тоберморит. Вторая точка эквивалентности

кажется дальше от табличного значения pKa₁ для H₂CO₃, которое составляет 6,35 (25°C). Предполагая, что первая точка эквивалентности действительно происходит из-за карбонатов, это будет соответствовать 0.3 ммоль CO_3^{2-} , что эквивалентно 4.3 масс. % CO_2 в высушенном гидротермически модифицированном материале. Такое количество не детектировалось при помощи XRPD, но находится в превосходном соответствии с данными LOI (смотрите раздел касательно гидротермической обработки выше). Карбонаты были ангедральными кристаллами, но не были аморфными, так что XRPD не детектирует их, вероятнее всего, поскольку они присутствуют в количестве ниже предела обнаружения. Если весь карбонат, определенный титрованием в первой точке эквивалентности, представлял К₂СО₃, тогда тест на ожидаемое выщелачивание К будет 78000 частей на миллион К, намного выше экспериментальных данных (фиг. 19). Карбонаты в высушенном гидротермически модифицированном материале, таким образом, являются неопределенной смесью, которая, вероятно, содержит К2CO3, Na2CO3, MgCO3, CaCO3, но возможно также другие частицы двойных карбонатов, таких как $K_2Ca(CO_3)_2$ (бючилиит и/или фейрчайлдит). Вторая точка эквивалентности не соответствует содержанию карбоната, обнаруженному в первой точке эквивалентности. Предполагая, что вторая точка эквивалентности происходит из-за равновесия $HCO^{3-} + H^+ \rightleftharpoons H_2CO_3$, тогда дополнительно к 0,3 ммоль CO_3^{2-} дополнительных 0,6 ммоль частиц бикарбоната НСО3 присутствуют в высушенном гидротермически модифицированном материале. Такое количество будет соответствовать дополнительным 8,6 масс. % содержания СО2 в высушенном гидротермически модифицированном материале, для всего 12,9 масс. % СО2, что вряд ли будет незамеченным при XRPD. Эти данные указывают на эффективное присутствие карбонатов в высушенном гидротермически модифицированном материале. Такие высокие значения рН важны в материалах, используемых для улучшения качества почвы и здоровья почвы, особенно где почвы с низкими рН являются проблемой.

Качественный анализ методом пятна для определения карбонатов

[00257] Концентрированную азотную кислоту (15,6 М) капали сверху на материал, используя устройство, показанное на фиг. 21(а)-(с). Если карбонаты присутствовали, они образовывали СО₂, который протекал во второе отделение устройства и осаждался как ВаСО₃ из раствора Ва(ОН)₂. Панель (b) показывает результат холостого теста, где материал представляет собой ультракалиевый сиенит (ВаСО₃ не образуется). Панель (c) показывает результат теста с высушенным гидротермически модифицированным материалом. Белесое облако ВаСО₃ образовалось, подтверждая присутствие карбонатов.

Взаимосвязь между минералогическим составом и выщелачиванием
[00258] Основной алюмосиликат калия (KAS), обнаруженный при помощи XRPD в

высушенном гидротермически модифицированном материале, представлял собой Кполевой шпат (KAlSi₃O₈) (фиг. 4E). XRPD показала, что 14,0 г К-полевого шпата превращалось в ходе гидротермической обработке (фиг14). Анализ PSD подтвердил, что совокупность частиц по размеру, связанная с К-полевым шпатом, снижалась в высушенном гидротермически модифицированном материале относительно сырьевой смеси (фиг. 22). Однако такая минеральная фаза остается основным компонентом высушенного гидротермически модифицированного материала (66,5 масс. %) и, таким образом, также основной К-содержащей фазой. Это тщательно спроектированная и предполагаемая особенность материала. Полное превращение К-полевого шпата будет иметь слишком высокую стоимость и будет создавать большое количество растворимого К, мгновенно доступного в почвенном растворе, в отличие от желаемых признаков высушенных гидротермически модифицированных материалов, раскрытых в настоящем документе, т.е. проектирования удобрения для тропических почв со скоростью высвобождения К, которая соответствует потребностям сельскохозяйственных культур. Однако отметим, что то, что детектируется при помощи XRPD как K-полевой шпат, фактически является измененной минеральной фазой. Структурное изменение было подтверждено изучением изображений (фиг. 14a-d). Кроме того, изотерма адсорбции N_2 не имела гистерезиса (фиг. 23), что может объясняться, принимая во внимание, что разломы, трещины или другие пористые структуры не создают гистерезисное поведение, если они имеют размер порядка микрометров (фиг. 14a-b), хотя их вклад в площадь поверхности все еще учитывается значением BET-SSA. Химическое изменение подтверждалось элементными картами (фиг. 15), точечными концентрациями (таблица 3, ESI-EPMA), а также подробным изучением образца (фиг. 13, фиг. 16). Искажения в элементарных ячейках К-полевого шпата из-за вставки Са являются вероятной причиной эффекта растрескивания, указанного выше. Конечно, признак высушенного гидротермически модифицированного материала состоит в том, что самые мелкие зерна частиц измененного К-полевого шпата показали нестехиометрическое содержание элементов, сильно обедненное по К и обогащенное по Са (фиг. 15, фиг. 16, ESI-EPMA). Несмотря на размер, ни одно зерно К-полевого шпата не сохраняло свою исходную композицию, и кальциевые минералы наблюдались на границе раздела между зернами К-полевого шпата и гидротермическим раствором. Без ограничения какой-либо конкретной теорией такие фазы могут получаться из-за вставки Са в полевой шпат или из-за повторного осаждения из раствора вследствие местного насыщения. В отсутствие щелочной среды намного более высокие температуры (600°C) будут вовлечены для наблюдения значительного обмена между К в полевом шпате и щелочными ионами из гидротермического раствора. Данные, представленные в настоящем документе, таким

образом, обеспечивают доказательство, что среды с высоким рН необходимы для успешного превращения и обмена ионов К на ионы Са. Предполагая как для измененного, так и неизмененного К-полевого шпата одинаковую скорость растворения, и фактический рН выщелачивания 12 единиц (фиг. 27), тогда количество доступного К будет порядка 10-200 частей на миллион К в зависимости от фактической площади поверхности измененного К-полевого шпата. Такое количество является незначительным по сравнению с данными, указанными на фиг. 24, и подтверждает, что измененный К-полевой шпат выступает в качестве основного резервуара питательных веществ для возможного длительного высвобождения, но вряд ли будет отвечать за краткосрочное высвобождение К. Наоборот, расчеты материального баланса (например, на основе превращения, показанного на фиг. 4E) показали, что фракция К в К-полевом шпате, которая полностью превратилась, может обеспечивать весь доступный для выщелачивания К. Такой К вероятно располагается в замещенных К фазах кроме измененного К-полевого шпата, или во фракции растворимых карбонатов (растворимость K₂CO₃ (25°C) составляет 1110 г л⁻¹), не обнаруженных при помощи XRPD, но подтвержденных при помощи анализа EPMA (фиг. 15, ESI-EPMA).

[00259] Основная фаза гидрата алюмосиликата кальция (С-А-S-Н), обнаруживаемая при помощи XRPD в высушенном гидротермически модифицированном материале, представляла гидрогранат ($Ca_3Al_2(SiO_4)_{3-x}(OH)_{4x}$; $C_3A_2S_{3-x}H_x$). В более широкой группе гидрогранатов гидрогранат определяет класс минералов, где происходит включение 4ОНвместо тетраэдра $SiO4^{4-}$, создавая гроссуляр (x=0), гибшит (x=0,2-1,5), катоит (x=1,5-3) и их твердые растворы. В искусственных системах гидрогранат наблюдали в цементе в качестве единственного гидрата алюмосиликата кальция и часто обнаруживали как продукт гидратации автоклавированных материалов (таблица 2). Он появляется в виде небольших октаэдрических-круглых кристаллов (1,5-4)мкм). Сравнение микрофотографий высушенного гидротермически модифицированного материала (фиг. 14) с данными PSD (фиг. 22) показывает, что в этих экспериментах фаза гидрограната была главным образом в виде небольших и круглых частиц порядка ~1 мкм. Анализ ЕРМА показал содержание ~30 масс. % SiO₂ (таблица 3; ESI-EPMA), предполагая гибшит, а не катоит, и в соответствии с преобладанием круглых кристаллов (фиг. 14g). Отметим, что содержание SiO₂ также находится в относительно хорошем соответствии с теоретическим значением 22 масс. % в фазе плазолита, используемой в уточнении структуры методом Ритвельда. Вместе с Кполевым шпатом гидрогранат является основным А1-содержащим минералом. В тесте на выщелачивание доступность А1 из высушенного гидротермически модифицированного материала повышается относительно ультракалиевого сиенита, хотя остается сравнимой. Однако отметим, что фактический рН выщелачивания порошковой породы составляет ~6, а у высушенного гидротермически модифицированного материала составляет ~12 (фиг. 27). В этом последнем случае доступность Al, таким образом, является максимальной, показывая, что в почвах, забуференных при кислом pH, Al будет практически полностью недоступным. Уровень включения K в кристаллы гидрограната был небольшим (таблица 3).

[00260] Гидраты силиката кальция (C-S-H) представляли собой гидрат силиката адикальция (α -Ca₂(SiO₃OH)(OH); α -C₂SH) и 11 Å тоберморит (Ca₅Si₆O₁₆(OH)₂·4H₂O; $C_5Si_6H_5$). Гидротермический синтез гидрата силиката α -дикальция был ранее указан. Он обычно возникает в виде прямоугольных таблеток, которые образуются свыше ~150°C. Мольное отношение Ca/Si сырьевой смеси влияет на образование кристаллического α-C₂SH (Ca/Si=2) относительно другого слабо кристаллического и нестехиометрического гидрата силиката кальция (Ca/Si<1,75). Таким образом, α-C₂SH, скорее всего, формируется в обогащенных кальцием средах при начинающейся реакции, тогда как тоберморит будет образовываться позднее как фаза, выделяющаяся из метастабильных гидратов силиката кальция. Тоберморит наблюдали в искусственной системе CaO-SiO₂-H₂O в диапазонах температуры от ~80°C до ~150°C, исходной объемной мольной композиции при Ca/Si=0,8-1,0 и времени обработки порядка дней. Чем выше растворимость источника Si, тем ниже кристалличность образующегося тоберморита. Тоберморит может существовать в виде метастабильного минерала свыше 200° С, хотя ксонолит ($Ca_6Si_6O_{17}(OH)_2$; $C_6S_6H_2$) становится фазой, термодинамически предпочтительной. А1 ускоряет превращение гидратов силиката кальция в тоберморит и предотвращает его превращение в ксонолит. Включение $A1^{3+}$ вместо Si^{4+} включает введение межслойных ионов для сохранения электронейтральности, обычно Na⁺, K⁺ или Ca²⁺, давая тобермориты с высоким CEC ~70 мэкв./100 г. Некоторые формы кристаллов сообщались для тоберморитов, включая пластинчатые, щепкообразные и волокнистые кристаллы. Этот последний тип подтверждался в данном испытании (фиг. 14b, фиг. 14e). Однако замещенные К тобермориты (калий-тоберморит) очень редкие в природе. В высушенном гидротермически модифицированном материале тоберморит составлял 3 масс. % (фиг. 4E), и он содержал как K, так и Al (таблица 3, ESI-EPMA). В общем, абсолютное количество калия в тоберморите было небольшим, и в эксперименте на выщелачивание вероятно маскировалось компонентом немедленно доступного К. Наконец, в высушенном гидротермически модифицированном материале наблюдалась дополнительная фаза C-A-S-Н, вероятно, соединение с плохой кристалличностью или без нее, обнаруживаемое как аморфное при помощи XRPD. Такая аморфная фаза, как было показано, имеет очень изменчивый состав (ESI-EPMA). Хотя содержание К и Al, как было обнаружено, является

высоким, его ионовысвобождающая способность в настоящее время не установлена.

[00261] Помимо фаз XRPD было показано, что высушенный гидротермически модифицированный материал также содержит углеродсодержащие частицы (фиг. 19, ESI-ЕРМА). Карбонаты важны, поскольку они способствуют регулированию рН свойств материала и могут использоваться для улавливания атмосферного СО2. В данной работе существует только три возможных источника углерода: і) примеси в сырьевом материале (0,8 масс. % СаСО3 в реагенте Са(ОН)2, что эквивалентно 0,12 масс. % в сырьевой смеси; смотрите Экспериментальный раздел), іі) атмосферный СО₂ в гидротермическом реакторе (незначительно) † , iii) атмосферный CO₂ на стадии сушки (предполагается как 400 частей на миллион в течение всей стадии сушки). Возможно, что карбонизация некоторых фаз, например, КОН, образующихся при сушке надосадочной жидкости после обработки, происходит ex situ при получении и размещении порошка в тонком срезе. Однако вероятнее, что это, конечно, стадия сушки регулирует образование карбонатов. При условии минералогической сложности материала, маловероятно, что К, доступный в растворе, получается из одной фазы, такой как растворимые карбонаты. Однако количество K₂CO₃, которое будет подтверждать экспериментальное значение фиг. 24, эквивалентно 2,50 масс. %, достаточно низкое, чтобы, возможно, не определиться при помощи XRPD. Как показано в ESI-EPMA карбонаты, образовавшиеся при обработке, являются фактически сложными частицами с переменным атомным отношением К/Са и со значениями растворимости не сразу доступными в литературе. В общем, установки выщелачивания не позволяют различать происхождение доступного К, хотя данные, представленные в этом испытании, предполагают углеродсодержащие частицы как, вероятно, ответственные за это. Другие резервуары питательных веществ, такие как измененный К-полевой шпат, тоберморит или аморфные фазы, как предполагается, высвобождают К с более медленной и, вероятно, более контролируемой скоростью, чем растворимые ионные частицы.

[00262] Данные выщелачивания, представленные в настоящем документе (фиг. 24), подчеркивают важность связи доступности питательных веществ с минеральными фазами, для прогнозирования сельскохозяйственных рабочих характеристик материала. Такие данные показывают, что за исключением Na и Mg доступность элементов из высушенного гидротермически модифицированного материала выше, чем в ультракалиевом сиените, выщелачиваемом при таком же исходном рН. Для Са доступность сразу невозможно сравнить, поскольку в сырьевом материале он был доступен из сопутствующих минералов, тогда как в высушенном гидротермически модифицированном материале он был искусственно внесен путем добавления Са(ОН)2 в систему. Комплексный обзор

высушенного гидротермически модифицированного материала показывает, что K-полевой шпат характеризовался пуццоланической активностью, что является поведением, уникальным для системы $[K_2O-Al_2O_3-SiO_2]K$ -полевой шпат-CaO- H_2O . Поскольку такая система далека от термодинамического равновесия, она может быть направлена на намеренное перераспределение элементов структуры в минеральных фазах, которые высвобождают полезные питательные вещества для улучшения плодородия почв.

[00263] Следующие примеры (2-8) проводили в микрофлюидных условиях согласно параметрам и установкам, указанным на фиг. 34А-С. Время гидротермической обработки (5 ч, 16 ч или 24 ч), условия сушки (Аг, воздух, СО₂ и вакуум) и отношения Са/Si в сырье (0,075, 0,15, 0,3, 0,45, 0,6 и 0,9) тщательно изучали в отношении их влияния на минералогический состав, выщелачивание, рН и другие важные свойства (т.е. распределение частиц по размерам) высушенного гидротермически модифицированного материала. Как определено, гидротермически модифицированные материал сушили с надосадочной жидкостью или без нее при помощи сушилки, изображенной на фиг. 34С.

Пример 2: Растворение высушенного гидротермически модифицированного материала в условиях потока (микрофлюидных)

[00264] Фиг. 35А-D показывают свойства растворения высушенного гидротермически модифицированного материала при микрофлюидных условиях. Высушенный гидротермически модифицированный материал оценивали до и после выщелачивания. Изображения со сканирующего электронного микроскопа (SEM) показали, что фазы гидрата алюмосиликата кальция (CASH) растворяются в потоке, тогда как фаза К-полевого шпата нет. Без отграничения какой-либо конкретной теорией считается, что это происходит из-за забуференного рН, а не самого потока.

Выщелачивание гидротермических порошков в объеме относительно потока

[00265] На фиг. 25 сравнивается выщелачивание в объеме (HNO₃ с pH 5) с помощи микрофлюидных выщелачиванием при установок для высушенных гидротермически модифицированных материалов. При pH 5 отношения K/Al и K/Ca в условиях потока значительно снижаются по сравнению с выщелачиванием, которое происходит ИЗ объема порошка в стандартном выщелачивающем растворе. Микрофлюидные установки также облегчают высвобождение основных элементов (Al, Si, К и Са), что было исследовано в различных срезах и средах рН (фиг. 26). Эти данные показывают, как высвобождение каждого элемента изменяется в зависимости от условий выщелачивания и исходного минералогического состава. В общем, можно сделать вывод, что высвобождение элементов в условиях объема отличается от выщелачивания в условиях потока.

Пример 3: Влияние условий обработки и сушки на высушенный гидротермически модифицированный материал

Высвобождение K из высушенного гидротермически модифицированного материала при различных условиях сушки

[00266] Эксперименты по выщелачиванию проводили следующим образом: 300 мг гидротермически модифицированного материала суспендировали в 3 мл раствора HNO₃ с рН 5 (проводили три раза). Образцы затем перемешивали при температуре окружающей среды в течение 24 ч. Выщелачивание минералов определяли при помощи ICP-MS в кислых условиях (0,1 н HNO₃). Измерения рН проводили по три раза в емкостях отдельно от образцов для выщелачивания, которые готовили при таких же условиях, как вышеуказанный эксперимент на выщелачивание. рН_{г=0} записывали в течение 3 минут от момента контакта жидкости с материалом. рН_{е-24} записывали после 24 ч перемешивания. За исключением случаев, где отмечено, гидротермически модифицированные материалы обрабатывали при 200°С и сушили при специальных условиях при 110-120°С.

[00267] Ряд высушенных гидротермически модифицированных материалов получали при помощи четырех отдельных наборов атмосферных условий (Ar-Ar, Arвоздух, воздух-воздух и CO₂-CO₂) для реакции сырья и последующей сушки полученных продуктов.

[00268] Очевидно на фиг. 5 (и из таблицы 4 ниже), что изменение атмосферы обработки и сушки заметно влияет на состав полученного высушенного гидротермически модифицированного материала. В частности, количество аморфной фазы, гидрата силиката дикальция, гидрограната, тоберморита и К-полевого шпата изменяется при каждом наборе условий. В атмосфере Ar-Ar K-полевой шпат (Kfs) имеет самую высокую степень конверсии в продукты, причем только 56% Kfs остается после завершения процесса. Это оставляет около 29% состава, определенного как аморфная фаза. Как Ar-Ar, так и Ar-воздух также содержат 8-9% фазы гидрата силиката дикальция, фазы, которая заметно отсутствует при двух других наборах условий. СО2-СО2 дает самую низкую степень конверсии Kfs и высушенный гидротермически модифицированный материал по существу со сниженным содержанием аморфной фазы.

Таблица 4. Состав высушенных гидротермически модифицированных материалов при различных атмосферах обработки для стадии гидротермической обработки и стадии сушки

Атмосфера	Ar-Ar	Ar-воздух	Воздух-воздух	CO ₂ -CO ₂
Kfs	56,1	68,2	66,5	68,1
Тоберморит			7,2	

Гидрогранат	6,1	7,1	6,5	
Гидрат силиката дикальция	8,2	8,7		
Кальцит				23,8
Содержание аморфной фазы	28,7	14	18,2	5,6

[00269] Кроме того, атмосферы гидротермической обработки и сушки изменяют свойства выщелачивания высушенных гидротермически модифицированных материалов (фиг. 6). При 200°С в течение 5 ч условия воздух-воздух обеспечивают более высокий уровень высвобождения калия, алюминия, кремния и кальция. Только для натрия высвобождение снижается по сравнению с другими вариантами.

[00270] Дополнительные исследования проводили для выделения влияния условий сушки на выщелачивание калия из двух наборов высушенных гидротермически модифицированных материалов. Для первого набора высушенный гидротермически модифицированный материал сушили с надосадочной жидкостью, используя отдельно воздух, Ar, CO₂ и вакуум. Как показано на фиг. 7В, высвобождение К самое высокое при условиях Ar и самое низкое при использовании CO₂. Применение вакуума 10⁻²-10⁻³ торр также обеспечивает значительное высвобождение K⁺ из высушенного гидротермически модифицированного материала. Сушка при помощи воздуха обеспечивает промежуточное значение, ясно показывая, что небольшое количество CO₂, которое естественно присутствует, имеет небольшое влияние на выщелачивание. В этих экспериментах высвобождение K, как обнаружили, зависит от температуры сушки (<90°C).

[00271] Аналогичную тенденцию наблюдали в твердых образцах, высушенных после удаления надосадочной жидкости (фиг. 7В). Выщелачивание калия снова было самым низким при использовании СО₂ для сушки высушенного гидротермически модифицированного материала. Данные агрегатов указывают, что твердые образцы чувствительны к карбонизации, так что равновесие СО₂/карбонат в почве будет, вероятно, важным для длительной работы рабочих проб.

[00272] На фиг. 7А представлено объяснение для вышеуказанного поведения. Без ограничения какой-либо конкретной теорией растворение CO₂ в растворе для сушки может, вероятно, приводить к совместному осаждению калия с CaCO₃ (вероятно замещенный К CaCO₃). Секвестрация калия в минеральных фазах в конечном итоге снижает степень возможного выщелачивания.

[00273] Подтверждение для возможного улавливания К обеспечено исследованием гидротермически модифицированного материала, высушенного в воздухе, Аг или СО₂ (таблица 5). В отличие от других атмосферных условий осаждается значительная фаза кальцита (14 масс. %.), когда образцы сушат при помощи СО₂. Поскольку параметры

решетки в высушенном гидротермически модифицированном материале больше, чем эталонные (ионный радиус $K^+ > Ca^{2+}$), резонно, что калий совместно осаждается с $CaCO_3$ в плохо растворимой фазе, обозначенной как $K_{2x}Ca_{(1-x)}CO_3$. Кроме того, присутствие большей фракции аморфной фазы может указывать на возникновение аморфного $CaCO_3$.

Таблица 5. Минералогический состав высушенных гидротермически модифицированных материалов, полученных посредством различных условий сушки

	Массовая доля фазы				
Фаза	воздух	Ar	CO_2		
Щелочной полевой шпат	0,57	0,64	0,51		
Тоберморит	0,06	0,03	0,03		
α -C ₂ S	0,00	0,06	0,00		
Гидрогроссуляр	0,12	0,09	0,08		
Гидрогроссуляр $Euomum+CO_2^{**}$	0,07	0,07	0,00		
Кальцит	0,01	0,00	0,14		
Аморфная	0,16	0,11	0,21*		

^{*} Возможное возникновение аморфного СаСО3

[00274] В отличие от калия, высвобождение Са значительно повышается в гидротермически модифицированных материалах, высушенных без надосадочной жидкости (фиг. 7С). Самая большая величина выщелачивания происходит при использовании вакуума для сушки материала, хотя аналогичные уровни получали с аргоном. Не происходит измеримого выщелачивания кальция из материала, высушенного при помощи СО₂, вероятно, из-за ограниченной растворимости содержащей СаСО₃ фазы.

[00275] Выщелачивание алюминия также определяли для гидротермически модифицированного материала, высушенного в различных атмосферах (фиг. 7D). Во всех наборах условий выщелачивание было самым высоким для материала, высушенного с надосадочной жидкостью, хотя разница в величине изменялась. Сушка под вакуумом давала наибольшее высвобождение Al, а затем в воздухе, аргоне и CO₂.

Влияние условий сушки на рН образца

[00276] Тогда как гидротермически модифицированные образцы, которые сушили вместе с надосадочной жидкостью, не показали изменение рН в момент времени через 24 ч, когда сушили при помощи воздуха, Ar, CO₂ или вакуума, изменения рН наблюдали для образцов гидротермически модифицированных материалов, высушенных после удаления надосадочной жидкости путем вакуумной фильтрации. Интересно, что основность стремилась к увеличению с воздухом, Ar и вакуумом, но стремилась к снижению, когда гидротермически модифицированный материал сушили при помощи CO₂ (таблица 6).

^{**} Macca CO₂, полученная из кальцита в высушенном при помощи CO₂ образце

Таблица 6. рН образцов, высушенных при различных условиях с надосадочной жидкостью и без нее

Образцы, высушенные с	воздух	Ar	\mathbf{CO}_2	Вакуум
надосадочной жидкостью				
Выщелачивание рH _{t=0}	12,2	12,3	12,3	12,3
Выщелачивание рH _{t=24ч}	12,4	12,4	12,2	12,3
Образцы, высушенные без	воздух-твердое	Ar-твердое	СО2-твердое	Вакуум-твердое
надосадочной жидкости	вещество	вещество	вещество	вещество
Выщелачивание рH _{t=0}	11,3	11,6	11,8	11,5
Выщелачивание рH _{t=24ч}	11,9	12,3	10,8	12,1

[00277] Эти результаты рН и выщелачивания калия соответствуют предложенной реакции гидрата силиката кальция (C-S-H), показанной на фиг. 7А (верхняя реакция). При растворении фазы $Ca_{1,67}SiO_2(OH)_{3,33}\cdot 0,43H_2O$ получали гидроксид-ионы, которые эффективно повышают уровень рН. В то же время калий высвобождается из фазы C-S-H, приводя к наблюдаемым уровням выщелачивания. Напротив, в присутствии CO_2 происходит реакция карбонизации C-S-H (фиг. 7А, нижняя реакция). Декальцинация фазы C-S-H обеспечивает механизм для высвобождения калия, хотя также вызывает тенденцию к снижению основности (рН $11.8 \rightarrow pH 10.8$). Образование $xCaCO_3$ также объясняет, почему выщелачивание кальция минимизируется или не происходит, когда твердые образцы сушат при помощи CO_2 (фиг. 7С).

[00278] На выщелачивание других минералов также влияет рН. Высвобождение алюминия, например, коррелирует с рН в образцах, высушенных без надосадочной жидкости. Аг с рН 12,3 обеспечивает самое высокое высвобождение Al, тогда как CO₂ с рН 10,8 высвобождает самое низкое количество Al (фиг. 7D).

[00279] В общем, твердая фаза, по-видимому, довольно чувствительна к карбонизации. Карбонизация имеет множество эффектов на высушенный гидротермически модифицированный материал. Выщелачивание возможно снижается при улавливании К в фазах K_{2x}Ca_(1-x)CO₃. Сушка при помощи CO₂ также вызывает снижение щелочности, возможно снижая буферность высушенного гидротермически модифицированного материала. При этих условиях кальций высвобождается в раствор через растворение минералов. Когда воздух, Аг или вакуум используют для сушки, высушенный гидротермически модифицированный материал имеет способность забуферивать рН. Таким образом, рассматривается совместимость с добавками и композитными материалами. Однако способность регулировать рН в зависимости от атмосферы сушки облегчает использование этих высушенных гидротермически модифицированных материалов для рекультивации почв или для получения щелочных растворов для некоторых

видов промышленностей/применений, включая, помимо прочего, геополимер, растворимое стекло, коллоидный диоксид кремния и растворы KOH/K_2CO_3 .

Пример 4: Зависимость от времени и температуры высушенного гидротермически модифицированного материала

[00280] Как время (t), так и температура (T) являются переменными гидротермической обработки, которые, как обнаружили, влияют на состав высушенного гидротермически модифицированного материала (фиг. 8). Например, повышение температуры от 200°С до 230°С в течение 0,5 ч, 1,0 ч, 1,5 ч, 2,0 ч, 2,5 ч и 3,0 ч не только увеличивает степень конверсии К-полевого шпата, но также увеличивает количество присутствующей аморфной фазы (фиг. 9A). Содержание тоберморита, силиката кальция, который замещен K, как обнаружили, также увеличивается при увеличении времени обработки. Содержание гидрограната, с другой стороны, остается постоянным, несмотря на изменения переменных. Второстепенный компонент, который является суммой второстепенных фаз, т.е. альбита, биотита, панунцита, обычно присутствует в количестве менее 10%.

[00281] Выщелачивание минералов также оценивали в зависимости от времени и температуры. Через время в диапазоне 0,5-3,0 ч и при температурах 200°С, 220°С и 230°С выщелачивание К сохраняется относительно постоянным. Таким образом, сделали вывод, что величина выщелачивания калия не зависит от времени и температуры обработки (фиг. 9В). С другой стороны, выщелачивание Аl является относительно постоянным в течение любого времени обработки, но, как обнаружили, значительно падает при повышении температуры обработки. Хотя выщелачивание Si и Ca не являются легко отображаемыми в заданных диапазонах, высвобождение Na коррелирует как со временем, так и температурой обработки (фиг. 9В).

[00282] Вопрос, можно ли увеличивать степень конверсии К-полевого шпата в высушенном гидротермически модифицированном материале в течение более длительного времени обработки, также решался (таблица 7). Тестировали время обработки 5 ч, 16 ч и 24 ч, температуру поддерживали на 200°С. Следует отметить, что Kfs снижался на приблизительно 13,6% от 5 ч до 16 ч (фиг. 9С), показывая, что степень конверсии действительно может быть увеличена. Сравнительно небольшое изменение в 2,4%, наблюдаемое в течение последних 8 ч (16-24 ч), может частично объясняться за счет увеличения тоберморита в тот же самый период (фиг. 9С). Содержание тоберморита остается главным образом постоянным в течение первых 11 часов времени обработки, только для прохождения от 7 масс. % фракции до 9,2 масс. % в течение последних 8 ч. Рассматривая содержание аморфной фазы, значительное увеличение этой фазы ясно видно

от 5 ч до 16 ч, попадая на плато в последующее время до завершения в момент времени 24 предполагаемого применения высушенного гидротермически модифицированного материала незначительные колебания минералогического состава могут быть важными и должны приниматься во внимание в композиции. Согласно параметрам решетки и химическим составам, полученным из XRPD и WDS, соответственно, кристаллические фазы существуют в твердых растворах. Такие изменения могут иметь значение при выщелачивании. Такие изменения могут иметь значение при выщелачивании. Например, в 1 г высушенного гидротермически модифицированного материала, который обычно высвобождает 10 мг К/кг материала, присутстуют 2,6 Х 10 -7 моль K и 2,3 X 10⁻⁵ моль тоберморита (на основе 2,4 масс. % тоберморита). Только 1,1 мольн. % кремния в тоберморите необходимо совместно замещать на Al и K для объяснения массы К, наблюдаемой при выщелачивании, подкрепляя то, что небольшие изменения в перераспределении фаз могут иметь значительное влияние на свойства высушенного гидротермически модифицированного материала.

 Таблица 7. Влияние длительного времени обработки на состав высушенного гидротермически модифицированного материала

Фаза	5 ч	16 ч	24 ч
Щелочной полевой шпат	0,631	0,552	0,528
Тоберморит	0,061	0,07	0,092
α -C ₂ S	0	0	0
Гидрогроссуляр	0,127	0,112	0,114
Биотит	0,002	0	0
Кальцит	0,007	0	0
Аморфная	0,172	0,266	0,266

[00283] Удивительно, что высвобождение К не совпадает со снижением массовой доли Kfs. Фактически, увеличенное время гидротермической обработки фактически снижает выщелачивание К, вероятно потому что К секвестируется в одной или более фазах высушенного гидротермически модифицированного материала (фиг. 9D). Напротив, выщелачивание Ca увеличивается высушенном заметно В гидротермически модифицированном материале, обработанном в течение 24 ч при 200°C, по сравнению с обработанным в течение меньшего количества времени (фиг. 9D). Выяснено, что изменение рН пропорционально высвобождению Са, так что когда щелочность снижается с течением времени, выщелачивание Са значительно увеличивается. Несмотря на изменения рН в каждый момент времени, данные подтверждают идею о том, что высушенный гидротермически модифицированный материал имеет пригодную буферность, поскольку щелочность во всех случаях не только сохраняется, но фактически стремится к

незначительному увеличению основности, когда выщелачивание происходит в течение периода в 24 ч (таблица 8).

Таблица 8. pH фильтрата, измеренный для высушенных гидротермически модифицированных материалов, обработанных при 200°C в течение различного времени

	5 ч	16 ч	24 ч
Выщелачивание рH _{t=0}	12,2	11,6	11,2
Выщелачивание р $H_{t=24}$ ч	12,4	12,2	11,8

Пример 5: Влияние отношения Ca/Si в сырье на свойства высушенного гидротермически модифицированного материала

Влияние Ca/Si на превращение Kfs

[00284] Ряд экспериментов показал, что отношение Ca/Si в сырье влияет на степень конверсии Kfs [(Kfs_{исходный}-Kfs_{конечный})/Kfs_{исходный}], минералогический состав, высвобождение минералов, распределение частиц по размерам (PSD) и буферность. Следовательно, модулирование этого параметра можно полезно использовать для выравнивания свойств высушенного гидротермически модифицированного материала для конкретного применения.

[00285] Для ответа на вопрос, можно ли определить минимальный CaO/Kfs, который обеспечивает желаемый высушенный гидротермически модифицированный материал, исследования проводили с различными пропорциями Ca/Si. Из исходных данных ясно, что изменение отношения Ca/Si в сырье влияет на массовые доли различных компонентов в высушенном гидротермически модифицированном материале (таблица 9). В частности, когда отношение Ca/Si увеличивали, количество Kfs, оставшееся в составе продукта, становилось меньше и меньше. В то же время как фаза гидрограната, так и аморфная фаза присутствуют в значительно больших массовых долях, сдвигаясь от Ca/Si = 0,075 до максимального протестированного значения, где Ca/Si = 0,3. Тоберморит, напротив, имеет пик при Ca/Si = 0,15, в то же время несколько снижаясь при Ca/Si = 0,3 (таблица 9).

Таблица 9. Массовые доли фаз различных компонентов в высушенном гидротермически модифицированном материале при различных отношениях Ca/Si в сырье

	Macc	овая доля фазы	[
Фаза	Ca/Si = 0.075	Ca/Si = 0.15	Ca/Si = 0,3
Щелочной полевой шпат	0,868	0,728	0,631
Тоберморит	0,024	0,075	0,061

Гидрогроссуляр	0,028	0,062	0,127
_Аморфная	0,08	0,129	0,172

^{*} Биотит опускали для ясности

[00286] Графическое представление степени превращения К-полевого шпата в зависимости от Ca/Si в сырьевой смеси («движущая сила») подчеркивает, что есть «наиболее перспективный диапазон», который можно использовать (фиг. 10). Хотя количество К-полевого шпата сильно прыгает при первом удвоении отношения Ca/Si в сырье, плато по существу достигается при повышении до Ca/Si = 0,30. Таким образом, влияние на степень превращения за границами промежуточного отношения, показанного на фиг. 10, оказывается минимальным.

Влияние Ca/Si на минералогический состав высушенного гидротермически модифицированного материала

[00287] На фиг. 11А показано, что конверсия Кfs коррелирует с Ca/Si в сырьевой смеси для массовых долей от 0,075 до 0,9 (столбчатая диаграмма). В этом испытании массовая доля фракции нормализована до Ca/Si=0,9, т.е. доли искусственной фазы, соответствующей разнице между CaO в Ca/Si=0,9, и образец с более низким Ca/Si добавляли в результаты XRD для образов с Ca/Si<0,9. Аналитическая погрешность количественного определения фазы при помощи XRD для высушенного гидротермически модифицированного материала обычно находится в диапазоне 5-20% для заданной фазы. Рассчитанное значение степени конверсии для Ca/Si=0,075 было отрицательным и рассматривалось нефизическим. Таким образом, никакого значения для степени конверсии Kfs не указано для Ca/Si=0,075.

[00288] Фазы аморфного гидрата силиката дикальция и гидрограната коррелируют с % степени превращения Kfs, так что масс. % каждой повышается, когда Ca/Si в сырьевой смеси повышается от 0,075 до 0,9. Напротив, тоберморит остается достаточно стойким, фактически начиная снижаться в масс. % при Ca/Si = 0,45. Таким образом, из данных показано, что можно получать гидрат силиката дикальция, а не тоберморит, путем повышения Ca/Si в смеси. В общем, изменение K-полевого шпата в значительную аморфную фазу также может активироваться просто повышением Ca/Si в сырьевой смеси. Способность сдвигать продукты в направлении образования фазы гидрата силиката дикальция и аморфной фазы просто путем модификации отношения Ca/Si, как ожидается, имеет положительное воздействие на химию цемента и соответствует множеству применений цемента в общем.

Влияние Ca/Si на высвобождение минералов

[00289] Высвобождение К можно модулировать путем изменения Ca/Si в сырьевой

смеси. Увеличение Ca/Si приводит к тому, что больше K высвобождается высушенным гидротермически модифицированным материалом, где максимальное значение достигается, когда Ca/Si = 0.45 (фиг. 11B). Таким образом, обнаружили, что высвобождение K пропорционально Ca/Si.

[00290] Выщелачивание для Са отличается от К из-за отсутствия линейной зависимости, а также влияния изменения рН. Фактически, уровни высвобождения Са довольно похожи, когда Ca/Si составляет 0,15, 0,30 и 0,6 (фиг. 11С). Это коррелирует с высушенными гидротермически модифицированными материалами, где способность забуферивать рН остается неизменной или главным образом неизменной (таблица 10). При самом низком отношении в сырье щелочность падает до 11,0, и в этом случае высвобождение Са значительно выше (фиг. 11С). На основе данных Ca/Si сырья влияет на щелочность высушенного гидротермически модифицированного материала (т.е. буферность снижается при низком Ca/Si), что, в свою очередь, может иметь влияние на высвобождение минералов, таких как Са. Неожиданно пик выщелачивания Са возникает, когда отношение Ca/Si в сырьевой смеси = 0,45, так что значение сравнимо с наблюдаемым в сырьевых смесях с низким Ca/Si (фиг. 11D). Еще больший пик наблюдали при Ca/Si = 0,9, вероятно, показывая непрореагировавший Са(OH)2 из гидротермического процесса.

Таблица 10. рН фильтрата, измеренный для высушенных гидротермически модифицированных материалов, полученных при помощи различных отношений Ca/Si в сырье

	0,075	0,15	0,3	0,6
Выщелачивание рH _{t=0}	10,9	11,2	12,2	12,3
Выщелачивание р $H_{t=24 ext{ iny 4}}$	11,0	11,5	12,3	12,3

[00291] Высвобождение натрия (Na) и алюминия (Al) можно также модулировать путем изменения Ca/Si в сырьевой смеси (фиг. 11D). Выщелачивание Al повышается во всем диапазоне значений Ca/Si, образуя, возможно, плато при максимальном протестированном отношении (0,9). Аналогичное наблюдение применимо к выщелачиванию Na, за исключением того, что незначительное снижение отмечают при 0,6, наибольшем протестированном Ca/Si в сырьевой смеси.

[00292] В общем, отношение Ca/Si контролирует степень гидротермической реакции и требует оптимизации для желаемого рабочего времени (t), температуры (T), состава сырья и желаемого минералогического состава в высушенном гидротермически модифицированном материале. Следует отметить, что низкое Ca/Si снижает буферность материала, что, в свою очередь, может влиять на выщелачивание минералов. Как обсуждалось ранее, способность регулировать рН в зависимости от атмосферы сушки облегчает использование этих высушенных гидротермически модифицированных материалов для рекультивации почв или для получения щелочных растворов для некоторых видов промышленностей/применений, включая, помимо прочего, геополимер, растворимое стекло, коллоидный диоксид кремния и растворы КОН/К₂CO₃.

Влияние Ca/Si на распределение частиц по размерам (PSD) для высушенных гидротермически модифицированных материалов

[00293] PSD оценивали для каждого из отношений Ca/Si, используемых в исследовании, со сравнениями, сделанными между сырьевой смесью и высушенным гидротермически модифицированным материалом. Анализ размера частиц проводили с водой в качестве дисперсионной среды в отсутствие обработки ультразвуком. Для сырьевых смесей с более низким Ca/Si график эффективного диаметра относительно дифференциального объема показывает небольшое отклонение между материалами до и после обработки. Только при Ca/Si = 0,3 и 0,6 наблюдали значительные изменения (фиг. 11F). Для сырьевых смесей с Ca/Si = 0,6, возможно, что агломерация частиц дает плечо <20 мкм. Обнаружили, что степень конверсии К-полевого шпата повышалась, когда повышалось отношение Ca/Si. Кроме того, повышенная степень конверсии К-полевого шпата также отражается в повышении количества небольших частиц.

[00294] В общем, отношение Ca/Si играет значительную роль при обработке. Щелочноземельный компонент в сырьевой смеси регулирует щелочность/рН гидротермического процесса, что, в свою очередь, обуславливает кинетику растворения решетки щелочного алюмосиликата и потенциально течение всей реакции. Распределение фаз чувствительно к концентрации Ca/Si в воде, например, обогащенная Са среда предпочтительно ускоряет рост гидрата силиката дикальция, соединения с обогащенной по Са стехиометрией. Поглощение щелочного катиона вновь образованными фазами силиката кальция зависит от Ca/Si в растворе, например, растворы с низким Ca/Si увеличивают распределение щелочной решетки в твердой фазе как части фаз силиката кальция. Эти наблюдения показали, что химию и распределение фаз высушенного гидротермически модифицированного материала контроля онжом подогнать путем отношений щелочноземельный элемент/Si и/или щелочноземельный элемент/щелочной элемент в растворе гидротермического процесса.

Пример 6: Понимание роли PSD сырьевой смеси при обработке

[00295] Сырьевой материал, содержащий К-полевой шпат (<2 мм), измельчали (50 г/проход) в течение 1 мин. Измельченный материал затем просеивали в сухом виде при помощи сита ASTM E11 №70 (212 мкм), 100 (150 мкм), 140 (106 мкм) и 325 (45 мкм) с получением четырех фракций, показанных в PSD (фиг. 30).

[00296] Сырьевые смеси затем получали физическим смешиванием указанных фракций с желаемым количеством CaO, а не совместным измельчением. Высушенные гидротермически модифицированные материалы получали из четырех фракций. PSD высушенных гидротермически модифицированных материалов измеряли (фиг. 31A) и накладывали на PSD соответствующего сырьевого материала (фиг. 31B), чтобы отметить подобие и отклонения. В основном, было сильное сходство материалов до и после обработки только с некоторыми незначительным отличиями, отмеченными при \overline{d} =85 мкм и \overline{d} =17 мкм. Следовательно, PSD высушенного гидротермически модифицированного материала можно регулировать путем изменения PSD сырьевого материала.

[00297] Исследовали влияние PSD сырьевой смеси на выщелачивание элементов. Высвобождение К было максимальным для среднего размера частиц 85 мкм. Большие размеры частиц 151 мкм и 220 мкм давали практически эквивалентные количества высвободившегося К, причем частицы наименьшего размера давали промежуточное значение (фиг. 31С). Для Na и Al самое большое высвобождение элементов происходило при самом маленьком среднем размере частиц. Выщелачивание, как правило, снижалось при увеличении размера частиц. Выщелачивание кальция было максимальным, когда PSD сырьевой смеси составляло 220 мкм, причем никакого выщелачивания не детектировали ни

при 85 мкм, ни при 17 мкм (фиг. 31D).

[00298] Согласно данным реакционную способность сырьевого материала можно регулировать путем изменения степени измельчения сырьевого материала. Таким образом, площадь поверхности сырьевого материала может быть увеличена для активации реакционной способности сырьевого материала. Из-за сильной корреляции PSD сырьевого материала можно регулировать для получения желаемого PSD высушенного гидротермически модифицированного материала.

Пример 7: Чувствительность высушенного гидротермически модифицированного материала к декальцинации

[00299] Как показано на фиг. 7А, сушка высушенного гидротермически модифицированного материала при помощи СО₂ приводила к реакции декальцинации, которая исключает фазу гидрата силиката α-дикальция и замещает ее на фазу кальцита (таблица 11). Аморфная фаза все еще присутствует и несколько увеличивается. Для достижения данных в таблице 1 массовую долю фракции НТ, высушенного при помощи воздуха, нормализовали до НТ, высушенного при помощи СО₂, т.е. фракцию искусственной фазы добавляли для количественного определения фаз НТ, высушенного при помощи воздуха, соответствующих количеству СО₂, включенному в НТ, высушенного при помощи СО₂, как определено из массовой доли СаСО₃.

Таблица 11. Количественное определение фаз при помощи XRD, используя атмосферу для сушки на основе CO2 или воздуха

	Атмосфера для		
Фаза	CO_2	воздух	
К-полевой шпат	50,2	51,9	
Тоберморит	3,3	4,1	
Гидрат силиката α-дикальция	0	5,5	
Гидрогранат	8,4	10,9	
Альбит	0,6	3,1	
Панунцит	2,1	2,5	
Биотит	0	0,3	
Кальцит	14,2	0	
«CO ₂ »	н/о	6,5	
Содержание аморфной фазы	21,2	15,2	

[00300] Следующие экспериментальные установки выполняли для дополнительного изучения влияния сушки при помощи CO_2 на структуру и состав высушенного гидротермически модифицированного материала:

1) гидротермический (HT) материал сушили с надосадочной жидкостью в атмосфере X (Ar или CO_2).

- 2) Высушенный НТ материал промывали продутой Ar водой для удаления растворимого K (фиг. 27; например, KOH или K₂CO₃).
- 3) После фильтрования для удаления воды промытый материал (ретентат) сушили под вакуумом в колбе Шленка ($\sim 10^{-2}$ торр) в течение 24-36 ч.
 - 4) Высушенный промытый материал подвергали экспериментам на выщелачивание.

[00301] Как только высушенный гидротермически модифицированный материал промывали и сушили (Аг или СО₂), XRD использовали для определения минералогического состава каждой из фаз (таблица 12). Следует отметить, что фаза кальцита в промытом материале, высушенном при помощи СО₂, увеличивалась от 14,2 до 18,2, тогда как содержание аморфной фазы снижалась от 21,2 до 13,0. Другие изменения композиции также детектируемы.

Таблица 12. Количественное определение при помощи XRD промытых фаз, используя атмосферу для сушки на основе CO₂ или воздуха

	Атмосфера для сушки		
Фаза	CO_2	воздух	
К-полевой шпат	55,5	52,0	
Тоберморит	4,0	4,8	
Гидрат силиката α-дикальция	0	5,1	
Гидрогранат	6,8	11,6	
Альбит	2,5	2,8	
Панунцит	0	2,1	
Биотит	0	0,3	
Кальцит	18,2	0	
«CO ₂ »	н/о	6,5	
Содержание аморфной фазы	13,0	14,9	

[00302] Количество частиц большого размера меньше в промытом, чем в непромытом высушенном гидротермически модифицированном материале (фиг. 33A). Наложение HT, высушенного при помощи CO_2 , и промытого HT, высушенного при помощи CO_2 , показывает, что эффективный диаметр частиц остается таким же.

[00303] Изображения со сканирующего электронного микроскопа (SEM) промытого НТ, высушенного при помощи Аг, подтверждают, что можно обнаружить листы гидрата алюмосиликата кальция (C-A-S-H), окружающие К-полевой шпат. Кроме того, шаровидные фазы гидрограната внедрены в матрицу C-A-S-H (фиг. 33B и 33C). Фаза биотита также определена.

[00304] Изображения SEM промытого HT, высушенного при помощи CO_2 , обеспечивают дополнительное доказательство того, что карбонизация приводит к уплотнению и декальцинации листов C-A-S-H. Декальцинированный гидрогранат также

ясно изображен. Карбонизация ускоряет рост обогащенных Са многогранных частиц, обеспечивая другой структурно отличающийся признак (фиг. 33D и 33E).

[00305] Микрофотография SEM промытого HT, высушенного при помощи Ar, показана на фиг. 33F. Числа на изображении относятся к признакам, типичным для соответствующей фазы, которые были определены следующим образом: 1) К-полевой шпат (мироклин и ортоклаз), 2) C-A-S-H (тоберморит, гидрат силиката α-дикальция и аморфный), 3) гидрогранат и 4) CaCO₃/Ca(OH)₂. Подобные признаки использовали для идентификации фаз в промытом HT, высушенном при помощи CO₂.

[00306] Дисперсионная рентгеновская спектрометрия (EDS) использовалась для количественного определения номинальной атомной доли элементов K, Ca, Al и Si в каждой фазе (таблица 13). Хотя нет сильных различий для трех элементов, Ca-содержащие фазы характеризуются более низким Ca/(Al+Si) в высушенных при помощи CO₂ образцах, чем при сушке в Ar. Таким образом, CO₂ может «экстрагировать» Са из минералов при обработке. Следовательно, действие CO₂ на минералогический состав материала также показал возможность процесса «декальцинации», который приводит к образованию SiO₂ и Al₂O₃ из K-полевого шпата, как изображено на фиг. 33G. Превращение K-полевого шпата в его составляющие компоненты служит для дополнительного освещения пригодности раскрытых способов в массе промышленностей и применений.

 Таблица 13. Номинальная атомная доля фаз, определенных при помощи SEM и EDS

 Номинальная атомная доля

	K/	Ca/	Al/	Si/	
	$(M^a+Al+Si)$	(M+Al+Si)	(M+Al+Si)	(M+Al+Si)	
Гидротермически обработанный материал					
Промытый, высушенный при помощи Ar HT					
К-полевой шпат	0,18(2)	н/о	0,22(2)	0,6(1)	
C-A-S-H	0,01(1)	0,47(4)	0,09(2)	0,43(3)	
Гидрогранат	н/о	0,54(3)	0,16(3)	0,30(2)	
CaCO ₃ /Ca(OH) ₂	н/о	0,97(1)	н/о	0,3(2)	
Промытый, высушенный при помощи СО2 НТ					
К-полевой шпат	0,22(3)	н/о	0,17(3)	0,61(2)	
C-A-S-H	0,05(4)	0,08(5)	0,14(3)	0,73(4)	
Гидрогранат	н/о	0,23(3)	0,26(4)	0,51(2)	
CaCO ₃ /Ca(OH) ₂	0,01(1)	0,96(1)	0,01(1)	0,01(1)	

^а М соответствует К, или Са, или сумме К и Са

Пример 8: Зависимые от рН и концентрации выщелачивание и растворение Сравнение выщелачивания в CsNO₃/HNO₃ и гидроксиде тетраметиламмония [00307] Возможно, что степень выщелачивания можно повысить прии помощи

эффективного обмена катиона с калием в соответствующих фазах. На основе предположения, что катионный обмен происходит в гидратированных промежуточных слоях фазы тоберморита и/или аморфной фазы C-A-S-H, должен быть лимит для размера катиона, которому предполагаемые сайты обмена могут соответствовать. Таким образом, выщелачивание оценивали во множестве выщелачивающих растворов для получения понимания касательно размера катиона, способного обмениваться и затем высвобождать калий (K). В частности, сравнивали Cs^+ и NMe_4^+ (TMA) с радиусами катионов 1,67 Å и ~4,5 Å, соответственно. Используя выщелачивающий раствор CsNO₃/HNO₃ (рН 5), количество высвободившегося К значительно повышалось по сравнению с HNO₃ с pH 5 (фиг. 37A). Обнаружили, что Cs⁺, на основе его соответствующего размера, очень эффективен при катионном обмене с К+. С другой стороны, большой катион ТМА из гидроксида тетраметиламмония (ТМАОН) неэффективен при ионном обмене с сайтами, содержащими К⁺. Также ясно из результатов, что опосредованное гидроксидом растворение решетки не является основным механизмом для высвобождения К из твердой фазы. Кроме того, высушенный гидротермически модифицированный материал, как показано, стабильный при основных условиях ~ рН 12.

Высвобождение минералов в ацетатном буфере

[00308] Условия выщелачивания в буфере сравнивали со стандартным раствором HNO₃ (рH 5). Высвобождение К в присутствии ацетатного буфера (рН 5,3) только незначительно повышалось, но слабокислые буферные условия значительно ускоряли растворение Са-содержащих фаз (фиг. 37В). Как показано в буферных растворах с рН 5,3, компоненты высушенного гидротермически модифицированного материала могут растворяться, когда материал подвергают кислым рН. Кроме того, материал может служить в качестве пригодного источника растворимого Аl при кислых условиях (см. фиг. 37В и 26 для данных).

Выщелачивание элементов в CsNO₃ в промытом высушенном гидротермически модифицированном материале

[00309] Аналогично условиям, используемым в примере 7 (фиг. 32), высушенный гидротермически модифицированный материал промывали водой для отделения вклада высвобождения К из твердой фазы от растворимых компонентов. Основным отличием в этом испытании было то, что выщелачивающий раствор CsNO₃/HNO₃ использовали для понимания, могло ли высвобождение К из твердой фазы также быть увеличено эффективным катионным обменом с Cs⁺ (фиг. 37C).

[00310] К из твердой фазы содержит долю общего K, доступного для высвобождения, таким образом промытые материалы, высушенные или при помощи Ar,

или СО2, имеют меньшее высвобождение К, чем соответствующие непромытые образцы в (фиг. 37D). Эта выщелачивающем растворе HNO₃ разница дает растворимого/быстровысвобождающегося K В высушенном гидротермически модифицированном материале. В случае с сушкой при помощи СО2 массовый баланс обуславливает, что потеря К в НТ, высушенном при помощи СО2, происходит в твердой фазе (т.е. К, перераспределенный карбонизацией, см. фиг. 37Е).

[00311] На фиг. 37D и 37F сравнение сделано между выщелачиванием К в высушенном гидротермически модифицированном материале, впоследствии промытом водой, а затем повторно высушенном в условиях различных атмосфер. На основе данных обнаружили, что компоненты твердой фазы содействуют поглощению Сs и высвобождению К. Это подтверждается тремя материалами (HT, высушенный при помощи Ar, промытый HT, высушенный при помощи Ar, и промытый HT, высушенный при помощи CO₂), каждый из которых подвергали выщелачиванию в CsNO₃/HNO₃, которое во всех случаях показало большее высвобождение K, чем когда использовали раствор HNO₃ отдельно (фиг. 37F относительно фиг. 37D). Кроме того, сушка в атмосфере CO₂ в присутствии CsNO₃, как было обнаружено, имеет такой же эффект, что и выщелачивание в CsNO₃, обеспечивая другой подход к увеличению растворимого K.

Пример 9: Влияние дополнительного нагревания с обратным холодильником высушенного гидротермически модифицированного материала

[00312] Высушенный гидротермически модифицированный материал получали следующим образом:

- 1) 25 г сырьевой смеси (Ca/Si=0,3) в 100 г воды.
- 2) Гидротермическую обработку проводили при 200°C в течение 5 ч.
- 3) Объединенные твердые вещества/надосадочную жидкость сушили в атмосфере воздуха при 100-110°C в течение 18 ч.

[00313] Высушенный гидротермически модифицированный материал затем дополнительно нагревали с обратным холодильником при 90°С для изучения эффектов этой обработки. При времени обработки 5 ч и используя атмосферу воздуха, достигали сложного минералогического состава, подытоженного в таблице 14. Основными компонентами были Kfs (44,5% для объединенных ортоклаза/мироклина), аморфная фаза (26,7%) и тоберморит (17%). Тоберморит присутствовал в значительно большем количестве, чем в высушенном гидротермически модифицированном материале, полученном без дополнительного нагревания с обратным холодильником.

 Таблица 14. Минералогический состав нагретого с обратным холодильником

 материала

		Воздух-воздух-5 ч-96 ч_ нагревание с обратным холодильником_90°С
KAlSi ₃ O ₈	(Ортоклаз/полевой шпат)	12,2
KAlSi ₃ O ₈	(Микроклин)	32,3
Ca ₅ Si ₆ O ₁₆ (OH) ₂ ·4H ₂ O	(Тоберморит)	17
Ca ₂ SiO ₃ (OH) ₂	(Гидрат силиката α-дикальция)	0
$Ca_3Al_2(SiO_4)_{3-x}(OH)_{4x}$	(Плазолит/Гидрогроссуляр)	7,3
NaAlSi ₃ O ₈	(альбит)	2
(K,Na)AlSiO ₄	(Панунцит)	2,5
$K(Mg,Fe)_3(AlSi_3O_{10})(F,OH)_2$	(Биотит)	0
CaCO ₃	(Кальцит)	0
Содержание аморфной		26,7
фазы		
KFS (без панунцита)		44,5
KFS (с панунцитом)		47
Bcero		100

[00314] Нагретый с обратным холодильником высушенный гидротермически модифицированный материал также изучали в отношении его свойств высвобождения К (фиг. 36). Сравнивая тестируемые условия, выщелачивание, как было обнаружено, было больше, когда нагревание с обратным холодильником проводили в течение 24 ч. Увеличение количества времени до 96 ч значительно снижало способность материала к высвобождению К. Улавливание К в одной или более конкретных фазах может объяснять полученные результаты.

[00315] Все ссылки, статьи, публикации, патенты, публикации патентов и патентные заявки, цитируемые в настоящем документе, включены ссылкой во всей их полноте для всех целей. Однако упоминание любой ссылки, статьи, публикации, патента, публикации патента и патентной заявки, цитируемых в настоящем документе, не является и не должно приниматься как знание или любая форма предположения, что они составляют достоверный уровень техники или образуют часть общеизвестных знаний в любой стране мира.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ, включающий:

воздействие на первую композицию воды и условий, выбранных из группы, состоящей из тепла и давления, при этом получая комбинацию, которая содержит воду и вторую композицию; и

удаление, по меньшей мере, некоторой части воды из комбинации, при этом обеспечивая третью композицию;

причем:

первая композиция содержит первый силикат щелочного металла;

третья композиция содержит второй силикат щелочного металла; и

согласно тесту на высвобождение калия через 24 часа количество калия, высвободившееся из третьей композиции, по меньшей мере приблизительно в два раза больше, чем количество калия, высвободившееся из первой композиции.

2. Способ, включающий:

воздействие на первую композицию воды и условий, выбранных из группы, состоящей из тепла и давления, при этом получая комбинацию, содержащую воду и вторую композицию; и

удаление, по меньшей мере, некоторой части воды из комбинации, при этом обеспечивая третью композицию;

причем:

первая композиция содержит силикат щелочного металла в первом количестве;

третья композиция содержит силикат щелочного металла во втором количестве, которое меньше, чем первое количество; и

согласно тесту на высвобождение калия через 24 часа количество калия, высвободившееся из третьей композиции, по меньшей мере приблизительно в два раза больше, чем количество калия, высвободившееся из первой композиции.

3. Способ, включающий:

воздействие на первую композицию воды и условий, выбранных из группы, состоящей из тепла и давления, при этом получая комбинацию, содержащую воду и вторую композицию, причем вторая композиция содержит фазу К-полевого шпата; и

удаление, по меньшей мере, некоторой части воды из комбинации, при этом обеспечивая третью композицию;

причем:

третья композиция содержит фазу К-полевого шпата в количестве самое большее

приблизительно 65 масс. %; и

соблюдается по меньшей мере одно из следующего:

третья композиция дополнительно содержит по меньшей мере приблизительно 1 масс. % фазы гидрата силиката дикальция;

третья композиция дополнительно содержит по меньшей мере приблизительно 1 масс. % фазы тоберморита; и

третья композиция дополнительно содержит по меньшей мере приблизительно 1 масс. % фазы гидрограната.

- 4. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором согласно тесту на высвобождение калия через 24 часа количество калия, высвободившееся из третьей композиции, по меньшей мере приблизительно в три раза больше, чем количество калия, высвободившееся из первой композиции.
- 5. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором согласно тесту на высвобождение калия через 24 часа количество калия, высвободившееся из третьей композиции, по меньшей мере приблизительно в четыре раза больше, чем количество калия, высвободившееся из первой композиции.
- 6. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором согласно тесту на высвобождение калия через 24 часа количество калия, высвободившееся из третьей композиции, по меньшей мере приблизительно в пять раз больше, чем количество калия, высвободившееся из первой композиции.
- 7. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором согласно тесту на высвобождение калия через 24 часа количество калия, высвободившееся из третьей композиции, по меньшей мере приблизительно в 10 раз больше, чем количество калия, высвободившееся из первой композиции.
- 8. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором согласно тесту на высвобождение калия через 24 часа количество калия, высвободившееся из третьей композиции, по меньшей мере приблизительно в 25 раз больше, чем количество калия, высвободившееся из первой композиции.
- 9. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором согласно тесту на высвобождение калия через 24 часа количество калия, высвободившееся из третьей композиции, по меньшей мере приблизительно в 50 раз больше, чем количество калия, высвободившееся из первой композиции.
- 10. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором согласно тесту на высвобождение калия через 24 часа количество калия, высвободившееся из третьей композиции, по меньшей мере приблизительно в 100 раз больше, чем количество калия,

высвободившееся из первой композиции.

11. Способ, включающий:

воздействие на первую композицию воды и условий, выбранных из группы, состоящей из тепла и давления, при этом получая комбинацию, содержащую воду и вторую композицию;

удаление, по меньшей мере, некоторой части воды из комбинации, при этом обеспечивая третью композицию,

причем:

первая композиция содержит первый силикат щелочного металла;

третья композиция содержит второй силикат щелочного металла; и

согласно тесту на высвобождение калия через 24 часа количество калия, высвободившееся из третьей композиции, составляет по меньшей мере приблизительно 5000 мг калия на килограмм третьей композиции.

12. Способ, включающий:

воздействие на первую композицию условий, выбранных из группы, состоящей из тепла и давления, при этом получая вторую композицию;

удаление, по меньшей мере, некоторой части воды из комбинации, которая содержит: а) воду и b) вторую композицию, при этом обеспечивая третью композицию,

причем:

первая композиция содержит первый силикат щелочного металла;

третья композиция содержит второй силикат щелочного металла; и

согласно тесту на высвобождение кальция через 24 часа количество кальция, высвободившееся из третьей композиции, составляет по меньшей мере приблизительно 15 мг кальция на килограмм третьей композиции.

13. Способ, включающий:

воздействие на первую композицию воды и условий, выбранных из группы, состоящей из тепла и давления, при этом получая комбинацию, содержащую воду и вторую композицию;

удаление, по меньшей мере, некоторой части воды из комбинации, при этом обеспечивая третью композицию,

причем:

первая композиция содержит первый силикат щелочного металла;

третья композиция содержит второй силикат щелочного металла; и

согласно тесту на высвобождение алюминия через 24 часа количество алюминия, высвободившееся из третьей композиции, составляет самое большее приблизительно 50 мг

алюминия на килограмм третьей композиции.

14. Способ, включающий:

воздействие на первую композицию воды и условий, выбранных из группы, состоящей из тепла и давления, при этом получая комбинацию, содержащую вторую композицию;

удаление, по меньшей мере, некоторой части воды из комбинации, при этом обеспечивая третью композицию,

причем:

первая композиция содержит первый силикат щелочного металла;

третья композиция содержит второй силикат щелочного металла; и

согласно тесту на высвобождение алюминия через 24 часа количество алюминия, высвободившееся из третьей композиции, составляет самое большее приблизительно 10 мг алюминия на килограмм третьей композиции.

15. Способ, включающий:

воздействие на первую композицию воды и условий, выбранных из группы, состоящей из тепла и давления, при этом получая комбинацию, содержащую вторую композицию;

удаление, по меньшей мере, некоторой части воды из комбинации, при этом обеспечивая третью композицию,

причем:

первая композиция содержит первый силикат щелочного металла;

третья композиция содержит второй силикат щелочного металла; и

согласно тесту на высвобождение кремния через 24 часа количество кремния, высвободившееся из третьей композиции, составляет по меньшей мере приблизительно 40 мг кремния на килограмм третьей композиции.

16. Способ, включающий:

воздействие на первую композицию воды и условий, выбранных из группы, состоящей из тепла и давления, при этом получая комбинацию, содержащую вторую композицию;

удаление, по меньшей мере, некоторой части воды из комбинации, при этом обеспечивая третью композицию,

причем:

первая композиция содержит первый силикат щелочного металла;

третья композиция содержит второй силикат щелочного металла; и

согласно тесту на высвобождение натрия через 24 часа количество натрия,

высвободившееся из третьей композиции, составляет по меньшей мере приблизительно 5 мг натрия на килограмм третьей композиции.

17. Способ, включающий:

воздействие на первую композицию воды и условий, выбранных из группы, состоящей из тепла и давления, при этом получая комбинацию, содержащую вторую композицию;

удаление, по меньшей мере, некоторой части воды из комбинации, при этом обеспечивая третью композицию,

причем:

первая композиция содержит первый силикат щелочного металла;

третья композиция содержит второй силикат щелочного металла; и

согласно тесту на высвобождение магния через 24 часа количество магния, высвободившееся из третьей композиции, составляет по меньшей мере приблизительно 5 мг магния на килограмм третьей композиции.

18. Способ, включающий:

воздействие на первую композицию воды и условий, выбранных из группы, состоящей из тепла и давления, при этом получая комбинацию, содержащую воду и вторую композицию;

удаление, по меньшей мере, некоторой части воды из комбинации, при этом обеспечивая третью композицию,

причем:

первая композиция содержит первый силикат щелочного металла;

третья композиция содержит второй силикат щелочного металла; и

согласно тесту на высвобождение калия через одну минуту количество калия, высвободившееся из третьей композиции, составляет по меньшей мере приблизительно 5000 мг калия на килограмм третьей композиции.

19. Способ, включающий:

воздействие на первую композицию воды и условий, выбранных из группы, состоящей из тепла и давления, при этом получая комбинацию, содержащую воду и вторую композицию;

удаление, по меньшей мере, некоторой части воды из комбинации, при этом обеспечивая третью композицию,

причем:

первая композиция содержит первый силикат щелочного металла;

третья композиция содержит второй силикат щелочного металла; и

третья композиция имеет относительное высвобождение калия по меньшей мере приблизительно пять.

- 20. Способ по любому из пп. 1 и 11-19, в котором первый силикат щелочного металла содержит по меньшей мере один член, выбранный из группы, состоящей из К-полевого шпата, кальсилита, флогопита, мусковита, биотита, трахита, риолита, слюд, ультракалиевого сиенита, лейцита, нефелина, сиенита, фонолита, фенита, уграндита, санидина, аплита и пегматита и их комбинаций.
- 21. Способ по любому из пп. 1 и 11-20, в котором первый силикат щелочного металла содержит К-полевой шпат.
- 22. Способ по любому из пп. 1 и 11-21, в котором второй силикат щелочного металла содержит по меньшей мере один член, выбранный из группы, состоящей из К-полевого шпата, кальсилита, флогопита, мусковита, биотита, трахита, риолита, слюд, ультракалиевого сиенита, лейцита, нефелина, сиенита, фонолита, фенита, уграндита, санидина, аплита и пегматита и их комбинаций.
- 23. Способ по любому из пп. 1 и 11-22, в котором второй силикат щелочного металла содержит К-полевой шпат.
- 24. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором третья композиция имеет большее содержание калия, чем вторая композиция.
- 25. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором третья композиция содержит:

фазу К-полевого шпата; и

фазу гидрата силиката кальция, содержащую по меньшей мере одну фазу, выбранную из группы, состоящей из фазы гидрата силиката дикальция, фазы тоберморита и фазы гидрограната;

причем:

третья композиция содержит фазу K-полевого шпата в количестве самое большее приблизительно 65 масс. %; и

по меньшей мере одно из следующего соблюдается:

третья композиция содержит по меньшей мере приблизительно 1 масс. % фазы гидрата силиката дикальция;

третья композиция содержит по меньшей мере приблизительно 1 масс. % фазы тоберморита; и

третья композиция содержит по меньшей мере приблизительно 1 масс. % фазы гидрограната.

26. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором количество

алюминия, высвободившееся из третьей композиции, составляет самое большее приблизительно 25 мг алюминия на килограмм третьей композиции.

- 27. Способ по любому из пп. 1-23, в котором количество алюминия, высвободившееся из третьей композиции, составляет самое большее приблизительно 10 мг алюминия на килограмм третьей композиции.
- 28. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором количество магния, высвободившееся из третьей композиции, составляет по меньшей мере приблизительно 100 мг магния на килограмм третьей композиции.
- 29. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором удаление воды из комбинации включает сушку комбинации.
- 30. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором удаление воды из комбинации включает мгновенную сушку комбинации.
- 31. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором удаление воды из комбинации включает сушку под вакуумом комбинации.
- 32. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором воздействие на комбинацию происходит в течение по меньшей мере приблизительно 5 минут.
- 33. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором удаление, по меньшей мере, некоторой части воды из комбинации происходит в течение по меньшей мере приблизительно 15 минут.
- 34. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором удаление, по меньшей мере, некоторой части воды из комбинации происходит в течение по меньшей мере приблизительно 30 минут.
- 35. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором удаление, по меньшей мере, некоторой части воды из комбинации происходит в течение по меньшей мере приблизительно одного часа.
- 36. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором удаление, по меньшей мере, некоторой части воды из комбинации происходит в течение по меньшей мере приблизительно двух часов.
- 37. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором удаление, по меньшей мере, некоторой части воды из комбинации происходит в течение по меньшей мере приблизительно трех часов.
- 38. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором удаление, по меньшей мере, некоторой части воды из комбинации происходит в течение по меньшей мере приблизительно пяти часов.
 - 39. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором удаление, по

меньшей мере, некоторой части воды из комбинации происходит в течение по меньшей мере приблизительно 16 часов.

- 40. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором удаление, по меньшей мере, некоторой части воды из комбинации происходит в течение самое большее приблизительно 20 часов.
- 41. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором удаление воды из комбинации включает нагревание комбинации по меньшей мере до приблизительно 50°C.
- 42. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором удаление воды из комбинации включает нагревание комбинации по меньшей мере до приблизительно 100°C.
- 43. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором удаление воды из комбинации включает нагревание комбинации по меньшей мере до приблизительно 150°C.
- 44. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором удаление воды из комбинации включает нагревание комбинации самое большее до приблизительно 200°C.
- 45. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором удаление воды из комбинации включает воздействие на комбинацию атмосферного давления.
- 46. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором удаление воды из комбинации включает воздействие на комбинацию давления по меньшей мере приблизительно 5 атм.
- 47. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором удаление воды из комбинации включает воздействие на комбинацию давления по меньшей мере приблизительно 30 атм.
- 48. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором удаление воды из комбинации включает воздействие на комбинацию давления по меньшей мере приблизительно 50 атм.
- 49. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором удаление воды из комбинации включает воздействие на комбинацию давления самое большее приблизительно 80 атм.
- 50. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором при удалении воды из комбинации на комбинацию воздействуют реакционноспособной атмосферой.
- 51. Способ по п. 50, в котором реакционноспособная атмосфера содержит по меньшей мере один член, выбранный из группы, состоящей из воздуха, кислорода, аммиака, мооксида углерода и диоксида углерода.
- 52. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором при удалении воды из комбинации на комбинацию воздействуют атмосферой, содержащей воздух.
 - 53. Способ по любому из пп. 1-49, в котором при удалении воды из комбинации на

комбинацию воздействуют инертной атмосферой.

- 54. Способ по п. 53, в котором инертная атмосфера содержит по меньшей мере один член, выбранный из группы, состоящей из аргона и азота.
- 55. Способ по п. 2 или п. 3, в котором силикат щелочного металла содержит по меньшей мере один член, выбранный из группы, состоящей из К-полевого шпата, кальсилита, флогопита, мусковита, биотита, трахита, риолита, слюд, ультракалиевого сиенита, лейцита, нефелина, сиенита, фонолита, фенита, уграндита, санидина, аплита и пегматита и их комбинаций.
- 56. Способ по п. 2 или п. 3, в котором силикат щелочного металла содержит Кполевой шпат.
- 57. Способ по любому из предшествующих пунктов, дополнительно включающий измельчение предварительной комбинации, которая содержит: а) силикат щелочного металла и b) по меньшей мере один член, выбранный группы, состоящей из оксида щелочного металла, гидроксида щелочного металла, оксида щелочноземельного металла и гидроксида щелочноземельного металла, при этом обеспечивая первую композицию.
- 58. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором условия, которым подвергают на композицию, включают температуру по меньшей мере приблизительно 150°C.
- 59. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором условия, которым подвергают на композицию, включают температуру по меньшей мере приблизительно 200°С.
- 60. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором условия, которым подвергают на композицию, включают температуру по меньшей мере приблизительно 220°C.
- 61. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором условия, которым подвергают на композицию, включают температуру по меньшей мере приблизительно 230° C
- 62. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором условия, которым подвергают первую композицию, включают температуру самое большее приблизительно 300° C.
- 63. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором условия, которым подвергают первую композицию, включают давление по меньшей мере приблизительно 5 атм.
- 64. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором условия, которым подвергают первую композицию, включают давление по меньшей мере приблизительно 30

атм.

- 65. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором условия, которым подвергают первую композицию, включают давление по меньшей мере приблизительно 50 атм.
- 66. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором условия, которым подвергают первую композицию, включают давление самое большее приблизительно 80 атм.
- 67. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором воздействие на первую композицию происходит в течение по меньшей мере приблизительно 5 минут.
- 68. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором воздействие на первую композицию происходит в течение по меньшей мере приблизительно 1 часа.
- 69. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором воздействие на первую композицию происходит в течение по меньшей мере приблизительно 10 часов.
- 70. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором воздействие на первую композицию происходит в течение самое большее приблизительно 20 часов.
- 71. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором первая композиция содержит отношение кальция к кремнию по меньшей мере приблизительно 0,075.
- 72. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором первая композиция содержит отношение кальция к кремнию по меньшей мере приблизительно 0,15.
- 73. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором первая композиция содержит отношение кальция к кремнию по меньшей мере приблизительно 0,3.
- 74. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором первая комбинация содержит отношение кальция к кремнию самое большее приблизительно 0,6.
- 75. Способ по любому из пп. 57-74, в котором измельчение включает измельчение на шаровой мельнице.
- 76. Способ по любому из пп. 57-74, в котором измельчение включает измельчение на стержневой мельнице.
- 77. Способ по любому из пп. 57-76, в котором предварительная комбинация содержит по меньшей мере один член, выбранный из группы, состоящей из гидроксида калия, оксида калия, карбоната калия, оксида кальция, гидроксида кальция, карбоната кальция, карбоната магния и их комбинаций.
- 78. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором третья композиция содержит цеолит.
- 79. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором третья композиция представляет собой удобрение.

- 80. Способ по п. 79, в котором удобрение представляет собой калийное удобрение.
- 81. Способ по п. 79 или п. 80, в котором удобрение представляет собой кальциевое удобрение.
- 82. Способ по любому из пп. 79-81, в котором удобрение представляет собой кремниевое удобрение.
- 83. Способ по любому из пп. 79-82, в котором удобрение представляет собой натриевое удобрение.
- 84. Способ по любому из пп. 79-83, в котором удобрение представляет собой магниевое удобрение.
- 85. Способ по п. 79, в котором удобрение представляет собой удобрение с несколькими питательными веществами.
- 86. Способ по любому из предшествующих пунктов, причем способ дает материал, пригодный в химии цемента.
- 87. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором третья композиция пригодна при получении щелочных растворов по меньшей мере для одной промышленности, выбранной из группы, состоящей из промышленности геополимеров, промышленности растворимого стекла и промышленности коллоидного диоксида кремния.
- 88. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором третья композиция пригодна при рекультивации почв.
- 89. Способ по любому из предшествующих пунктов, дополнительно включающий использование третьей композиция в качестве удобрения.
 - 90. Способ по п. 89, в котором удобрение представляет собой калийное удобрение.
- 91. Способ по п. 89 или п. 90, в котором удобрение представляет собой кальциевое удобрение.
- 92. Способ по любому из пп. 89-91, в котором удобрение представляет собой кремниевое удобрение.
- 93. Способ по любому из пп. 89-92, в котором удобрение представляет собой натриевое удобрение.
- 94. Способ по любому из пп. 89-93, в котором удобрение представляет собой магниевое удобрение.
- 95. Способ по п. 89, в котором удобрение представляет собой удобрение с несколькими питательными веществами.
- 96. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором третья композиция представляет собой почвоулучшитель.
 - 97. Способ по любому из предшествующих пунктов, дополнительно включающий

использование второй композиции для получения щелочного раствора по меньшей мере для одной промышленности, выбранной из группы, состоящей из промышленности геополимеров, промышленности растворимого стекла и промышленности коллоидного диоксида кремния.

- 98. Способ по любому из предшествующих пунктов, дополнительно включающий использование второй композиция при рекультивации почв.
 - 99. Композиция, содержащая:

фазу К-полевого шпата и

фазу гидрата силиката кальция, содержащую по меньшей мере одну фазу, выбранную из группы, состоящей из фазы гидрата силиката дикальция, фазы тоберморита и фазы гидрограната;

причем:

композиция содержит фазу К-полевого шпата в количестве самое большее приблизительно 65 масс. %; и

соблюдается по меньшей мере одно из следующего:

композиция содержит по меньшей мере приблизительно 1 масс. % фазы гидрата силиката дикальция;

композиция содержит по меньшей мере приблизительно 1 масс. % фазы тоберморита; и

композиция содержит по меньшей мере приблизительно 1 масс. % фазы гидрограната.

- 100. Композиция по п. 99, причем композиция содержит самое большее приблизительно 60 масс. % фазы K-полевого шпата.
- 101. Композиция по п. 99, причем композиция содержит самое большее приблизительно 55 масс. % фазы К-полевого шпата.
- 102. Композиция по п. 99, причем композиция содержит самое большее приблизительно 50 масс. % фазы К-полевого шпата.
- 103. Композиция по п. 99, причем композиция содержит самое большее приблизительно 45 масс. % фазы K-полевого шпата.
- 104. Композиция по п. 99, причем композиция содержит самое большее приблизительно 40 масс. % фазы К-полевого шпата.
- 105. Композиция по п. 99, причем композиция содержит самое большее приблизительно 34,9 масс. % фазы К-полевого шпата.
- 106. Композиция по п. 99, причем композиция содержит самое большее приблизительно 32,3 масс. % фазы К-полевого шпата.

- 107. Композиция по любому из пп. 99-106, причем композиция содержит по меньшей мере приблизительно 1 масс. % фазы К-полевого шпата.
- 108. Композиция по любому из пп. 99-107, причем композиция содержит по меньшей мере приблизительно 5 масс. % фазы К-полевого шпата.
- 109. Композиция по любому из пп. 99-108, причем композиция содержит по меньшей мере приблизительно 10 масс. % фазы К-полевого шпата.
- 110. Композиция по любому из пп. 99-110, причем композиция содержит по меньшей мере приблизительно 1 масс. % фазы гидрата силиката кальция.
- 111. Композиция по любому из пп. 99-111, причем композиция содержит по меньшей мере приблизительно 2 масс. % фазы гидрата силиката кальция.
- 112. Композиция по любому из пп. 99-111, причем композиция содержит по меньшей мере приблизительно 3 масс. % фазы гидрата силиката кальция.
- 113. Композиция по любому из пп. 99-112, причем композиция содержит по меньшей мере приблизительно 5 масс. % фазы гидрата силиката кальция.
- 114. Композиция по любому из пп. 99-113, причем композиция содержит по меньшей мере приблизительно 10 масс. % фазы гидрата силиката кальция.
- 115. Композиция по любому из пп. 99-114, причем композиция содержит по меньшей мере приблизительно 15 масс. % фазы гидрата силиката кальция.
- 116. Композиция по любому из пп. 99-115, причем композиция содержит по меньшей мере приблизительно 20 масс. % фазы гидрата силиката кальция.
- 117. Композиция по любому из пп. 99-116, причем композиция содержит по меньшей мере приблизительно 25 масс. % фазы гидрата силиката кальция.
- 118. Композиция по любому из пп. 99-117, причем композиция содержит самое большее 30 масс. % фазы гидрата силиката кальция.
- 119. Композиция по любому из пп. 99-118, причем композиция содержит фазу гидрата силиката кальция в количестве самое большее приблизительно 25 масс. %.
- 120. Композиция по любому из пп. 99-119, причем композиция содержит фазу гидрата силиката кальция в количестве самое большее приблизительно 20 масс. %.
- 121. Композиция по любому из пп. 99-120, причем композиция содержит фазу гидрата силиката кальция в количестве самое большее приблизительно 15 масс. %.
- 122. Композиция по любому из пп. 99-121, причем композиция содержит от приблизительно 1 масс. % до приблизительно 30 масс. % фазы гидрата силиката кальция.
- 123. Композиция по любому из пп. 99-122, причем композиция содержит фазу гидрата силиката дикальция в количестве по меньшей мере приблизительно 1 масс. %.
 - 124. Композиция по любому из пп. 99-123, причем композиция содержит фазу

- гидрата силиката дикальция в количестве по меньшей мере приблизительно 5 масс. %.
- 125. Композиция по любому из пп. 99-124, причем композиция содержит фазу гидрата силиката дикальция в количестве по меньшей мере приблизительно 10 масс. %.
- 126. Композиция по любому из пп. 99-125, причем композиция содержит фазу гидрата силиката дикальция в количестве по меньшей мере приблизительно 15 масс. %.
- 127. Композиция по любому из пп. 99-126, причем композиция содержит фазу гидрата силиката дикальция в количестве по меньшей мере приблизительно 20 масс. %.
- 128. Композиция по любому из пп. 99-127, причем композиция содержит фазу гидрата силиката дикальция в количестве по меньшей мере приблизительно 25 масс. %.
- 129. Композиция по любому из пп. 99-128, причем композиция содержит фазу гидрата силиката дикальция в количестве по меньшей мере приблизительно 30 масс. %.
- 130. Композиция по любому из пп. 99-129, причем композиция содержит фазу гидрата силиката дикальция в количестве по меньшей мере приблизительно 35 масс. %.
- 131. Композиция по любому из пп. 99-130, причем композиция содержит фазу гидрата силиката дикальция в количестве самое большее приблизительно 40 масс. %.
- 132. Композиция по любому из пп. 99-130, причем композиция содержит фазу гидрата силиката дикальция в количестве самое большее приблизительно 38,6 масс. %.
- 133. Композиция по любому из пп. 99-130, причем композиция содержит фазу гидрата силиката дикальция в количестве самое большее приблизительно 37,7 масс. %.
- 134. Композиция по любому из пп. 99-130, причем композиция содержит фазу гидрата силиката дикальция в количестве самое большее приблизительно 35 масс. %.
- 135. Композиция по любому из пп. 99-130, причем композиция содержит фазу гидрата силиката дикальция в количестве самое большее приблизительно 30 масс. %.
- 136. Композиция по любому из пп. 99-135, причем композиция содержит фазу тоберморита в количестве по меньшей мере приблизительно 1 масс. %.
- 137. Композиция по любому из пп. 99-136, причем композиция содержит фазу тоберморита в количестве по меньшей мере приблизительно 2 масс. %.
- 138. Композиция по любому из пп. 99-137, причем композиция содержит фазу тоберморита в количестве по меньшей мере приблизительно 3 масс. %.
- 139. Композиция по любому из пп. 99-138, причем композиция содержит фазу тоберморита в количестве по меньшей мере приблизительно 4 масс. %.
- 140. Композиция по любому из пп. 99-139, причем композиция содержит фазу тоберморита в количестве по меньшей мере приблизительно 5 масс. %.
- 141. Композиция по любому из пп. 99-140, причем композиция содержит фазу тоберморита в количестве по меньшей мере приблизительно 6 масс. %.

- 142. Композиция по любому из пп.99-141, причем композиция содержит фазу тоберморита в количестве по меньшей мере приблизительно 7 масс. %.
- 143. Композиция по любому из пп. 99-142, причем композиция содержит фазу тоберморита в количестве по меньшей мере приблизительно 8 масс. %.
- 144. Композиция по любому из пп. 99-143, причем композиция содержит фазу тоберморита в количестве по меньшей мере приблизительно 9 масс. %.
- 145. Композиция по любому из пп. 99-144, причем композиция содержит фазу тоберморита в количестве по меньшей мере приблизительно 10 масс. %.
- 146. Композиция по любому из пп. 99-144, причем композиция содержит фазу тоберморита в количестве самое большее приблизительно 10 масс. %.
- 147. Композиция по любому из пп. 99-144, причем композиция содержит фазу тоберморита в количестве самое большее приблизительно 9 масс. %.
- 148. Композиция по любому из пп. 99-144, причем композиция содержит фазу тоберморита в количестве самое большее приблизительно 8 масс. %.
- 149. Композиция по любому из пп. 99-148, причем композиция содержит фазу гидрограната в количестве по меньшей мере приблизительно 1 масс. %.
- 150. Композиция по любому из пп. 99-149, причем композиция содержит фазу гидрограната в количестве по меньшей мере приблизительно 5 масс. %.
- 151. Композиция по любому из пп. 99-150, причем композиция содержит фазу гидрограната в количестве по меньшей мере приблизительно 8 масс. %.
- 152. Композиция по любому из пп. 99-151, причем композиция содержит фазу гидрограната в количестве по меньшей мере приблизительно 9 масс. %.
- 153. Композиция по любому из пп. 99-152, причем композиция содержит фазу гидрограната в количестве по меньшей мере приблизительно 10 масс. %.
- 154. Композиция по любому из пп. 99-153, причем композиция содержит фазу гидрограната в количестве по меньшей мере приблизительно 11 масс. %.
- 155. Композиция по любому из пп. 99-154, причем композиция содержит фазу гидрограната в количестве по меньшей мере приблизительно 12 масс. %.
- 156. Композиция по любому из пп. 99-155, причем композиция содержит фазу гидрограната в количестве по меньшей мере приблизительно 13 масс. %.
- 157. Композиция по любому из пп. 99-156, причем композиция содержит фазу гидрограната в количестве самое большее приблизительно 15 масс. %.
- 158. Композиция по любому из пп. 99-156, причем композиция содержит фазу гидрограната в количестве самое большее приблизительно 13,2 масс. %.
 - 159. Композиция по любому из пп. 99-156, причем композиция содержит фазу

- гидрограната в количестве самое большее приблизительно 12,7 масс. %.
- 160. Композиция по любому из пп. 99-156, причем композиция содержит фазу гидрограната в количестве самое большее приблизительно 12 масс. %.
- 161. Композиция по любому из пп. 99-156, причем композиция содержит фазу гидрограната в количестве самое большее приблизительно 11 масс. %.
- 162. Композиция по любому из пп. 99-156, причем композиция содержит фазу гидрограната в количестве самое большее приблизительно 10 масс. %.
- 163. Композиция по любому из пп. 99-156, причем композиция содержит фазу гидрограната в количестве самое большее приблизительно 9 масс. %.
- 164. Композиция по любому из пп. 99-156, причем композиция содержит фазу гидрограната в количестве самое большее приблизительно 8 масс. %.
- 165. Композиция по любому из пп. 99-156, причем композиция содержит фазу гидрограната в количестве самое большее приблизительно 5 масс. %.
- 166. Композиция по любому из пп. 99-156, причем композиция содержит фазу гидрограната в количестве самое большее приблизительно 1 масс. %.
- 167. Композиция по любому из пп. 99-166, в которой фаза гидрограната содержит плазолит или гидрогроссуляр.
- 168. Композиция по любому из пп. 99-167, дополнительно содержащая аморфную фазу.
- 169. Композиция по п. 168, причем композиция содержит самое большее приблизительно 51,1 масс. % аморфной фазы.
- 170. Композиция по п. 168, причем композиция содержит самое большее приблизительно 50 масс. % аморфной фазы.
- 171. Композиция по п. 168, причем композиция содержит самое большее приблизительно 49 масс. % аморфной фазы.
- 172. Композиция по п. 168, причем композиция содержит самое большее приблизительно 48 масс. % аморфной фазы.
- 173. Композиция по п. 168, причем композиция содержит самое большее приблизительно 47 масс. % аморфной фазы.
- 174. Композиция по п. 168, причем композиция содержит самое большее приблизительно 46 масс. % аморфной фазы.
- 175. Композиция по п. 168, причем композиция содержит самое большее приблизительно 45 масс. % аморфной фазы.
- 176. Композиция по любому из пп. 168-175, причем композиция содержит по меньшей мере приблизительно 18,2 масс. % аморфной фазы.

- 177. Композиция по любому из пп. 168-176, в которой аморфная фаза содержит цеолит.
- 178. Композиция по любому из пп. 168-177, в которой аморфная фаза содержит по меньшей мере один член, выбранный из группы, состоящей из диоксида кремния и гидратов силиката кальция.
 - 179. Композиция по любому из пп. 99-178, дополнительно содержащая цеолит.
 - 180. Композиция по любому из пп. 99-179, дополнительно содержащая карбонаты.
- 181. Композиция по любому из пп. 99-180, причем композиция характеризуется высвобождением калия по меньшей мере приблизительно 5000 мг калия на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение калия через 24 часа.
- 182. Композиция по любому из пп. 99-181, причем композиция характеризуется высвобождением калия по меньшей мере приблизительно 6502 мг калия на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение калия через 24 часа.
- 183. Композиция по любому из пп. 99-182, причем композиция характеризуется высвобождением калия по меньшей мере приблизительно 10000 мг калия на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение калия через 24 часа.
- 184. Композиция по любому из пп. 99-183, причем композиция характеризуется высвобождением калия по меньшей мере приблизительно 10377 мг калия на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение калия через 24 часа.
- 185. Композиция по любому из пп. 99-184, причем композиция характеризуется высвобождением калия самое большее приблизительно 15000 мг калия на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение калия через 24 часа.
- 186. Композиция по любому из пп. 99-185, причем композиция характеризуется высвобождением кальция по меньшей мере 15 мг кальция на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение кальция через 24 часа.
- 187. Композиция по любому из пп. 99-186, причем композиция характеризуется высвобождением алюминия самое большее 10 мг алюминия на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение алюминия через 24 часа.
- 188. Композиция по любому из пп. 99-187, причем композиция характеризуется высвобождением кремния по меньшей мере 40 мг кремния на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение кремния через 24 часа.
- 189. Композиция по любому из пп. 99-188, причем композиция характеризуется высвобождением натрия по меньшей мере 5 мг натрия на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение натрия через 24 часа.
 - 190. Композиция по любому из пп. 99-189, причем композиция характеризуется

высвобождением магния по меньшей мере 5 мг магния на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение магния через 24 часа.

- 191. Композиция по любому из пп. 99-190, причем композиция характеризуется высвобождением калия по меньшей мере приблизительно 5000 мг калия на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение калия через одну минуту.
- 192. Композиция по любому из пп. 99-191, причем композиция характеризуется относительным высвобождением калия по меньшей мере приблизительно пять.
 - 193. Композиция, содержащая:

фазу К-полевого шпата,

причем композиция характеризуется высвобождением калия по меньшей мере приблизительно 5000 мг калия на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение калия через 24 часа.

- 194. Композиция по п. 193, причем композиция характеризуется высвобождением калия по меньшей мере приблизительно 6502 мг калия на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение калия через 24 часа.
- 195. Композиция по п. 193 или п. 194, причем композиция характеризуется высвобождением калия по меньшей мере приблизительно 6763 мг калия на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение калия через 24 часа.
- 196. Композиция по любому из пп. 193-195, причем композиция характеризуется высвобождением калия по меньшей мере приблизительно 7500 мг калия на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение калия через 24 часа.
- 197. Композиция по любому из пп. 193-196, причем композиция характеризуется высвобождением калия по меньшей мере приблизительно 10000 мг калия на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение калия через 24 часа.
- 198. Композиция по любому из пп. 192-197, причем композиция характеризуется высвобождением калия по меньшей мере приблизительно 10377 мг калия на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение калия через 24 часа.
- 199. Композиция по любому из пп. 193-198, причем композиция характеризуется высвобождением калия по меньшей мере приблизительно 11648 мг калия на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение калия через 24 часа.
- 200. Композиция по любому из пп. 193-199, причем композиция характеризуется высвобождением калия по меньшей мере приблизительно 15000 мг калия на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение калия через 24 часа.
- 201. Композиция по любому из пп. 193-199, причем композиция характеризуется высвобождением калия самое большее приблизительно 15000 мг калия на килограмм

композиции согласно тесту на высвобождение калия через 24 часа.

- 202. Композиция по любому из пп. 193-201, причем композиция характеризуется высвобождением кальция по меньшей мере приблизительно 15 мг кальция на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение кальция через 24 часа.
- 203. Композиция по любому из пп. 193-202, причем композиция характеризуется высвобождением алюминия самое большее приблизительно 10 мг алюминия на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение алюминия через 24 часа.
- 204. Композиция по любому из пп. 193-203, причем композиция характеризуется высвобождением кремния по меньшей мере приблизительно 40 мг кремния на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение кремния через 24 часа.
- 205. Композиция по любому из пп. 193-204, причем композиция характеризуется высвобождением натрия по меньшей мере приблизительно 5 мг натрия на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение натрия через 24 часа.
- 206. Композиция по любому из пп. 193-205, причем композиция характеризуется высвобождением магния по меньшей мере приблизительно 5 мг магния на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение магния через 24 часа.
- 207. Композиция по любому из пп. 193-206, причем композиция характеризуется высвобождением калия по меньшей мере приблизительно 5000 мг калия на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение калия через одну минуту.
- 208. Композиция по любому из пп. 193-207, причем композиция характеризуется относительным высвобождением калия по меньшей мере приблизительно пять.
 - 209. Композиция, содержащая:

фазу К-полевого шпата,

причем композиция характеризуется высвобождением кальция по меньшей мере приблизительно 15 мг кальция на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение кальция через 24 часа.

- 210. Композиция по п. 209, причем композиция характеризуется высвобождением кальция по меньшей мере приблизительно 16 мг кальция на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение кальция через 24 часа.
- 211. Композиция по п. 209 или п. 210, причем композиция характеризуется высвобождением кальция по меньшей мере приблизительно 34 мг кальция на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение кальция через 24 часа.
- 212. Композиция по любому из пп. 209-211, причем композиция характеризуется высвобождением кальция по меньшей мере приблизительно 50 мг кальция на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение кальция через 24 часа.

- 213. Композиция по любому из пп. 209-212, причем композиция характеризуется высвобождением кальция по меньшей мере приблизительно 63 мг кальция на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение кальция через 24 часа.
- 214. Композиция по любому из пп. 209-213, причем композиция характеризуется высвобождением кальция по меньшей мере приблизительно 100 мг кальция на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение кальция через 24 часа.
- 215. Композиция по любому из пп. 209-214, причем композиция характеризуется высвобождением кальция по меньшей мере приблизительно 250 мг кальция на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение кальция через 24 часа.
- 216. Композиция по любому из пп. 209-215, причем композиция характеризуется высвобождением кальция по меньшей мере приблизительно 315 мг кальция на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение кальция через 24 часа.
- 217. Композиция по любому из пп. 209-216, причем композиция характеризуется высвобождением кальция по меньшей мере приблизительно 355 мг кальция на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение кальция через 24 часа.
- 218. Композиция по любому из пп. 209-217, причем композиция характеризуется высвобождением кальция по меньшей мере приблизительно 500 мг кальция на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение кальция через 24 часа.
- 219. Композиция по любому из пп. 209-218, причем композиция характеризуется высвобождением кальция по меньшей мере приблизительно 631 мг кальция на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение кальция через 24 часа.
- 220. Композиция по любому из пп. 209-219, причем композиция характеризуется высвобождением кальция самое большее приблизительно 657 мг кальция на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение кальция через 24 часа.
- 221. Композиция по любому из пп. 209-220, причем композиция характеризуется высвобождением алюминия самое большее приблизительно 50 мг алюминия на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение алюминия через 24 часа.
- 222. Композиция по любому из пп. 209-221, причем композиция характеризуется высвобождением алюминия самое большее приблизительно 25 мг алюминия на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение алюминия через 24 часа.
- 223. Композиция по любому из пп. 209-222, причем композиция характеризуется высвобождением алюминия самое большее приблизительно 10 мг алюминия на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение алюминия через 24 часа.
- 224. Композиция по любому из пп. 209-223, причем композиция характеризуется высвобождением алюминия самое большее приблизительно 10 мг алюминия на килограмм

композиции согласно тесту на высвобождение алюминия через 24 часа.

- 225. Композиция по любому из пп. 209-224, причем композиция характеризуется высвобождением кремния по меньшей мере приблизительно 40 мг кремния на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение кремния через 24 часа.
- 226. Композиция по любому из пп. 209-225, причем композиция характеризуется высвобождением натрия по меньшей мере приблизительно 5 мг натрия на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение натрия через 24 часа.
- 227. Композиция по любому из пп. 209-226, причем композиция характеризуется высвобождением магния по меньшей мере приблизительно 5 мг магния на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение магния через 24 часа.
- 228. Композиция по любому из пп. 209-227, причем композиция характеризуется высвобождением калия по меньшей мере приблизительно 5000 мг калия на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение калия через одну минуту.
- 229. Композиция по любому из пп. 209-228, причем композиция характеризуется относительным высвобождением калия по меньшей мере приблизительно пять.
 - 230. Композиция, содержащая:

фазу К-полевого шпата,

причем композиция характеризуется высвобождением алюминия самое большее приблизительно 50 мг алюминия на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение алюминия через 24 часа.

- 231. Композиция по п. 230, причем композиция характеризуется высвобождением алюминия самое большее приблизительно 41 мг алюминия на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение алюминия через 24 часа.
- 232. Композиция по п. 230, причем композиция характеризуется высвобождением алюминия самое большее приблизительно 40 мг алюминия на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение алюминия через 24 часа.
- 233. Композиция по п. 230, причем композиция характеризуется высвобождением алюминия самое большее приблизительно 28 мг алюминия на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение алюминия через 24 часа.
- 234. Композиция по п. 230, причем композиция характеризуется высвобождением алюминия самое большее приблизительно 25 мг алюминия на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение алюминия через 24 часа.
- 235. Композиция по п. 230, причем композиция характеризуется высвобождением алюминия самое большее приблизительно 10 мг алюминия на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение алюминия через 24 часа.

- 236. Композиция по любому из пп. 230-235, причем композиция характеризуется высвобождением кремния по меньшей мере приблизительно 40 мг кремния на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение кремния через 24 часа.
- 237. Композиция по любому из пп. 230-236, причем композиция характеризуется высвобождением натрия по меньшей мере приблизительно 5 мг натрия на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение натрия через 24 часа.
- 238. Композиция по любому из пп. 230-237, причем композиция характеризуется высвобождением магния по меньшей мере приблизительно 5 мг магния на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение магния через 24 часа.
- 239. Композиция по любому из пп. 230-238, причем композиция характеризуется высвобождением калия по меньшей мере приблизительно 5000 мг калия на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение калия через одну минуту.
- 240. Композиция по любому из пп. 230-239, причем композиция характеризуется относительным высвобождением калия по меньшей мере приблизительно пять.
 - 241. Композиция, содержащая:

фазу К-полевого шпата,

причем композиция характеризуется высвобождением кремния по меньшей мере приблизительно 40 мг кремния на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение кремния через 24 часа.

- 242. Композиция по п. 241, причем композиция характеризуется высвобождением кремния по меньшей мере приблизительно 100 мг кремния на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение кремния через 24 часа.
- 243. Композиция по п. 241 или п. 242, причем композиция характеризуется высвобождением кремния по меньшей мере приблизительно 500 мг кремния на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение кремния через 24 часа.
- 244. Композиция по любому из пп. 241-243, причем композиция характеризуется высвобождением кремния по меньшей мере приблизительно 1000 мг кремния на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение кремния через 24 часа.
- 245. Композиция по любому из пп. 241-244, причем композиция характеризуется высвобождением кремния по меньшей мере приблизительно 1388 мг кремния на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение кремния через 24 часа.
- 246. Композиция по любому из пп. 241-245, причем композиция характеризуется высвобождением кремния по меньшей мере приблизительно 1500 мг кремния на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение кремния через 24 часа.
 - 247. Композиция по любому из пп. 241-246, причем композиция характеризуется

высвобождением кремния по меньшей мере приблизительно 1652 мг кремния на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение кремния через 24 часа.

- 248. Композиция по любому из пп. 241-247, причем композиция характеризуется высвобождением кремния самое большее приблизительно 1700 мг кремния на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение кремния через 24 часа.
- 249. Композиция по любому из пп. 241-248, причем композиция характеризуется высвобождением натрия по меньшей мере приблизительно 5 мг натрия на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение натрия через 24 часа.
- 250. Композиция по любому из пп. 241-249, причем композиция характеризуется высвобождением магния по меньшей мере приблизительно 5 мг магния на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение магния через 24 часа.
- 251. Композиция по любому из пп. 240-250, причем композиция характеризуется высвобождением калия по меньшей мере приблизительно 5000 мг калия на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение калия через одну минуту.
- 252. Композиция по любому из пп. 143-153, причем композиция характеризуется относительным высвобождением калия по меньшей мере приблизительно пять.
 - 253. Композиция, содержащая:

фазу К-полевого шпата,

причем композиция характеризуется высвобождением натрия по меньшей мере приблизительно 6,2 мг натрия на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение натрия через 24 часа.

- 254. Композиция по п. 253, причем композиция характеризуется высвобождением натрия по меньшей мере приблизительно 6,8 мг натрия на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение натрия через 24 часа.
- 255. Композиция по п. 253 или п. 254, причем композиция характеризуется высвобождением натрия по меньшей мере приблизительно 10 мг натрия на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение натрия через 24 часа.
- 256. Композиция по любому из пп. 253-255, причем композиция характеризуется высвобождением натрия по меньшей мере приблизительно 15 мг натрия на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение натрия через 24 часа.
- 257. Композиция по любому из пп. 253-256, причем композиция характеризуется высвобождением натрия по меньшей мере приблизительно 20 мг натрия на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение натрия через 24 часа.
- 258. Композиция по любому из пп. 253-257, причем композиция характеризуется высвобождением натрия по меньшей мере приблизительно 30 мг натрия на килограмм

композиции согласно тесту на высвобождение натрия через 24 часа.

- 259. Композиция по любому из пп. 253-258, причем композиция характеризуется высвобождением натрия по меньшей мере приблизительно 40 мг натрия на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение натрия через 24 часа.
- 260. Композиция по любому из пп. 253-259, причем композиция характеризуется высвобождением натрия по меньшей мере приблизительно 50 мг натрия на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение натрия через 24 часа.
- 261. Композиция по любому из пп. 253-260, причем композиция характеризуется высвобождением натрия по меньшей мере приблизительно 60 мг натрия на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение натрия через 24 часа.
- 262. Композиция по любому из пп. 253-261, причем композиция характеризуется высвобождением натрия по меньшей мере приблизительно 70 мг натрия на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение натрия через 24 часа.
- 263. Композиция по любому из пп. 253-262, причем композиция характеризуется высвобождением натрия по меньшей мере приблизительно 80 мг натрия на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение натрия через 24 часа.
- 264. Композиция по любому из пп. 253-263, причем композиция характеризуется высвобождением натрия по меньшей мере приблизительно 90 мг натрия на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение натрия через 24 часа.
- 265. Композиция по любому из пп. 253-264, причем композиция характеризуется высвобождением натрия по меньшей мере приблизительно 100 мг натрия на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение натрия через 24 часа.
- 266. Композиция по любому из пп. 253-265, причем композиция характеризуется высвобождением натрия самое большее приблизительно 100 мг натрия на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение натрия через 24 часа.
- 267. Композиция по любому из пп. 253-266, причем композиция характеризуется высвобождением магния по меньшей мере приблизительно 5 мг магния на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение магния через 24 часа.
- 268. Композиция по любому из пп. 253-267, причем композиция характеризуется высвобождением калия по меньшей мере приблизительно 5000 мг калия на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение калия через одну минуту.
- 269. Композиция по любому из пп. 155-170, причем композиция характеризуется относительным высвобождением калия по меньшей мере приблизительно пять.
 - 270. Композиция, содержащая:
 - фазу К-полевого шпата,

причем композиция характеризуется высвобождением магния по меньшей мере приблизительно 5 мг магния на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение магния через 24 часа.

- 271. Композиция по п. 270, причем композиция характеризуется высвобождением магния по меньшей мере приблизительно 7 мг магния на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение магния через 24 часа.
- 272. Композиция по п. 270 или п. 271, причем композиция характеризуется высвобождением магния по меньшей мере приблизительно 10 мг магния на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение магния через 24 часа.
- 273. Композиция по любому из пп. 270-272, причем композиция характеризуется высвобождением магния по меньшей мере приблизительно 20 мг магния на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение магния через 24 часа.
- 274. Композиция по любому из пп. 270-273, причем композиция характеризуется высвобождением магния по меньшей мере приблизительно 30 мг магния на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение магния через 24 часа.
- 275. Композиция по любому из пп. 270-274, причем композиция характеризуется высвобождением магния по меньшей мере приблизительно 40 мг магния на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение магния через 24 часа.
- 276. Композиция по любому из пп. 270-275, причем композиция характеризуется высвобождением магния по меньшей мере приблизительно 50 мг магния на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение магния через 24 часа.
- 277. Композиция по любому из пп. 270-276, причем композиция характеризуется высвобождением магния по меньшей мере приблизительно 75 мг магния на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение магния через 24 часа.
- 278. Композиция по любому из пп. 270-277, причем композиция характеризуется высвобождением магния по меньшей мере приблизительно 100 мг магния на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение магния через 24 часа.
- 279. Композиция по любому из пп. 270-278, причем композиция характеризуется высвобождением магния по меньшей мере приблизительно 500 мг магния на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение магния через 24 часа.
- 280. Композиция по любому из пп. 270-279, причем композиция характеризуется высвобождением магния по меньшей мере приблизительно 1000 мг магния на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение магния через 24 часа.
- 281. Композиция по любому из пп. 270-280, причем композиция характеризуется высвобождением магния самое большее приблизительно 2000 мг магния на килограмм

композиции согласно тесту на высвобождение магния через 24 часа.

- 282. Композиция по любому из пп. 270-281, причем композиция характеризуется высвобождением калия по меньшей мере приблизительно 5000 мг калия на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение калия через одну минуту.
- 283. Композиция по любому из пп. 270-282, причем композиция характеризуется относительным высвобождением калия по меньшей мере приблизительно пять.
 - 284. Композиция, содержащая:

фазу К-полевого шпата,

причем композиция характеризуется высвобождением калия по меньшей мере приблизительно 5000 мг калия на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение калия через одну минуту.

- 285. Композиция по п. 284, причем композиция характеризуется высвобождением калия по меньшей мере приблизительно 6000 мг калия на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение калия через одну минуту.
- 286. Композиция по п. 284, причем композиция характеризуется высвобождением калия по меньшей мере приблизительно 7000 мг калия на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение калия через одну минуту.
- 287. Композиция по п. 284, причем композиция характеризуется высвобождением калия по меньшей мере приблизительно 8000 мг калия на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение калия через одну минуту.
- 288. Композиция по п. 284, причем композиция характеризуется высвобождением калия по меньшей мере приблизительно 9000 мг калия на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение калия через одну минуту.
- 289. Композиция по п. 284, причем композиция характеризуется высвобождением калия по меньшей мере приблизительно 10000 мг калия на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение калия через одну минуту.
- 290. Композиция по п. 284, причем композиция характеризуется высвобождением калия по меньшей мере приблизительно 11000 мг калия на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение калия через одну минуту.
- 291. Композиция по любому из пп. 284-290, причем композиция характеризуется относительным высвобождением калия по меньшей мере приблизительно пять.
 - 292. Композиция, содержащая:

фазу К-полевого шпата,

причем композиция характеризуется относительным высвобождением калия по меньшей мере приблизительно пять.

- 293. Композиция по п. 194, причем композиция характеризуется относительным высвобождением калия по меньшей мере приблизительно шесть.
- 294. Композиция по п. 194, причем композиция характеризуется относительным высвобождением калия по меньшей мере приблизительно семь.
- 295. Композиция по п. 194, причем композиция характеризуется относительным высвобождением калия по меньшей мере приблизительно восемь.
- 296. Композиция по п. 194, причем композиция характеризуется относительным высвобождением калия по меньшей мере приблизительно девять.
- 297. Композиция по п. 194, причем композиция характеризуется относительным высвобождением калия по меньшей мере приблизительно 10.
- 298. Композиция по п. 194, причем композиция характеризуется относительным высвобождением калия по меньшей мере приблизительно 20.
- 299. Композиция по любому из пп. 193-298, дополнительно содержащая фазу гидрата силиката кальция.
- 300. Композиция по п. 299, в которой фаза гидрата силиката кальция содержит по меньшей мере одну фазу, выбранную из группы, состоящей из фазы гидрата силиката дикальция, фазы тоберморита и фазы гидрограната.
- 301. Композиция по п. 299 или п. 300, в которой соблюдается по меньшей мере одно из следующего:

композиция содержит по меньшей мере приблизительно 1 масс. % фазы гидрата силиката дикальция;

композиция содержит по меньшей мере приблизительно 1 масс. % фазы тоберморита; и

композиция содержит по меньшей мере приблизительно 1 масс. % фазы гидрограната.

- 302. Композиция по любому из пп. 99-301, дополнительно содержащая по меньшей мере один член, выбранный из группы, состоящей из гидроксида калия, оксида калия, карбоната калия, оксида кальция, гидроксида кальция, карбоната кальция, карбоната натрия, карбоната магния и их комбинаций.
- 303. Композиция по любому из пп. 99-302, дополнительно содержащая панунцит, портландит, альбит или их комбинации.
 - 304. Композиция, содержащая:

фазу К-полевого шпата;

где:

композиция содержит фазу К-полевого шпата в количестве самое большее

приблизительно 65 масс. %;

композиция получена из исходной композиции, содержащей более 65 масс. % К-полевого шпата;

согласно тесту на высвобождение калия через 24 часа количество калия, высвободившееся из композиции, по меньшей мере приблизительно в два раза больше, чем количество калия, высвободившееся из исходной композиции.

- 305. Композиция по п. 304, в которой согласно тесту на высвобождение калия через 24 часа количество калия, высвободившееся из композиции, по меньшей мере приблизительно в три раза больше, чем количество калия, высвободившееся из исходной композиции.
- 306. Композиция по п. 304 или п. 305, в которой согласно тесту на высвобождение калия через 24 часа количество калия, высвободившееся из композиции, по меньшей мере приблизительно в четыре раза больше, чем количество калия, высвободившееся из исходной композиции.
- 307. Композиция по любому из пп. 304-306, в которой согласно тесту на высвобождение калия через 24 часа количество калия, высвободившееся из композиции, по меньшей мере приблизительно в пять раз больше, чем количество калия, высвободившееся из исходной композиции.
- 308. Композиция по любому из пп. 304-307, в которой согласно тесту на высвобождение калия через 24 часа количество калия, высвободившееся из композиции, по меньшей мере приблизительно в 10 раз больше, чем количество калия, высвободившееся из исходной композиции.
- 309. Композиция по любому из пп. 304-308, в которой согласно тесту на высвобождение калия через 24 часа количество калия, высвободившееся из композиции, по меньшей мере приблизительно в 25 раз больше, чем количество калия, высвободившееся из исходной композиции.
- 310. Композиция по любому из пп. 304-309, в которой согласно тесту на высвобождение калия через 24 часа количество калия, высвободившееся из композиции, по меньшей мере приблизительно в 50 раз больше, чем количество калия, высвободившееся из исходной композиции.
- 311. Композиция по любому из пп. 304-310, в которой согласно тесту на высвобождение калия через 24 часа количество калия, высвободившееся из композиции, по меньшей мере приблизительно в 100 раз больше, чем количество калия, высвободившееся из исходной композиции.
 - 312. Композиция, содержащая:

фазу силиката щелочного металла; и

фазу гидрата силиката кальция, содержащую по меньшей мере одну фазу, выбранную из группы, состоящей из фазы гидрата силиката дикальция, фазы тоберморита и фазы гидрограната;

причем:

композиция содержит фазу силиката щелочного металла в количестве самое большее приблизительно 65 масс. %; и

по меньшей мере одно из следующего соблюдается:

композиция содержит по меньшей мере приблизительно 1 масс. % фазы гидрата силиката дикальция;

композиция содержит по меньшей мере приблизительно 1 масс. % фазы тоберморита; и

композиция содержит по меньшей мере приблизительно 1 масс. % фазы гидрограната.

313. Композиция, содержащая:

фазу силиката щелочного металла,

причем композиция характеризуется высвобождением калия по меньшей мере приблизительно 5000 мг калия на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение калия через 24 часа.

314. Композиция, содержащая:

фазу силиката щелочного металла,

причем композиция характеризуется высвобождением кальция по меньшей мере приблизительно 15 мг кальция на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение кальция через 24 часа.

315. Композиция, содержащая:

фазу силиката щелочного металла,

причем композиция характеризуется высвобождением алюминия самое большее приблизительно 10 мг алюминия на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение алюминия через 24 часа.

316. Композиция, содержащая:

фазу силиката щелочного металла,

причем композиция характеризуется высвобождением кремния по меньшей мере приблизительно 40 мг кремния на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение кремния через 24 часа.

317. Композиция, содержащая:

фазу силиката щелочного металла,

причем композиция характеризуется высвобождением натрия по меньшей мере приблизительно 6,2 мг натрия на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение натрия через 24 часа.

318. Композиция, содержащая:

фазу силиката щелочного металла,

причем композиция характеризуется высвобождением магния по меньшей мере приблизительно 5 мг магния на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение магния через 24 часа.

319. Композиция, содержащая:

фазу силиката щелочного металла,

причем композиция характеризуется высвобождением калия по меньшей мере приблизительно 5000 мг калия на килограмм композиции согласно тесту на высвобождение калия через одну минуту.

320. Композиция, содержащая:

фазу силиката щелочного металла;

причем:

композиция содержит фазу силиката щелочного металла в количестве самое большее приблизительно 65 масс. %;

композиция получена из исходной композиции, содержащей более 65 масс. % силиката щелочного металла;

согласно тесту на высвобождение калия через 24 часа количество калия, высвободившееся из композиции, по меньшей мере в два раза больше, чем количество калия, высвободившееся из исходной композиции.

321. Композиция, содержащая:

фазу силиката щелочного металла,

причем композиция характеризуется относительным высвобождением калия по меньшей мере приблизительно пять.

- 322. Композиция по любому из пп. 312-321, в которой силикат щелочного металла содержит по меньшей мере один член, выбранный из группы, состоящей из К-полевого шпата, кальсилита, флогопита, мусковита, биотита, трахита, риолита, слюд, ультракалиевого сиенита, лейцита, нефелина, сиенита, фонолита, фенита, уграндита, санидина, аплита и пегматита и их комбинаций.
- 323. Композиция по любому из пп. 312-322, в которой силикат щелочного металла содержит К-полевой шпат.

- 324. Композиция по любому из пп. 99-323, дополнительно содержащая углеродсодержащий материал.
- 325. Композиция по п. 324, в которой углеродсодержащий материал включает по меньшей мере один материал, выбранный из группы, состоящей из K_2CO_3 , Na_2CO_3 , $MgCO_3$ и $CaCO_3$.
- 326. Композиция по любому из пп. 99-325, причем композиция имеет многомодальное распределение частиц по размерам, включающее частицы с диаметром от приблизительно 1 микрона до приблизительно 1000 микронов.
- 327. Композиция по любому из пп. 99-326, причем композиция содержит агрегированные частицы с размером от приблизительно 100 микронов до приблизительно 1000 микронов.
- 328. Композиция по любому из пп. 99-327, причем композиция содержит частицы с удельной площадью поверхности по способу БЭТ от приблизительно 15,1 кв.м на грамм до приблизительно 46,9 кв.м на грамм.
- 329. Композиция по любому из пп. 99-328, причем композиция характеризуется распределением частиц по размерам от приблизительно 0,01 микрона до приблизительно 100 микронов.
- 330. Композиция по любому из пп. 99-329, причем композиция характеризуется распределением частиц по размерам от приблизительно 0,1 микрона до приблизительно 100 микронов.
- 331. Композиция по любому из пп. 99-330, причем композиция пригодна в химии цемента.
- 332. Композиция по любому из пп. 99-331, причем композиция пригодна при получении щелочных растворов по меньшей мере для одной промышленности, выбранной из группы, состоящей из промышленности геополимеров, промышленности растворимого стекла и промышленности коллоидного диоксида кремния.
- 333. Композиция по любому из пп. 99-332, причем композиция пригодна при рекультивации почв.
 - 334. Удобрение, содержащее композицию по любому из пп. 99-333.
- 335. Удобрение по п. 334, причем удобрение представляет собой калийное удобрение.
- 336. Удобрение по п. 334 или п. 335, причем удобрение представляет собой кальциевое удобрение.
- 337. Удобрение по любому из пп. 334-336, причем удобрение представляет собой кремниевое удобрение.

- 338. Удобрение по любому из пп. 334-337, причем удобрение представляет собой натриевое удобрение.
- 339. Удобрение по любому из пп. 334-338, причем удобрение представляет собой магниевое удобрение.
- 340. Удобрение по п. 334, причем удобрение представляет собой удобрение с несколькими питательными веществами.
 - 341. Почвоулучшитель, содержащий композицию по любому из пп. 99-340.
- 342. Способ получения высушенного гидротермически модифицированного материала, включающий:
 - (а) получение смеси, содержащей частицы:
- (а1) одного или более соединений, выбранных из группы, состоящей из оксида щелочного металла, гидроксида щелочного металла, оксида щелочноземельного металла и гидроксида щелочноземельного металла и их комбинаций, и
- (а2) одного или более исходных материалов на основе силиката щелочного металла;
 - (b) приведение в контакт смеси стадии (a) с водой;
- (c) воздействие на смесь стадии (b) температуры и давления в течение времени, достаточного для получения гидротермически модифицированного материала, содержащего
- (c1) измененную форму силиката щелочного металла из (a2), содержащего до приблизительно 15 масс. % щелочного металла и/или щелочноземельного металла из одного или более соединений из (a1), и
- (c2) по меньшей мере одну фазу силиката щелочного металла и/или щелочноземельного металла, значительно обогащенную ионами щелочноземельного металла;
- (d) сушку гидротермически модифицированного материала с получением высушенного гидротермически модифицированного материала.
- 343. Способ по п. 342, в котором фаза силиката щелочного металла и/или щелочноземельного металла из (c2) содержит до приблизительно 23 масс. % ионов щелочноземельного металла.
- 344. Способ по п. 342, в котором фаза силиката щелочного металла и/или щелочноземельного металла из (c2) содержит в среднем приблизительно 3 масс. % ионов щелочноземельного металла.
- 345. Способ по п. 342, в котором указанный контакт на стадии (b) происходит с массовым избытком воды относительно исходного материала на основе силиката

- щелочного металла из (а2).
- 346. Способ по любому из пп. 342-345, в котором давление находится в диапазоне приблизительно 5-85 атм.
- 347. Способ по любому из пп. 342-346, в котором температура находится в диапазоне приблизительно 120-300°C.
- 348. Способ по любому из пп. 342-347, в котором длительность стадии (c) находится в диапазоне приблизительно 0,25-20 часов.
- 349. Способ по любому из пп. 342-348, в котором давление находится в диапазоне приблизительно 5-85 атм, температура находится в диапазоне приблизительно 120-300°C, а длительность стадии (c) находится в диапазоне от приблизительно пяти минут до приблизительно 20 часов.
- 350. Способ по любому из пп. 342-349, в котором на стадии (d) указанная сушка включает сушку гидротермически модифицированного материала и надосадочной жидкости со стадии (b) контакта гидротермически модифицированного материала.
- 351. Способ по п. 350, в котором указанную сушку проводят при температуре от приблизительно 50°C до приблизительно 200°C.
- 352. Способ по любому из пп. 342-351, в котором как указанное воздействие стадии (с), так и указанную сушку стадии (d) независимо проводят в инертной или реакционноспособной атмосфере.
- 353. Способ по п. 352, в котором указанная инертная атмосфера содержит Ar или N_2 , и указанная реакционноспособная атмосфера содержит кислород, аммиак, мооксид углерода или диоксид углерода.
- 354. Способ по п. 353, в котором стадию (c) проводят в инертной атмосфере, содержащей Ar, или реакционноспособной атмосфере, содержащей воздух или диоксид углерода.
- 355. Способ по любому из пп. 429-354, дополнительно включающий отделение, по меньшей мере, части надосадочной жидкости от гидротермически модифицированного материала перед указанной сушкой на стадии (d).
- 356. Способ по п. 355, в котором указанное отделение проводят декантацией или фильтрацией.
- 357. Способ по любому из пп. 342-356, в котором ион щелочного металла представляет собой \mathbf{K}^+ .
- 358. Способ по любому из пп. 342-357, в котором ион щелочноземельного металла представляет собой Ca^{2+} .
 - 359. Способ по любому из пп. 342-358, в котором исходные материалы на основе

силиката щелочного металла включают алюмосиликаты калия.

- 360. Способ по п. 359, в котором исходные материалы на основе силиката щелочного металла выбирают из группы минералов, состоящей из К-полевого шпата, кальсилита, флогопита, мусковита, биотита, трахита, риолита, слюд, ультракалиевого сиенита, лейцита, нефелина, сиенита, фонолита, фенита, уграндита, санидина, аплита, пегматита и их комбинаций.
- 361. Способ по любому из пп. 342-360, в котором одно или более соединений из (a1) включают оксид кальция, гидроксид кальция или их смеси.
- 362. Высушенный гидротермически модифицированный материал, полученный способом по любому из пп. 342-361.
- 363. Высушенный гидротермически модифицированный материал по п. 362, в котором ион щелочного металла представляет собой K^+ , а количество K^+ , высвободившееся после 24-часового воздействия 10-кратным избытком 10^{-5} М HNO₃, по меньшей мере в 100 раз выше, чем количество K^+ , высвободившееся одним или более исходными материалами на основе силиката щелочного металла из (а2) при таких же условиях выщелачивания.
- 364. Высушенный гидротермически модифицированный материал по п. 362, в котором массовый процент аморфной фазы по меньшей мере в 2 раза выше, чем процент аморфной фазы одного или более исходных материалов на основе силиката щелочного металла из (a1).
- 365. Высушенный гидротермически модифицированный материал, содержащий приблизительно 45-65 масс. % фазы К-полевого шпата, приблизительно 1-10 масс. % фазы гоберморита, приблизительно 1-10 масс. % фазы гидрограната, приблизительно 1-10 масс. % фазы гидрата силиката дикальция, приблизительно 20-40 масс. % аморфной фазы.
- 366. Высушенный гидротермически модифицированный материал по п. 365, дополнительно содержащий карбонаты калия, карбонаты кальция, гидроксиды кальция и их комбинации.
- 367. Высушенный гидротермически модифицированный материал по любому из пп. 362-344, содержащий многомодальное распределение частиц по размерам, содержащее частицы с диаметром в диапазоне приблизительно 5-1000 мкм.
- 368. Высушенный гидротермически модифицированный материал по любому из пп. 362-366, содержащий агрегированные частицы с размером в диапазоне приблизительно 100-1000 мкм.
- 369. Высушенный гидротермически модифицированный материал по любому из пп. 365-368, в котором количество K^+ , высвободившееся после 24-часового воздействия 10-кратным избытком 10^{-5} М HNO_3 , находится в диапазоне от приблизительно 5 до

приблизительно 25 г К⁺/кг высвобождающего ион щелочного металла материала.

- 370. Высушенный гидротермически модифицированный материал по любому из пп. 365-369, в котором количество Al^{3+} , высвободившееся после 24-часового воздействия 10-кратным избытком 10^{-5} М HNO₃, находится в диапазоне от приблизительно 0,02 до приблизительно 0,35 г Al^{3+} /кг высвобождающего ион щелочного металла материала.
- 371. Высушенный гидротермически модифицированный материал по любому из пп. 365-370, в котором количество кремния, высвободившееся после 24-часового воздействия 10-кратным избытком 10⁻⁵ М HNO₃, находится в диапазоне от приблизительно 0,1 до приблизительно 1,5 г кремния/кг высвобождающего ион щелочного металла материала.
- 372. Удобрение, содержащее высвобождающий ион щелочного металла материал по любому из пп. 365-369.
 - 373. Удобрение по п. 362, которое представляет собой К⁺-удобрение.
 - 374. Удобрение по п. 362, которое представляет собой Ca²⁺-удобрение.
 - 375. Удобрение по п. 362, которое представляет собой кремниевое удобрение.
 - 376. Удобрение по п. 362, которое представляет собой Na⁺-удобрение.
 - 377. Удобрение по п. 362, которое представляет собой Al³⁺-удобрение.
 - 378. Удобрение по п. 362, которое представляет собой ${\rm Mg}^{2^+}$ -удобрение.
- 379. Удобрение по п. 362, которое представляет собой удобрение с несколькими питательными веществами.
 - 380. Композиция, содержащая:

измененный алюмосиликат калия;

алюмосиликат кальция и

гидрат силиката кальция;

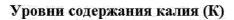
причем количество доступного калия в композиции составляет по меньшей мере приблизительно 10 масс. % общего содержания калия в композиции, причем доступный калий представляет количество калия, растворившееся при воздействии на композицию условий выщелачивания, включающих перемешивание 1 массовой части порошкообразной композиции в 10 массовых частях HNO₃ с исходным рН 5 в течение 24 часов.

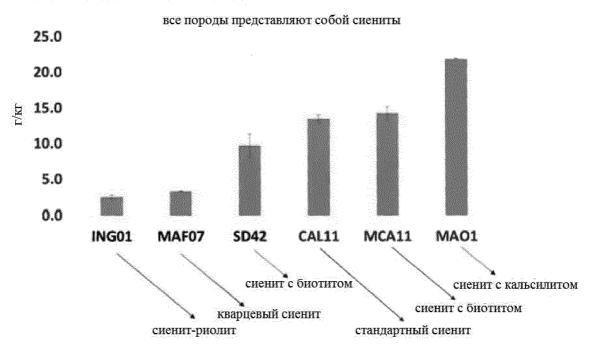
- 381. Композиция по п. 380, в которой измененный алюмосиликат калия содержит ультракалиевый сиенит, в котором по меньшей мере 2 масс. % калия в решетке замещено на кальций.
- 382. Композиция по п. 380, в которой один или более следующих элементов растворяются, когда на композицию действуют указанные условия выщелачивания:

по меньшей мере приблизительно 1000 частей на миллион Si, самое большее приблизительно 200 частей на миллион Al,

- по меньшей мере приблизительно 200 частей на миллион Са и по меньшей мере приблизительно 2,5 частей на миллион Mg.
- 383. Композиция по п. 380, дополнительно содержащая один или более членов, выбранных из группы, состоящей из КОН, NaOH, Mg(OH)₂ и Ca(OH)₃, K₂CO₃, Na₂CO₃, MgCO₃ и CaCO₃ и их комбинаций.
- 384. Композиция по п. 380, причем композиция содержит приблизительно 45-65 масс. % измененной фазы калий-полевого шпата, приблизительно 1-10 масс. % фазы тоберморита, приблизительно 1-10 масс. % фазы гидрограната, приблизительно 1-10 масс. % фазы гидрата силиката дикальция и приблизительно 20-40 масс. % аморфной фазы.
- 385. Композиция по п. 380, имеющая размер частиц в диапазоне от приблизительно 0,5 мкм до приблизительно 200 мкм.
 - 386. Калийное удобрение, содержащее композицию по п. 380.

Фиг. 1

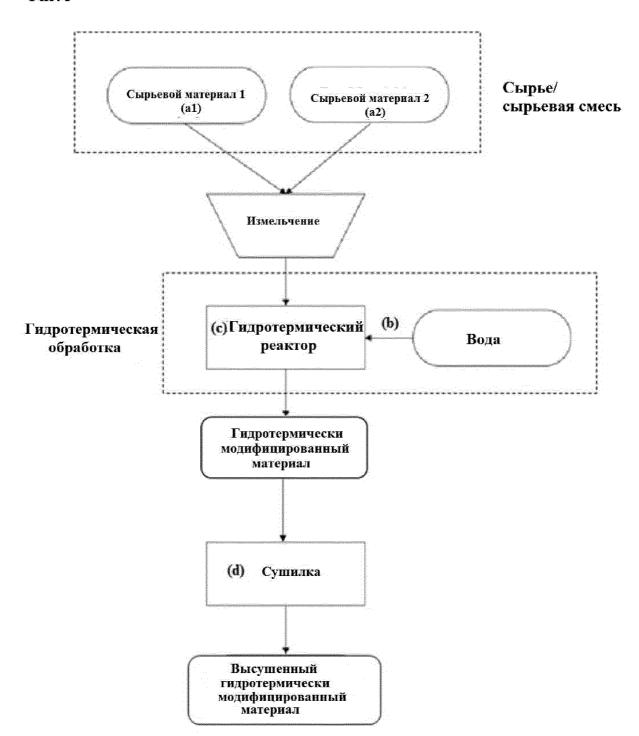




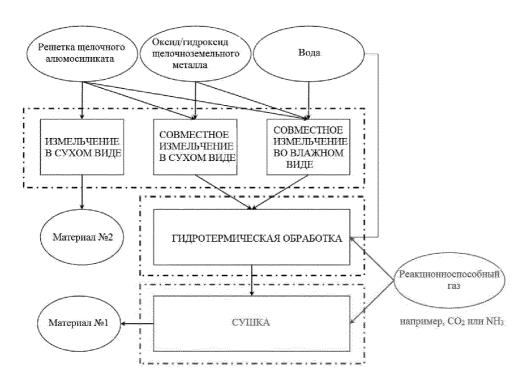
Фиг. 2

К-содержащая руда	Источник К
Ö	KCl
Сильвинит	
н/о	K ₂ SO ₄
Другие эвапоритовые руд	
Лангбейнит	$K_2Mg_2(SO_4)_3$
Карналлит	KMgCl ₃ ·6(H ₂ O)
Полигалит	$K_2Ca_2Mg(SO_4)_4$ $2H_2O$
Слюды:	
Флогопит	$KMg_3(Si_3Al)O_{10}(F,OH)_2$
Мусковит	KAl ₃ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂
Биотит	$K(Mg,Fe^{++})_3[AlSi_3O_{10}(OH,F)_2$
Ультракалиевый сиенит	KAlSi ₃ O ₈
Ультракалиевый сиенит	Гидротермически обработанный материал (данно исследование)

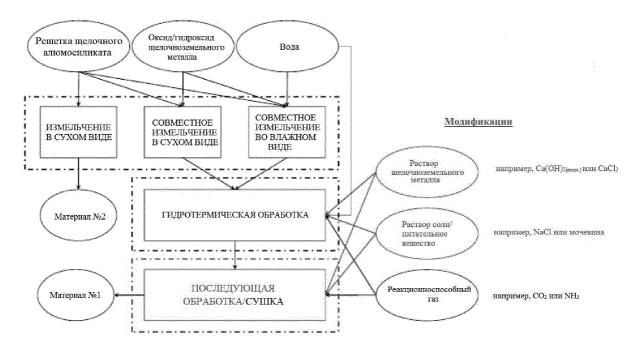
Фиг. 3



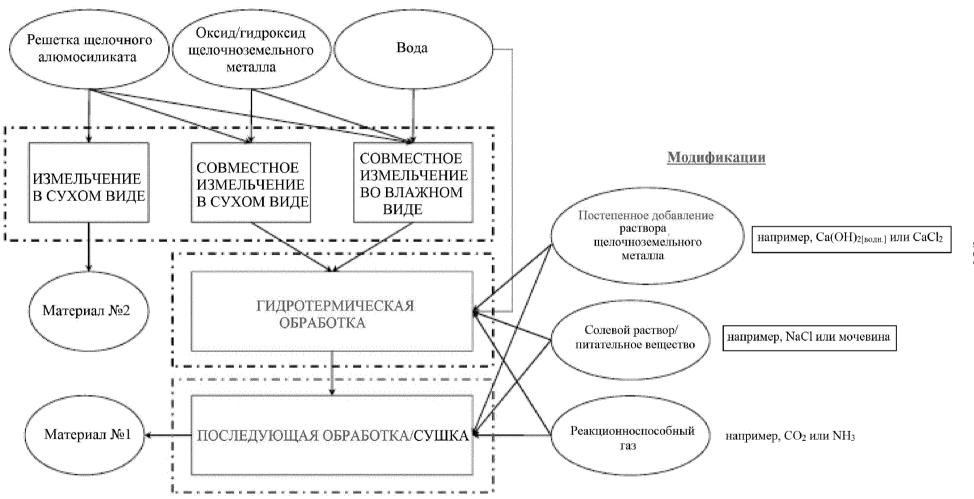
Фиг. 4А



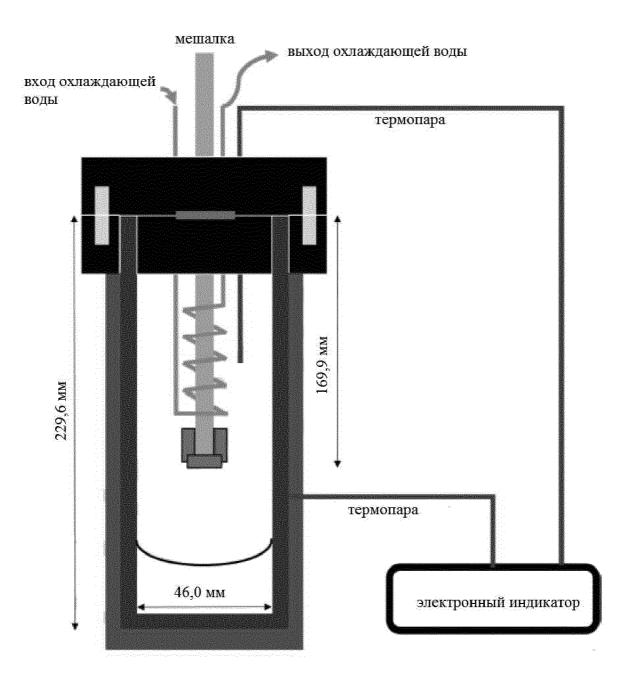
Фиг. 4В



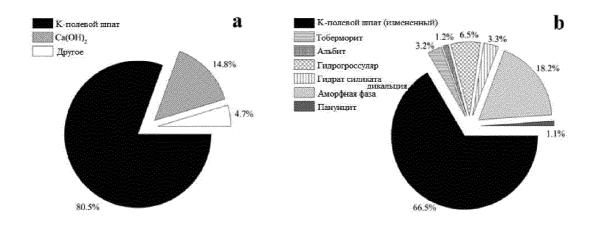
Фиг. 4С



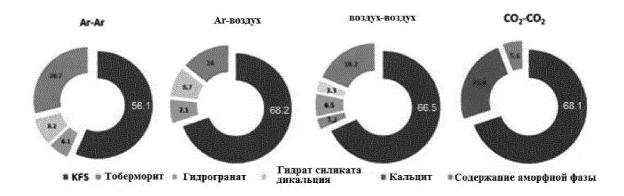
Фиг. 4D



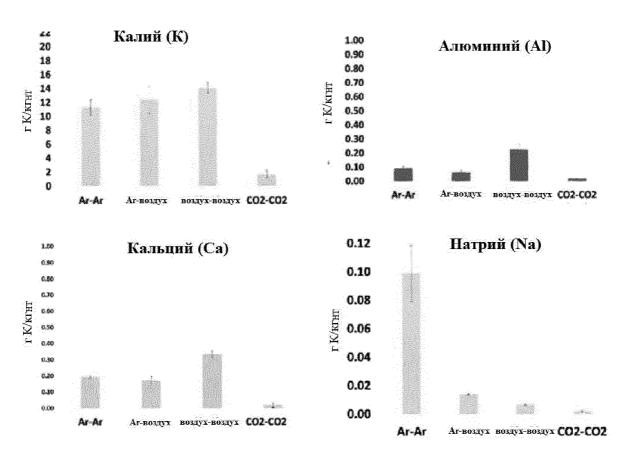
Фиг. 4Е

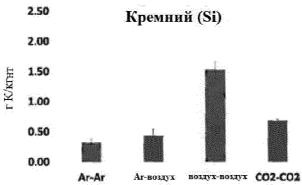


Фиг. 5

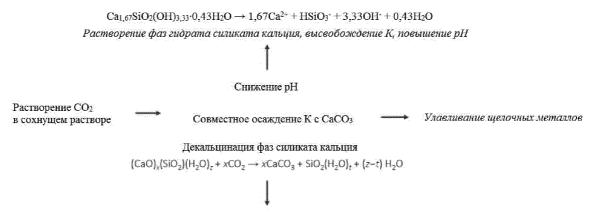


Фиг. 6





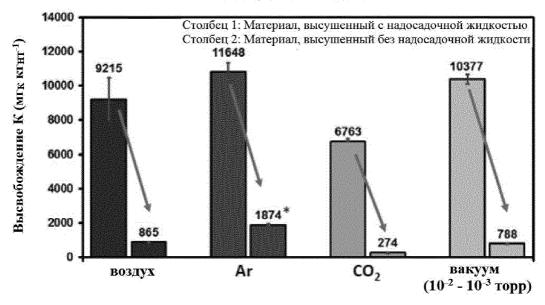
Фиг. 7А



Высвобождение K из фаз гидрата силиката кальция, снижение pH

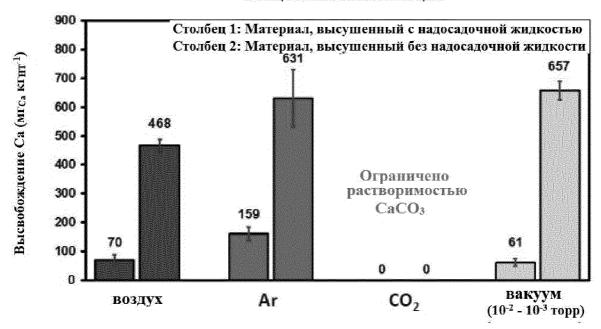
Фиг. 7В

Выщелачивание калия



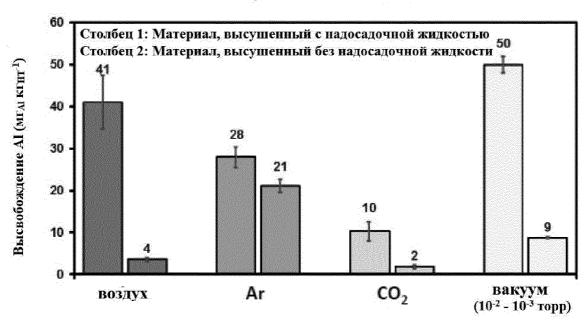
Фиг. 7С

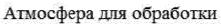




Фиг. 7D

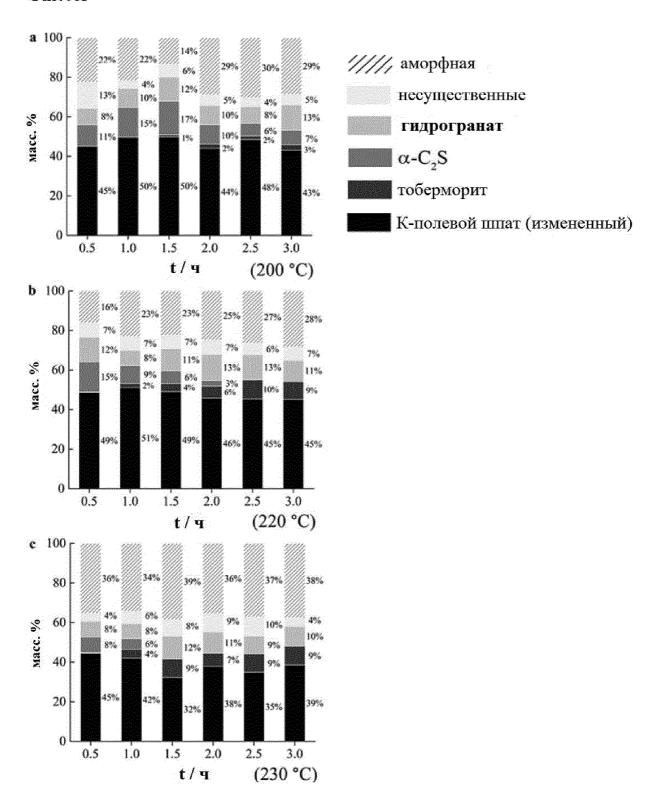
Выщелачивание алюминия



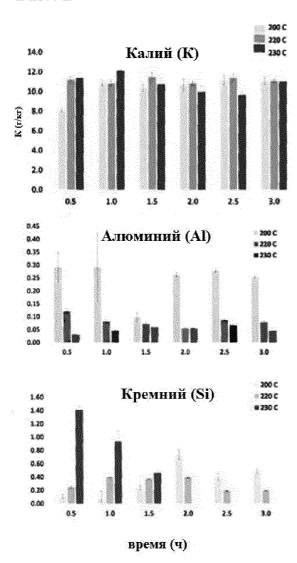


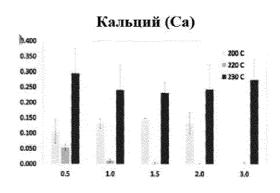


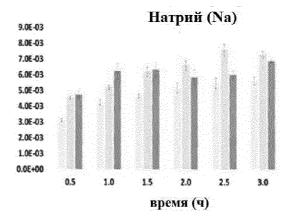
Фиг. 9А



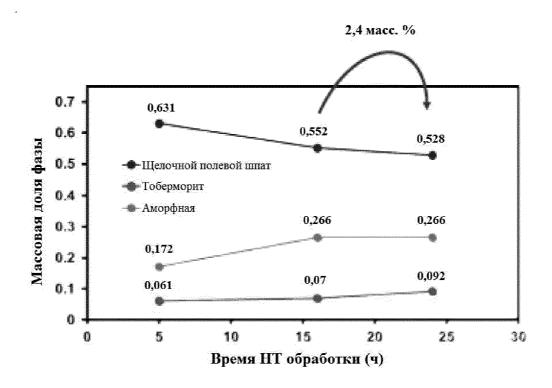
Фиг. 9В



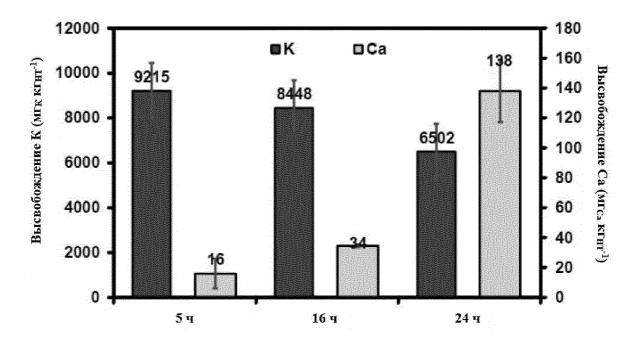




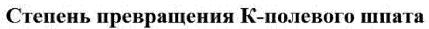
Фиг. 9С

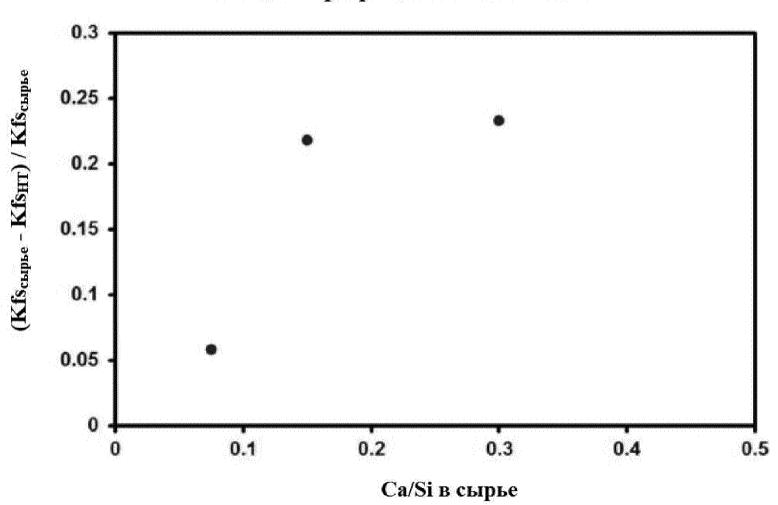


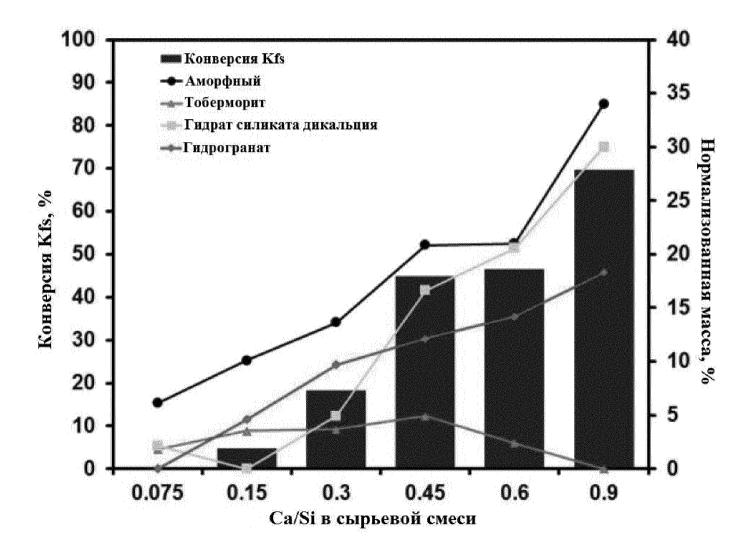
Фиг. 9D



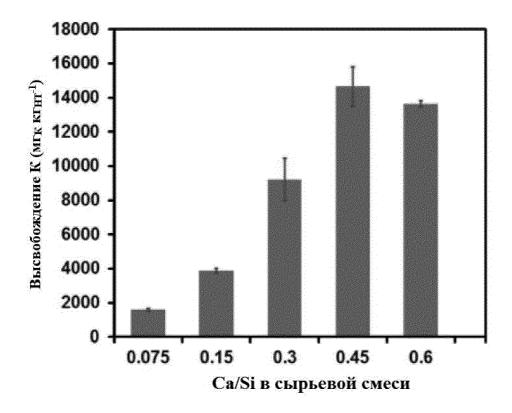
Фиг. 10



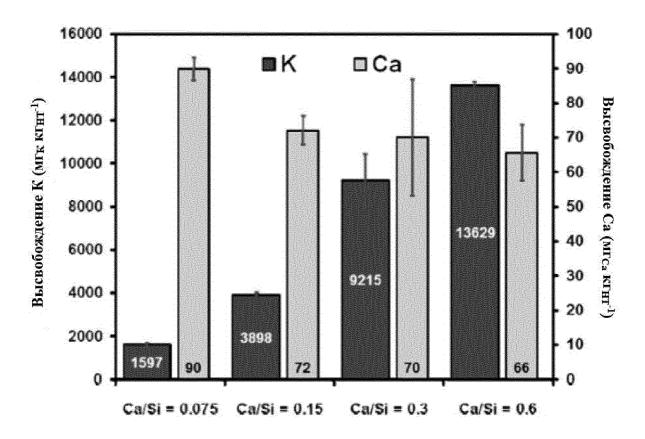




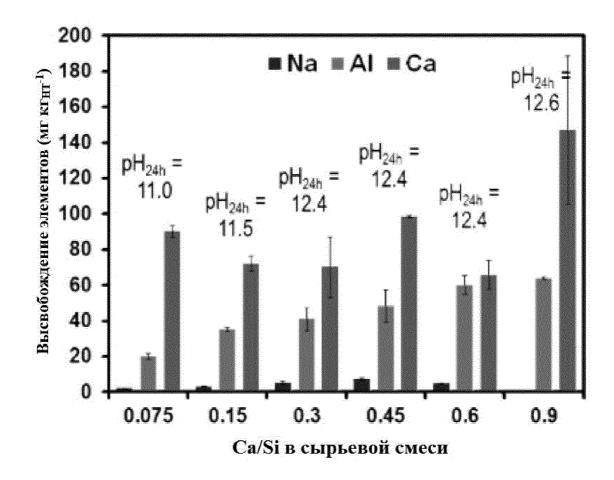
Фиг. 11В



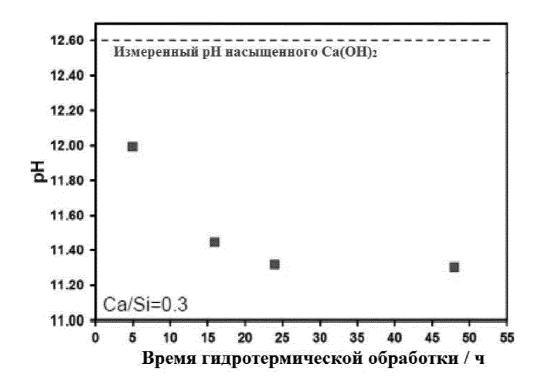
Фиг. 11С



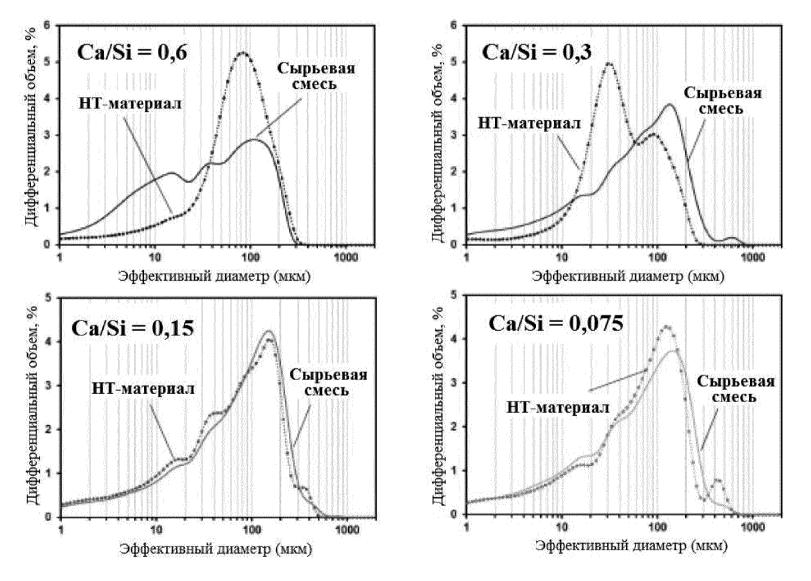
Фиг. 11D



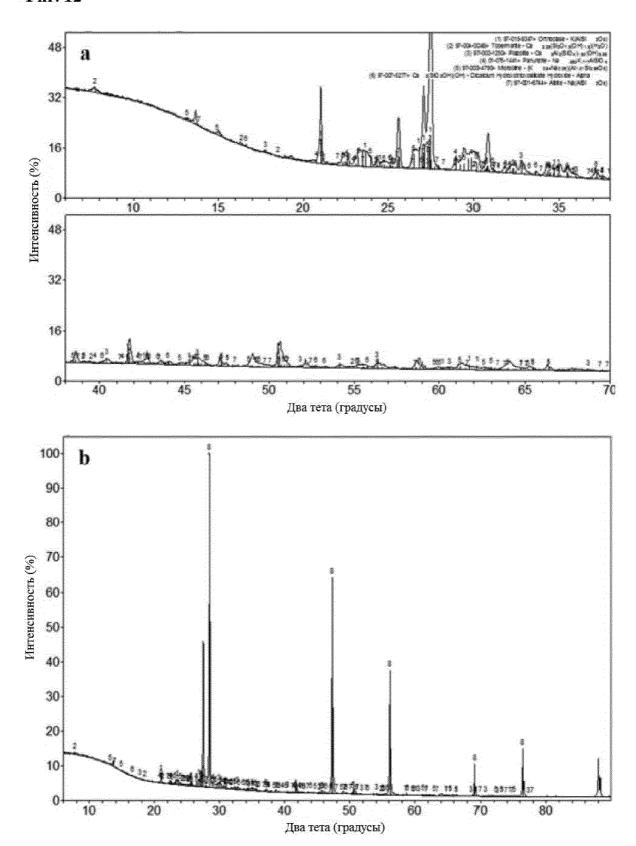
Фиг. 11Е



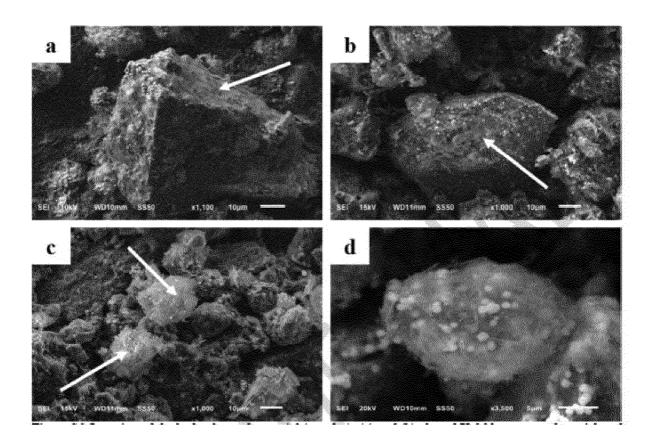
Фиг. 11F

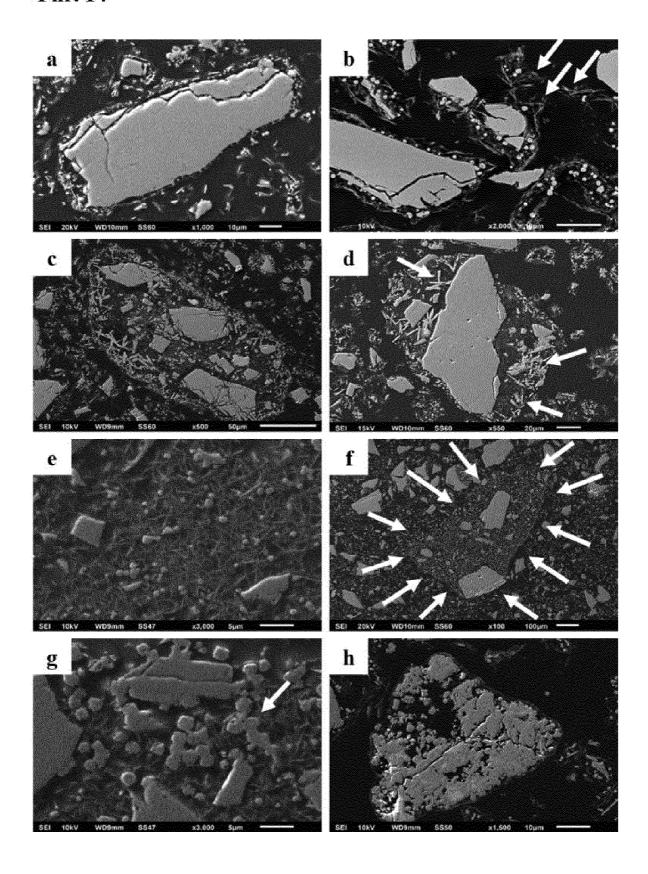


Фиг. 12

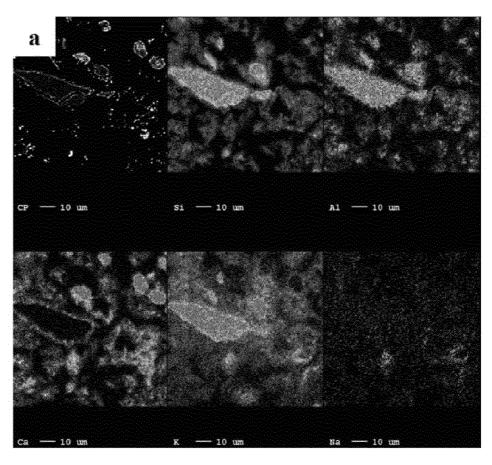


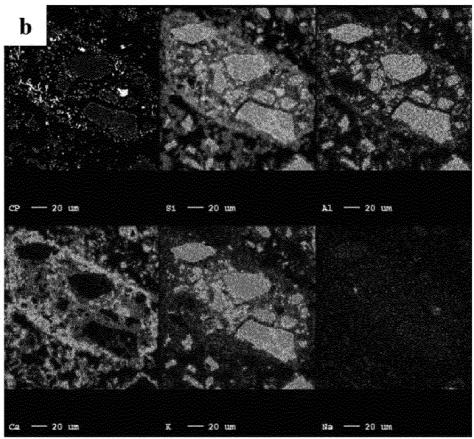
Фиг. 13



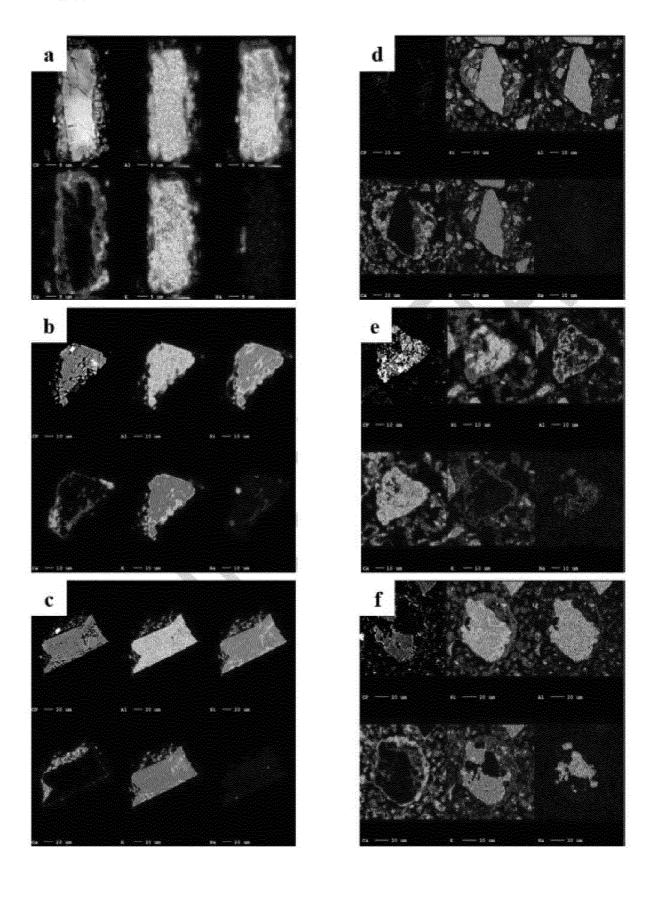


Фиг. 15

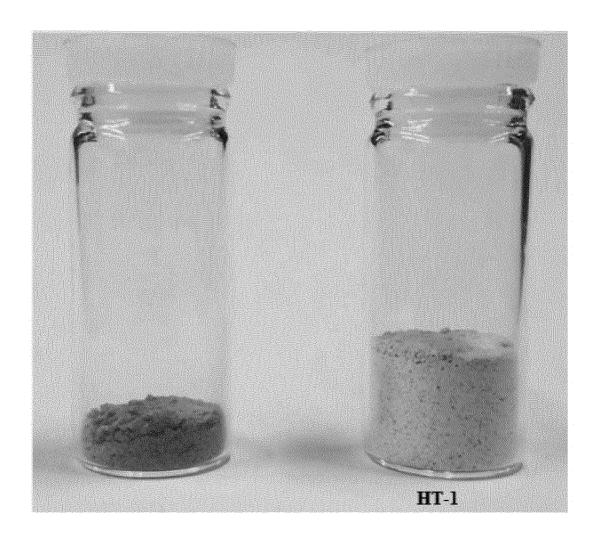




Фиг. 16



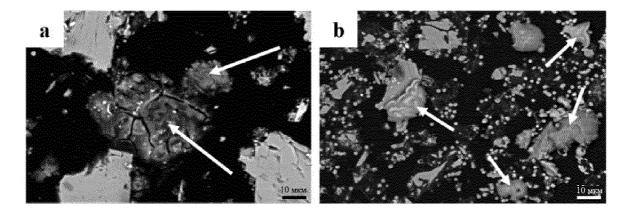
Фиг. 17



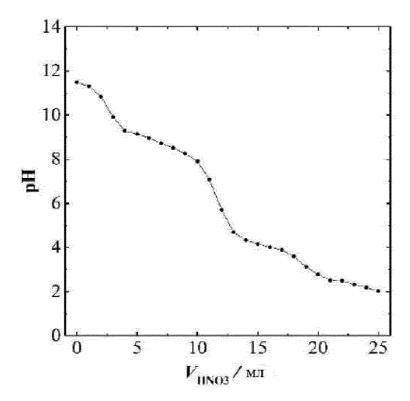
Фиг. 18



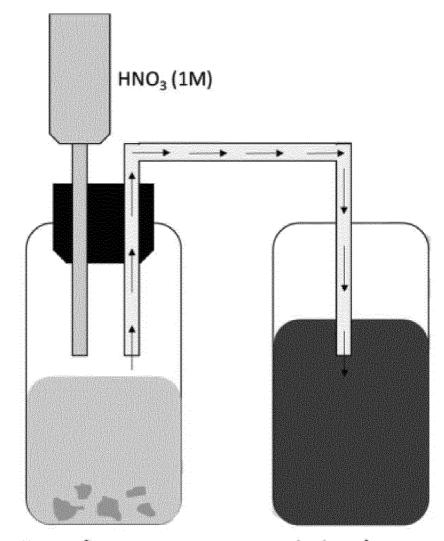
Фиг. 19



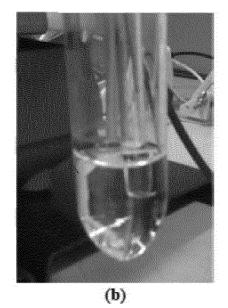
Фиг. 20

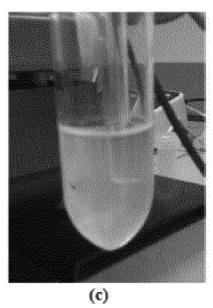


Фиг. 21

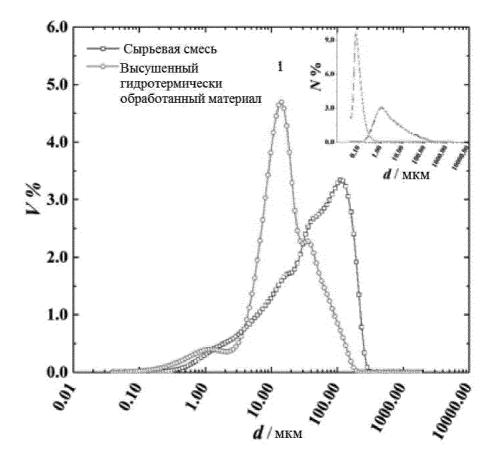


 $CO_{3}^{2-}_{(\text{водн.})} + 2H_{3}O_{(\text{водн.})}^{*} \rightarrow CO_{2}_{(r)} + 3H_{2}O_{(\text{водн.})} CO_{2(r)} + Ba(OH)_{2} \rightarrow BaCO_{3}_{(\text{тв.})} + H_{2}O_{(\text{водн.})}$ (a)

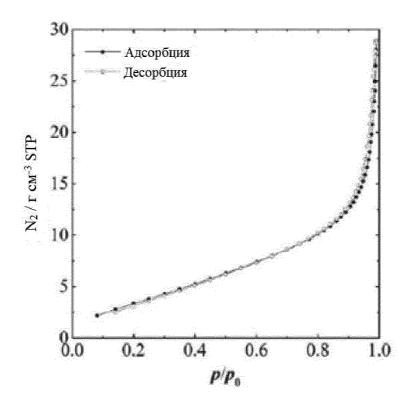




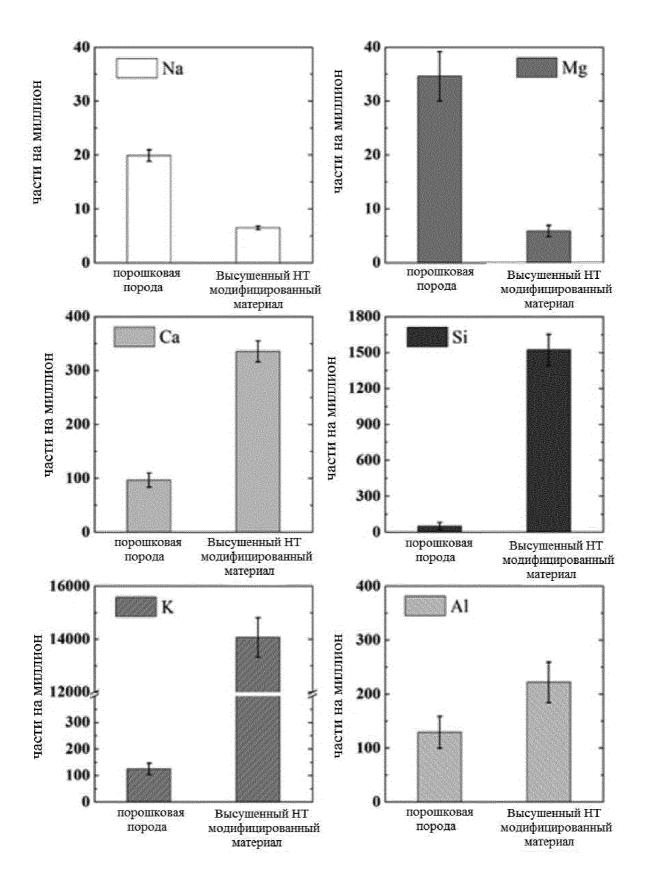
Фиг. 22



Фиг. 23



Фиг. 24



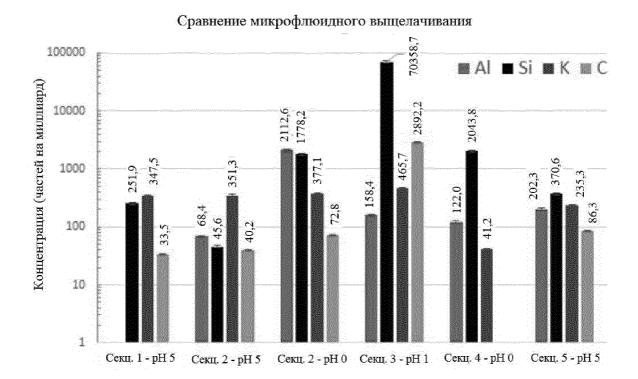
Фиг. 25

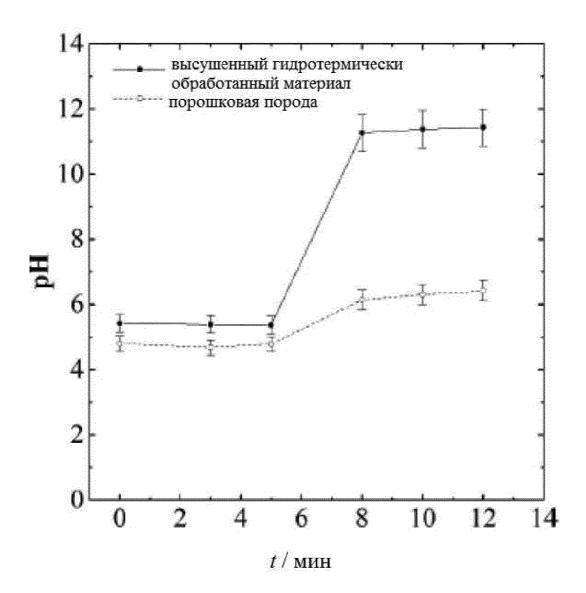
Высушенный при помощи Ar HT

Влияние условий выщелачивания

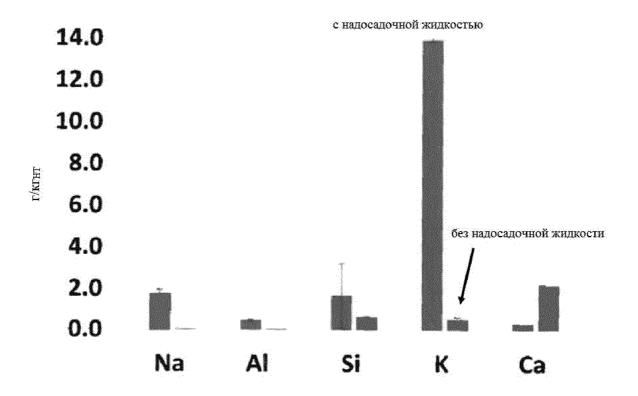


Фиг. 26



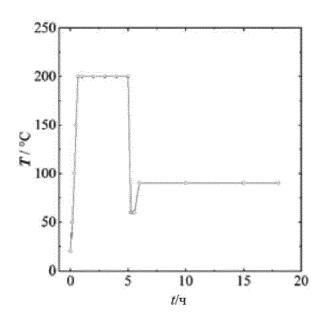


Фиг. 28



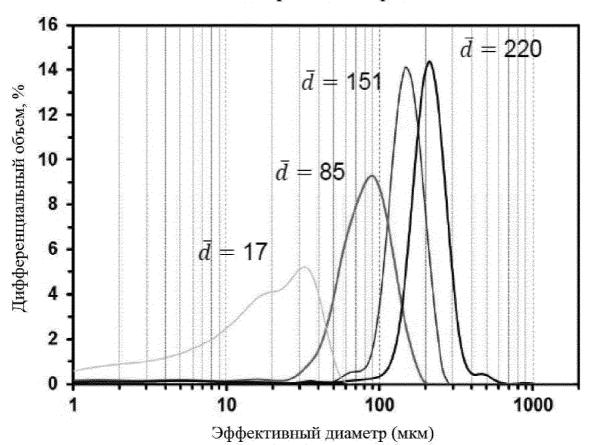
Все данные для 5 ч, 220°С

Фиг. 29



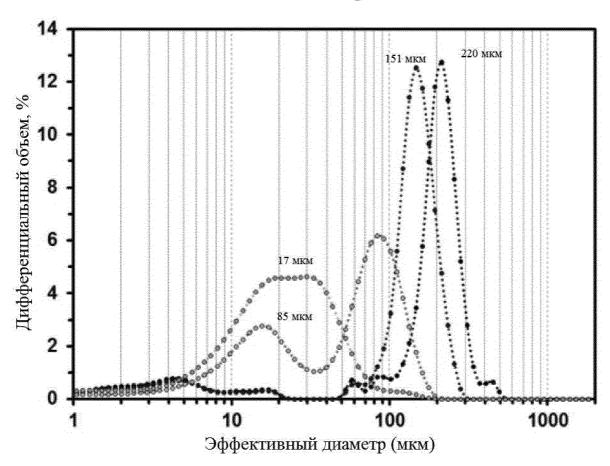
Фиг. 30

PSD сырьевого материала

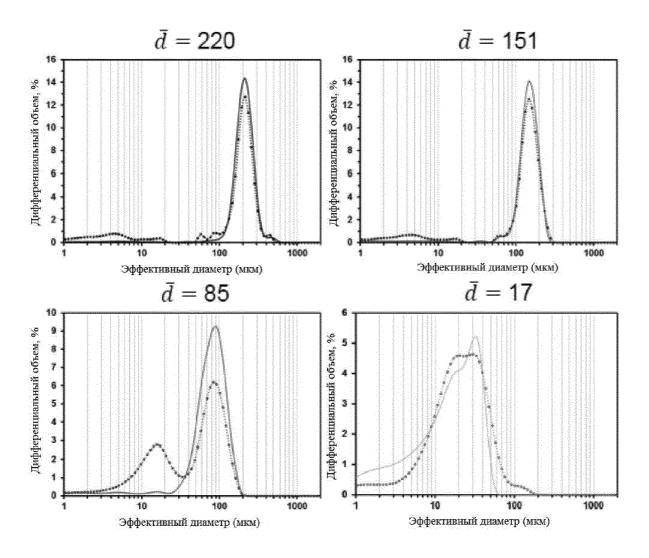


Фиг. 31А

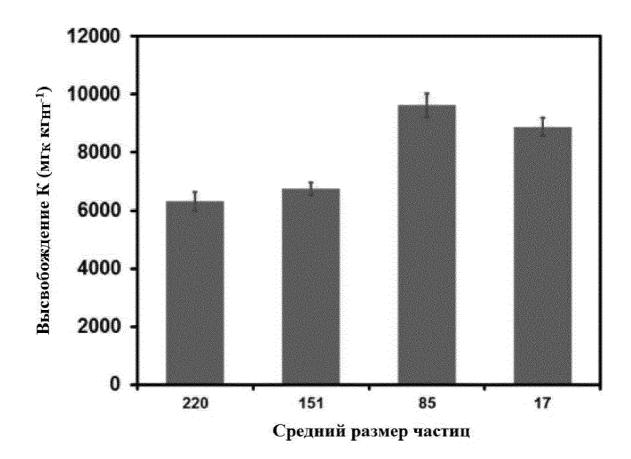
PSD HT-материала



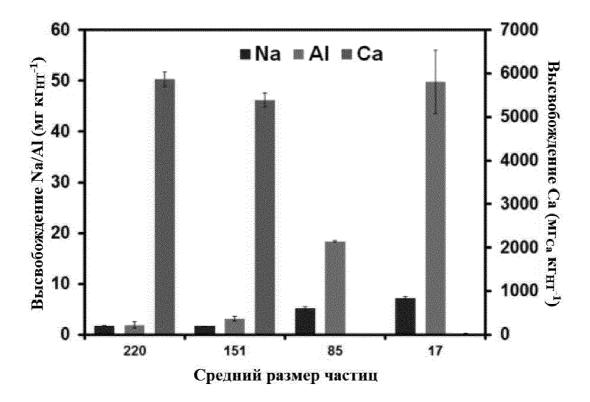
Фиг. 31В

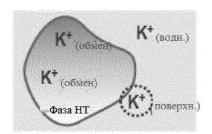


Фиг. 31С



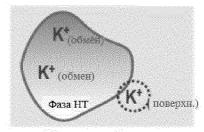
Фиг. 31D





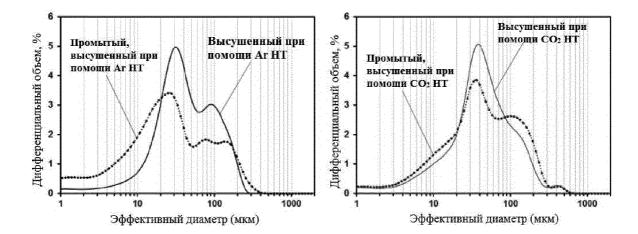
Высушенный при помощи X HT



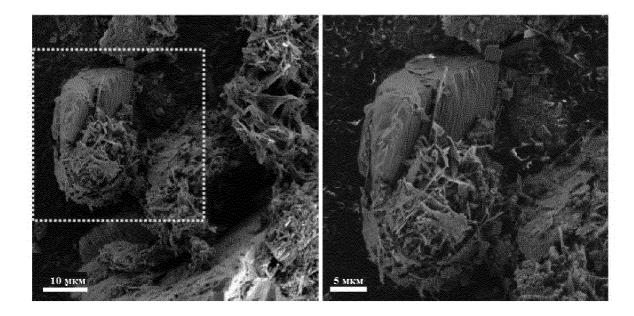


Промытый, высушенный при помощи X НТ

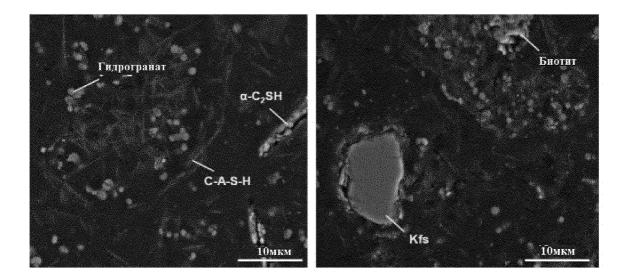
Фиг. 33А



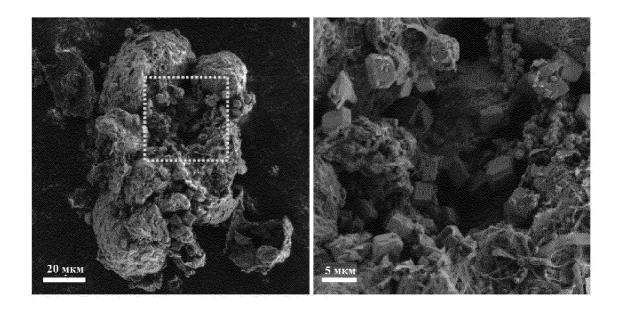
Фиг. 33В



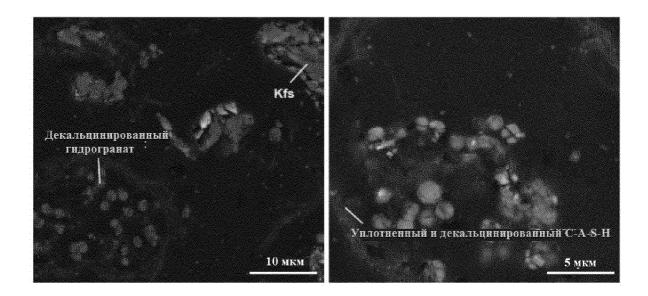
Фиг. 33С



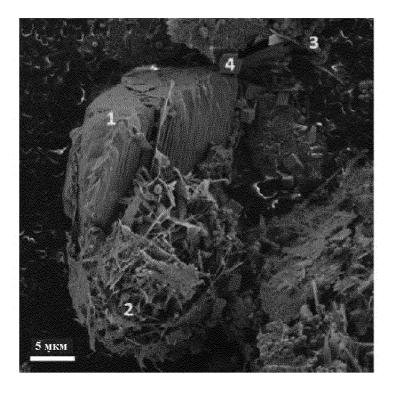
Фиг. 33D



Фиг. 33Е

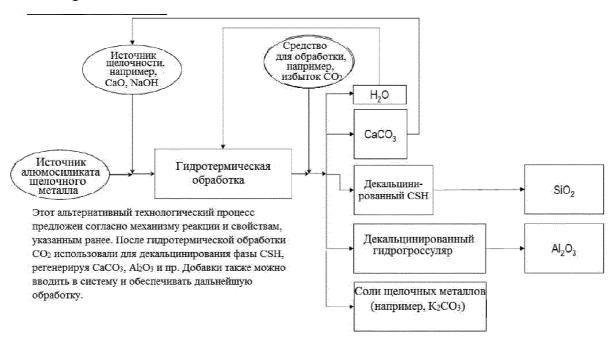


Фиг. 33F



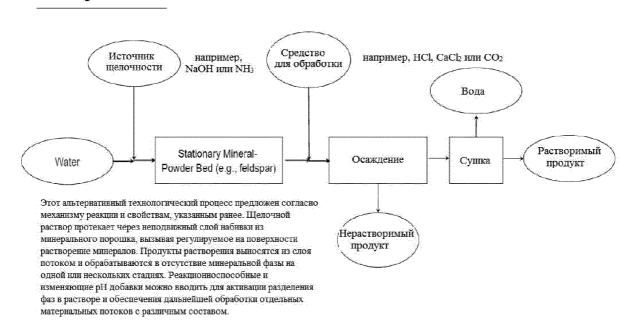
Фиг. 33G

Альтернативный способ



Фиг. 33Н

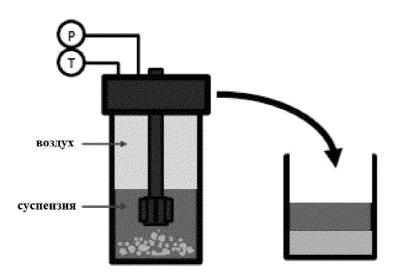
Альтернативный способ



Фиг. 34А

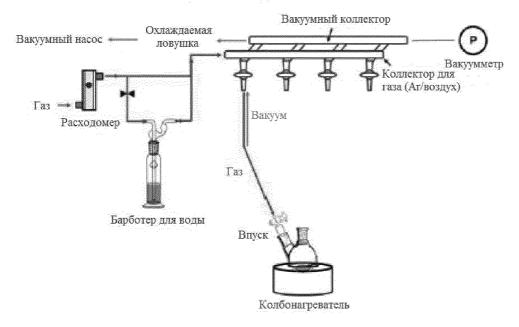
"К-полевой шпат" (ЕВТ-13) и аровой мельнице
$$e$$
 гидротермическая обработка Сушка e Высушенный гидротермическия обработанный материал e Сушка e Высушенный гидротермическия обработанный материал e Сушка e Сушка e Обработанный материал e Обработанный

Фиг. 34В

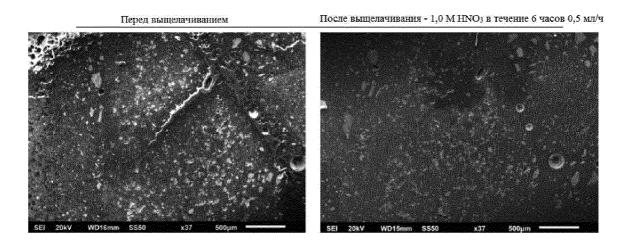


Фиг. 34С

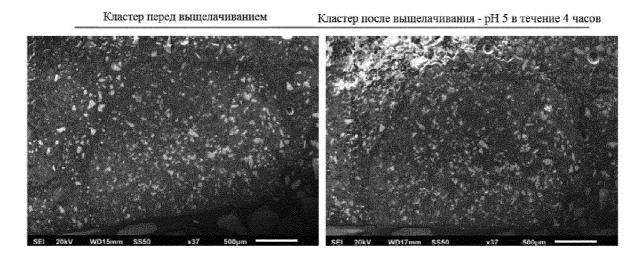
Сушильная установка



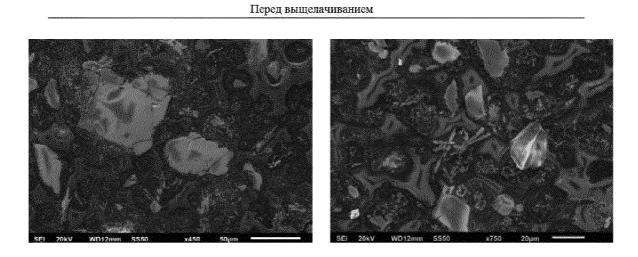
Фиг. 35А



Фиг. 35В

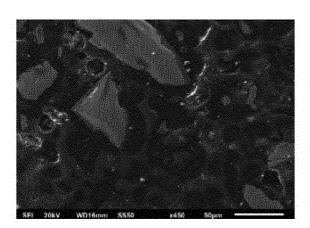


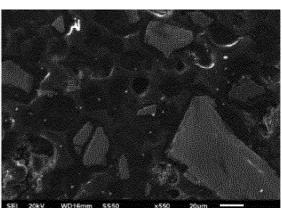
Фиг. 35С



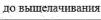
Фиг. 35С (продолжение)

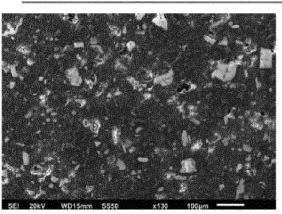
после выщелачивания - 4 часа рН 5



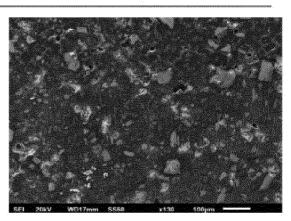


Фиг. 35D





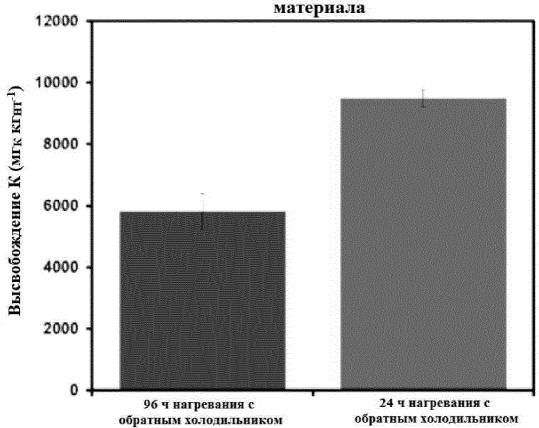
после выщелачивания



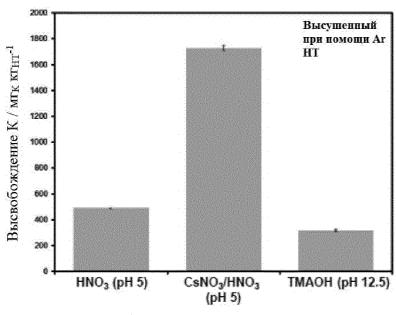
Только верхняя часть изображения после выщелачивания была в жидком пути

Фиг. 36



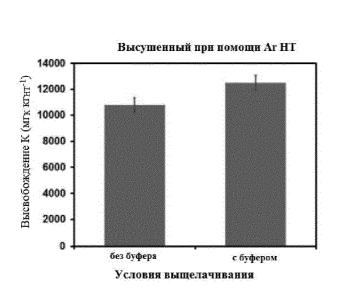


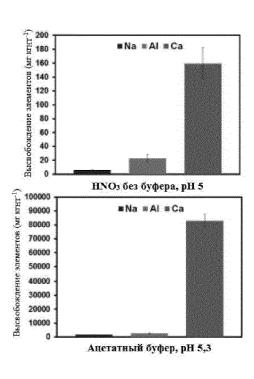
Фиг. 37А



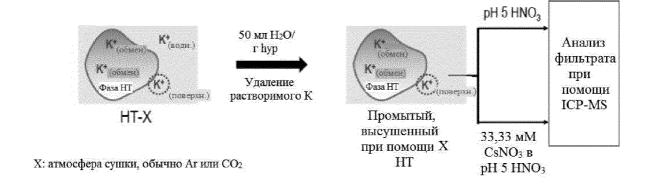
Выщелачивающий раствор

Фиг. 37В

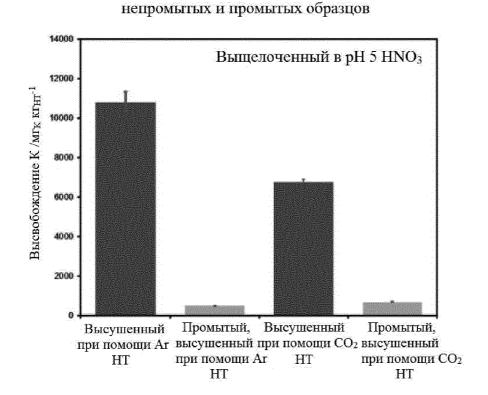




Фиг. 37С

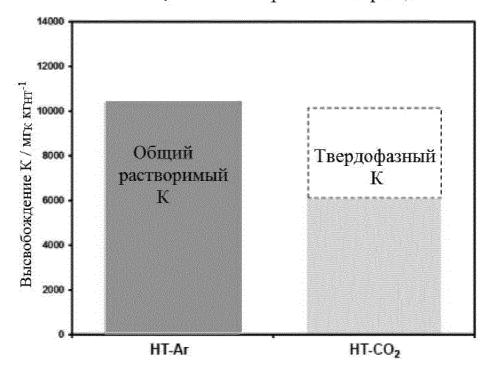


Фиг. 37D Высвобождение К из



Фиг. 37Е

Разница между высвобождением К из непромытых и промытых образцов



Фиг. 37F

