

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **039758**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2022.03.10**

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

(21) Номер заявки  
**201991742**

(22) Дата подачи заявки  
**2018.01.18**

---

(54) **МАТЕРИАЛ, ВЫСВОБОЖДАЮЩИЙ КАЛИЙ**

---

(31) **62/447,657; 62/520,976**

(32) **2017.01.18; 2017.06.16**

(33) **US**

(43) **2020.02.29**

(86) **PCT/US2018/014285**

(87) **WO 2018/136667 2018.07.26**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
**МАССАЧУСЕТС ИНСТИТЮТ 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., Лыгу  
Т.Н., Угрюмов В.М., Христофоров  
А.А., Гизатуллина Е.М., Гизатуллин  
Ш.Ф., Костюшенкова М.Ю., Лебедев  
В.В., Пармонова К.В. (RU)**

(56) **WO-A1-2014182693  
US-A1-20160067693  
US-A1-20160319395**

(57) Изобретение относится к композиции для рекультивации почв, содержащей 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. Изобретение также относится к применению композиции для рекультивации почв и удобрению, содержащему указанную композицию.

**B1**

**039758**

**039758**

**B1**

### Ссылка на родственные заявки

Согласно заявке на данное изобретение 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

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

Настоящее изобретение относится к композиции для рекультивации почв, содержащей 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 в количествах по изобретению. Изобретение также относится к применению композиции по изобретению для рекультивации почв. Кроме того, изобретение относится к удобрению, содержащему композицию по изобретению.

### Краткое описание фигур

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

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

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

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

На фиг. 4А-4С 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.

На фиг. 4D показано схематическое изображение гидротермического реактора, используемого при получении высушенного гидротермически модифицированного материала примера 1.

На фиг. 4Е показана минералогическая композиция (а) сырьевой смеси, рассчитанная из данных, указанных для ультракалиевого сиенита МСА41, принимая 100 мас.% Са(ОН)<sub>2</sub> в качестве источника Са, и (b) высушенного гидротермически модифицированного материала, где К<sub>2</sub>О был рассчитан заново как 11,7 мас.%.

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 СО<sub>2</sub>-СО<sub>2</sub>, где первая указанная атмосфера представлена для стадии гидротермической обработки, а вторую указанную атмосферу использовали на стадии сушки.

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°C в течение 5 ч.

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

На фиг. 7В, 7D показано выщелачивание калия, кальция и алюминия или в атмосфере воздуха, аргона (Ar), диоксида углерода (СО<sub>2</sub>), или при вакуумной сушке, для которого данные были представлены, чтобы показать разницу между сушкой с фазой надосадочной жидкости относительно сушки после удаления фазы надосадочной жидкости.

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

На фиг. 9А-9D показан эффект времени и температуры гидротермической обработки на стадии гидротермической обработки на минералогический состав и выщелачивание; (А) показывает эффект време-

ни (t) и температуры (T) обработки на минеральные фазы высушенного гидротермически модифицированного материала согласно XRD; (B) представляют столбчатые диаграммы (единицы г/кг), показывающие, что выщелачивание K из высушенного гидротермически модифицированного материала, подвергнутого действию выщелачивающего раствора азотной кислоты, не зависит от времени и температуры обработки, когда оценивали при 0,5-3 ч при 200, 220 и 230°C; выщелачивание Al 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  $\geq 5$  ч. Эта взаимосвязь не наблюдается, когда используют время обработки 0,5-3 ч (см. фиг. 9B)

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

На фиг. 11A представлен график, показывающий эффект конверсии K-полевого шпата (Kfs) на минералогический состав высушенного гидротермически модифицированного материала, когда отношение Ca/Si в сырье повышается от 0,075 до 0,9.

На фиг. 11B-11D представлены столбчатые диаграммы, показывающие высвобождение элементов  $K^+$  (B и C),  $Ca^{2+}$  (C и D),  $Na^+$  (D) и  $Al^{3+}$  (D) из высушенного гидротермически модифицированного материала, когда отношение Ca/Si в сырье повышается от 0,075 до 0,9. На графике (D) pH контролировали при каждом из конкретных соотношений.

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

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

На фиг. 12 показана рентгенограмма XRPD (a) образца высушенного гидротермически модифицированного материала и (b) образца, куда ввели 50 мас.% 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  $\alpha$ -кальция (№ 75277); 11 Å тоберморит (№ 40048); альбит (№ 16744); панунцит (№ 30951).

На фиг. 13 представлен обзор микрофотографий SEM высушенного гидротермически модифицированного материала, где: (a) и (b) измененный K-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).

На фиг. 14 представлен обзор микрофотографий SEM высушенного гидротермически модифицированного материала, установленного в тонком срезе, где (a) и (b) показывают частицы измененного K-полевого шпата с очевидным внутренним растрескиванием, и ободок из тонкодисперсных минералов Ca, вероятно образующих зародыши на кромке зерна; видны небольшие круглые частицы (гидрогранат) и продолговатые кристаллы (гидрат силиката  $\alpha$ -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 Ca, который инкапсулирует измененный K-полевой шпат, гидрат силиката  $\alpha$ -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  $\alpha$ -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.

На фиг. 15 показывает рентгеновские элементные карты с электронно-зондового микроанализатора (EPMA) (a) измененного K-полевого шпата и (b) комкообразных образований. Горячие цвета соответствуют более высоким концентрациям элемента; холодные цвета соответствуют более низким концентрациям.

На фиг. 16 показаны рентгеновские элементные карты с электронно-зондового микроанализатора (EPMA), где (a), (b), (c) частицы измененного K-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.

На фиг. 17 представлена фотография, показывающая физические свойства порошковой породы ультракалиевого сиенита (слева) и высушенного гидротермически модифицированного материала, НТ-1 (справа).

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

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

На фиг. 20 представлена кривая титрования высушенного гидротермически модифицированного материала (0,3067 г), суспендированного в 25 мл DI воды, при помощи стандартизованной  $\text{HNO}_3$  0,1 М.

На фиг. 21(a)-(c) показано устройство, идея и результаты для испытания методом пятна для карбонатов, проводимого путем капания концентрированной азотной кислоты на высушенный гидротермически модифицированный материал; (a) 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.

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

На фиг. 23 показаны изотермы адсорбции и десорбции ( $-196^\circ\text{C}$ ) газообразного  $\text{N}_2$  на поверхности высушенного гидротермически модифицированного материала.

На фиг. 24 показано высвобождение элементов из порошковой породы (ультракалиевый сиенит) и высушенного гидротермически модифицированного материала. Условия выщелачивания: испытание партии при вращении, 24 ч,  $mS:mL=1:10$ .  $\text{HNO}_3$  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.

На фиг. 25 показаны разницы коэффициентов выщелачивания для массы порошка при стандартных условиях (pH 5  $\text{HNO}_3$ ), условиях забуферивания ацетатом (ацетат/ $\text{HNO}_3$ , pH 5,3) и микрофлюидных условиях при pH 5 и pH 1.

На фиг. 26 представлен график, сравнивающий выщелачивание  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  и Si при микрофлюидных условиях при различных значениях pH для высушенного гидротермически модифицированного материала, полученного согласно параметрам, описанным на фиг. 34А.

На фиг. 27 представлен график спонтанного изменения pH раствора  $\text{HNO}_3$  при исходном номинальном pH 5, который контактирует или с порошковой породой (ультракалиевый сиенит), или высушенным гидротермически модифицированным материалом при  $mS:mL=0,1$  и комнатной температуре.

На фиг. 28 показано, что надосадочная вода, удаленная из гидротермически модифицированного материала, обработанного при  $220^\circ\text{C}$  в течение 5 ч, обогащается выщелачиваемым калием (K).

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

На фиг. 30 представлен график, показывающий распределения частиц по размерам (PSD) сырьевого материала К-полевого шпата, измельченного в течение 1 мин, 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  $\text{CaO}$ , а не совместным измельчением.

На фиг. 31А, 31В 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.

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

На фиг. 32 представлена схематическая диаграмма, показывающая, что растворимый  $\text{K}^+$  можно удалять из высушенного гидротермически модифицированного материала промыванием водой. Полученная композиция представляет твердую фазу, называемую "промытый НТ, высушенный при помощи X", где X представляет используемую атмосферу для сушки.

На фиг. 33А представлен график, показывающий распределения частиц по размерам промытых и

непромытых высушенных гидротермически модифицированных материалов, которые были высушены в условиях или аргона, или диоксида углерода.

На фиг. 33В-33F представлены изображения сканирующей электронной микроскопии, сравнивающие промытый НТ, высушенный при помощи Ar, с промытым НТ, высушенным при помощи CO<sub>2</sub>. (В) промытый НТ, высушенный при помощи Ar; (С) промытый НТ, высушенный при помощи воздуха (тонкий срез); (D) промытый НТ, высушенный при помощи CO<sub>2</sub>; (Е) промытый НТ, высушенный при помощи CO<sub>2</sub> (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.

На фиг. 33G представлено схематическое изображение, показывающее альтернативный вариант осуществления способа настоящего раскрытия, в котором путь реакции декальцинации в условиях потока дает SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> из гидрата силиката кальция (C-S-H) и гидрограната соответственно. Сушку/последующую обработку проводят с CO<sub>2</sub>, что ускоряет декальцинацию гидротермически модифицированного материала после гидротермической обработки.

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

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

На фиг. 34B, 34C показаны примеры гидротермического реактора (B) и сушильной установки (C), используемых для получения материалов согласно настоящему раскрытию, в лабораторном масштабе.

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

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

На фиг. 37A-37F показаны выщелачивание и растворение, зависящие от pH и концентрации; (A) представляет график, показывающий высвобождение K из каждого из трех выщелачивающих растворов (HNO<sub>3</sub> с pH 5, 33,33 мМ CsNO<sub>3</sub> в HNO<sub>3</sub> с pH 5 или гидроксиде тетраметиламмония с pH 12,5) для высушенного гидротермически модифицированного материала, который сушили в аргоне (Ar); (B) 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 K<sup>+</sup> можно удалять из высушенного гидротермически модифицированного материала промыванием водой. Полученная композиция представляет твердую фазу, называемую "промытый НТ, высушенный при помощи X", где X представляет используемую для сушки атмосферу. Выщелачивание проводили в одном из трех растворов: HNO<sub>3</sub> с pH 5, 33,33 мМ CsNO<sub>3</sub> в HNO<sub>3</sub> с pH 5 или гидроксиде тетраметиламмония с pH 12,5 (не показан); (D) представляет график, показывающий изменение высвобождения K для высушенных гидротермически модифицированных материалов, полученных при различных условиях сушки (Ar или CO<sub>2</sub>) и или промытых водой, или оставшихся непромытыми. Эксперименты проводили в растворе HNO<sub>3</sub> с pH 5; (E) представляет график, показывающий разницу между высвобождением K из промытых и непромытых образцов, которые сушили или при помощи Ar, или CO<sub>2</sub>. Разница между промытыми и непромытыми образцами давала фракцию растворимого K/K с быстрым высвобождением в высушенном гидротермически модифицированном материале; (F) представляет график, подобный графику на (D), за исключением того, что выщелачивание проводили в растворе CsNO<sub>3</sub>/HNO<sub>3</sub> (33,3 мМ) с pH 5 для НТ, высушенного при помощи Ar, промытого НТ, высушенного при помощи Ar, и промытого НТ, высушенного при помощи CO<sub>2</sub>. НТ, высушенный при помощи CO<sub>2</sub> (CsNO<sub>3</sub>), сушили в CO<sub>2</sub> в присутствии CsNO<sub>3</sub>, и выщелачивание проводили в растворе HNO<sub>3</sub> с pH 5. На фиг. 38 показан подробный обзор путей реакции, которые могут происходить при гидротермической обработке сырьевых материалов на основе CaO 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**

В настоящем документе раскрыты материалы, которые проявляют полезные свойства в широком диапазоне применений и применений, включая, помимо прочего, плодородие почвы, рекультивацию почвы, геополлимерные 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 тропиче-

ском климате. В некоторых случаях такие материалы могут обеспечивать альтернативу известным удобрениям, таким как, например, KCl.

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 KCl. В дополнение или альтернативно, технологические пути могут иметь модульную природу, что может приводить к прямой адаптации к любому из вышеуказанных применений.

При использовании в качестве калийного удобрения материалы, раскрытые в настоящем документе, могут обеспечивать ряд предпочтительных свойств, таких как i) непрерывное и регулируемое высвобождение калия для удовлетворения потребностей сельскохозяйственных культур на различных стадиях роста и предотвращение как неожиданного насыщения почвы, так и чрезмерного выщелачивания; ii) сильное последствие (например, путем обеспечения запаса доступного калия), что улучшает питание растений в течение множества агрономических циклов; iii) способность забуферивать pH почвы на оптимальных уровнях для заданной сельскохозяйственной культуры и микробиомы; iv) синергическая доставка питательных микроэлементов (например, магния); v) поддержание и улучшение механической прочности и пористости почвы; vi) улучшенная емкость катионного обмена (CEC); 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.

В некоторых вариантах осуществления в способах настоящего раскрытия используют сырье, такое как ультракалийевый сиенит (см., например, фиг. 1 и 2 для других неограничивающих примеров K-содержащих руд), CaO (включая гидратированную и другие формы CaO) и воду, которое является широко распространенным и/или доступным. Ультракалийевые сиениты обычно доступны в мире в больших количествах и могут являться относительно легкодоступным источником сравнительно недорогого K<sub>2</sub>O. CaO можно получать путем обжига известняка во вращающихся печах, и он является сырьевым материалом нескольких промышленности (например, стекольной и цементной), многие из которых работают на основе уже оптимизированных затрат и логистики. Доломит (CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) и другие кальцийсодержащие материалы также являются конкурентными альтернативами. В некоторых вариантах осуществления настоящее раскрытие обеспечивает конструкцию и установку подходящих гидротермических реакторов (например, автоклавов).

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, K-полевого шпата), не требует отделения от остальной части твердого материала. В некоторых вариантах осуществления K-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, K-полевого 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 CO<sub>2</sub> из-за транспорта можно снизить, поскольку материалы, раскрытые в настоящем документе, можно изготавливать по месту и из местных ресурсов.

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 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) обычно не обеспечивают такие улучшения механики почвы.

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.

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 1 мин) может быть больше, чем длительное высвобождение (например, измеренное согласно тесту на высвобождение калия через 24 ч). 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.

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 ч количество калия, высвободившееся из третьей композиции, составляет по меньшей мере приблизительно в два раза больше, чем количество калия, высвободившееся из первой композиции.

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 ч количество калия, высвободившееся из третьей композиции, составляет по меньшей мере приблизительно в два раза больше, чем количество калия, высвободившееся из первой композиции.

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 мас.%; и соблюдается по меньшей мере одно из следующего: третья композиция дополнительно содержит по меньшей мере приблизительно 1 мас.% фазы гидрата силиката дикальция; третья композиция дополнительно содержит по меньшей мере приблизительно 1 мас.% фазы тоберморита; и третья композиция дополнительно содержит по меньшей мере приблизительно 1 мас.% фазы гидрограната.

В некоторых вариантах осуществления согласно тесту на высвобождение калия через 24 ч 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.

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 си-



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.

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.

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.

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

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 большое приблизительно 65 мас.%; и соблюдается по меньшей мере одно из следующего: третья композиция содержит по меньшей мере приблизительно 1 мас.% фазы гидрата силиката дикальция; третья композиция содержит по меньшей мере приблизительно 1 мас.% фазы тоберморита; и третья композиция содержит по меньшей мере приблизительно 1 мас.% фазы гидрограната.

В некоторых вариантах осуществления количество алюминия, высвободившееся из третьей композиции, составляет самое большое приблизительно 25 мг (например, самое большое приблизительно 10 мг) алюминия на 1 кг третьей композиции.

В некоторых вариантах осуществления количество магния, высвободившееся из третьей композиции, составляет по меньшей мере приблизительно 100 мг магния на 1 кг третьей композиции.

В некоторых вариантах осуществления удаление воды из комбинации включает сушку комбинации.

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

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

В некоторых вариантах осуществления воздействие на комбинацию происходит в течение по меньшей мере приблизительно 5 мин.

В некоторых вариантах осуществления удаление по меньшей мере части воды из комбинации происходит в течение по меньшей мере приблизительно 15 мин (например, по меньшей мере приблизительно 30 мин, по меньшей мере приблизительно 1 ч, по меньшей мере приблизительно 2 ч, по меньшей мере приблизительно 3 ч, по меньшей мере приблизительно 5 ч, по меньшей мере приблизительно 16 ч) и/или самое большое приблизительно 20 ч.

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 большое приблизительно 200°C.

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

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 большое приблизительно 80 атм.

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

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.

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

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.

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.

В некоторых вариантах осуществления способ дополнительно включает измельчение предварительной комбинации, которая содержит а) силикат щелочного металла и б) 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.

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

В некоторых вариантах осуществления условия, которым подвергают первую композицию, включают давление по меньшей мере приблизительно 5 атм (например, по меньшей мере приблизительно 30 атм, 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).

В некоторых вариантах осуществления воздействие на первую композицию происходит в течение по меньшей мере приблизительно 5 мин (например, по меньшей мере приблизительно 5 мин, по меньшей мере приблизительно 10 мин, по меньшей мере приблизительно 15 мин, по меньшей мере приблизительно 20 мин, по меньшей мере приблизительно 30 мин, по меньшей мере приблизительно 1 ч, по меньшей мере приблизительно 2 ч, по меньшей мере приблизительно 5 ч, по меньшей мере приблизительно 10 ч) и/или самое большее приблизительно 20 ч.

В некоторых вариантах осуществления первая композиция содержит отношение кальция к кремнию по меньшей мере приблизительно 0,075 (например, по меньшей мере приблизительно 0,15, по меньшей мере приблизительно 0,3) и/или самое большее приблизительно 0,6.

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

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 натрия, карбоната магния и их комбинаций.

В некоторых вариантах осуществления третья композиция содержит цеолит.

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.

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

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.

В некоторых вариантах осуществления третья композиция пригодна при рекультивации почв.

В некоторых вариантах осуществления способ дополнительно включает использование третьей композиции в качестве удобрения (например, калийного удобрения, кальциевого удобрения, кремниевое удобрения, натриевого удобрения и/или магниевое удобрения).

В некоторых вариантах осуществления третья композиция представляет собой почвоулучшитель.

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.

В некоторых вариантах осуществления способ дополнительно включает использование второй композиции при рекультивации почв.

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 К-полевого шпата в количестве самое большее приблизительно 65 мас.%; и соблюдается по меньшей мере одно из следующего: композиция содержит по меньшей мере приблизительно 1 мас.% фазы гидрата силиката дикальция; композиция содержит по меньшей мере приблизительно 1 мас.% фазы тоберморита; и композиция содержит по меньшей мере приблизительно 1 мас.% фазы гидрограната.

В некоторых вариантах осуществления композиция содержит самое большее приблизительно 60 мас.% (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 мас.%) фазы К-полевого шпата и/или по меньшей мере приблизительно 1 мас.% (по меньшей мере приблизительно 5, по меньшей мере приблизительно 10 мас.%) фазы К-полевого шпата.

В некоторых вариантах осуществления композиция содержит по меньшей мере приблизительно 1 мас.% (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 мас.%) фазы гидрата силиката кальция и/или самое большее приблизительно 30 мас.% (например, самое большее приблизительно 25, самое большее приблизительно 20, самое большее приблизительно 15 мас.%) фазы гидрата силиката кальция.

В некоторых вариантах осуществления композиция содержит от приблизительно 1 до приблизительно 30 мас.% фазы гидрата силиката кальция.

В некоторых вариантах осуществления композиция содержит фазу гидрата силиката дикальция в количестве по меньшей мере приблизительно 1 мас.% (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 мас.%) и/или самое большее приблизительно 38,6 мас.% (например, самое большее приблизительно 37,7, самое большее приблизительно 35, самое большее приблизительно 30 мас.%).

В некоторых вариантах осуществления композиция содержит фазу тоберморита в количестве по меньшей мере приблизительно 1 мас.% (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 7, по меньшей мере приблизительно 8, по меньшей мере приблизительно 9, по меньшей мере приблизительно 10 мас.%) и/или самое большее приблизительно 10 мас.% (например, самое большее приблизительно 9, самое большее приблизительно 8 мас.%).

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

В некоторых вариантах осуществления фаза гидрограната содержит плазолит или гидрогроссуляр.

В некоторых вариантах осуществления композиция дополнительно содержит аморфную фазу.

В некоторых вариантах осуществления композиция содержит самое большее приблизительно 51,1 мас.% (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 мас.%) аморфной фазы и/или по меньшей мере приблизительно 18,2 мас.% аморфной фазы.

В некоторых вариантах осуществления аморфная фаза содержит цеолит.

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

В некоторых вариантах осуществления композиция дополнительно содержит цеолит.

В некоторых вариантах осуществления композиция дополнительно содержит карбонаты.

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 мг (например, по меньшей мере приблизительно 6502, по меньшей мере по меньшей мере приблизительно 6763, 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 1 кг композиции согласно тесту на высвобождение калия через 24 ч и/или самое большее приблизительно 15000 мг калия на 1 кг композиции согласно тесту на высвобождение калия через 24 ч.

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 мг (например, по меньшей мере приблизительно 16, по меньшей мере приблизительно 34, по меньшей мере приблизительно 50, по меньшей мере приблизительно 63, по меньшей мере приблизительно 100, по меньшей мере приблизительно 250, по меньшей мере приблизительно 315, по меньшей мере приблизительно 355, по меньшей мере приблизительно 500 мг) кальция на 1 кг композиции согласно тесту на высвобождение кальция через 24 ч и/или самое большее приблизительно 657 мг кальция на 1 кг композиции согласно тесту на высвобождение

кальция через 24 ч.

В некоторых вариантах осуществления композиция (например, высушенный гидротермически модифицированный материал) содержит фазу К-полевого шпата, причем композиция характеризуется высвобождением алюминия самое большее 50 м(например, самое большее приблизительно 41, самое большее приблизительно 40, самое большее приблизительно 28, самое большее приблизительно 25, самое большее приблизительно 10 мг) алюминия на г 1 кг композиции согласно тесту на высвобождение алюминия через 24 ч.

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 мг (например, по меньшей мере приблизительно 100, по меньшей мере приблизительно 500, по меньшей мере приблизительно 1000, по меньшей мере приблизительно 1388, по меньшей мере приблизительно 1500, по меньшей мере приблизительно 1652 мг) кремния на 1 кг композиции согласно тесту на высвобождение кремния через 24 ч и/или самое большее приблизительно 1700 мг кремния на 1 кг композиции согласно тесту на высвобождение кремния через 24 ч.

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 мг (например, по меньшей мере приблизительно 6,4, по меньшей мере приблизительно 10, по меньшей мере приблизительно 15, по меньшей мере приблизительно 20, по меньшей мере приблизительно 30, по меньшей мере приблизительно 40, по меньшей мере приблизительно 50, по меньшей мере приблизительно 60, по меньшей мере приблизительно 70, по меньшей мере приблизительно 80, по меньшей мере приблизительно 90, по меньшей мере приблизительно 100 мг) натрия на 1 кг композиции согласно тесту на высвобождение натрия через 24 ч и/или самое большее приблизительно 100 мг натрия на 1 кг композиции согласно тесту на высвобождение натрия через 24 ч.

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 мг (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 1000, по меньшей мере приблизительно 2000, по меньшей мере приблизительно 5000 мг) магния на 1 кг композиции согласно тесту на высвобождение магния через 24 ч.

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 мг (например, по меньшей мере приблизительно 6000, по меньшей мере приблизительно 7000, по меньшей мере приблизительно 8000, по меньшей мере приблизительно 9000, по меньшей мере приблизительно 10000, по меньшей мере приблизительно 11000 мг) калия на 1 кг композиции согласно тесту на высвобождение калия через 1 мин.

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 5 (например, 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) и/или самое большее приблизительно 20.

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.

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 натрия, карбоната магния и их комбинаций.

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

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 мас.%; композиция получена из исходной композиции, содержащей более чем приблизительно 65 мас.% К-полевого шпата; и согласно тесту на высвобождение калия через 24 ч количество калия, высвободившееся из композиции, составляет по меньшей мере приблизительно в два раза (например, по меньшей мере приблизительно 3 раза, по меньшей мере приблизительно 4 раза, по меньшей мере приблизительно 5 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.

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 мас.%; и соблюдается по меньшей мере одно из следующего: композиция содержит по меньшей мере приблизительно 1 мас.% фазы гидрата силиката дикальция; композиция содержит по меньшей мере приблизительно 1 мас.% фазы тоберморита; и композиция содержит по меньшей мере приблизительно 1 мас.% фазы гидрограната.

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 1 кг композиции согласно тесту на высвобождение калия через 24 ч.

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 1 кг композиции согласно тесту на высвобождение кальция через 24 ч.

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 1 кг композиции согласно тесту на высвобождение алюминия через 24 ч.

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 1 кг композиции согласно тесту на высвобождение кремния через 24 ч.

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 1 кг композиции согласно тесту на высвобождение натрия через 24 ч.

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 1 кг композиции согласно тесту на высвобождение магния через 24 ч.

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 1 кг композиции согласно тесту на высвобождение калия через 1 мин.

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 мас.%; композиция получена из исходной композиции, содержащей более чем приблизительно 65 мас.% силиката щелочного металла; и согласно тесту на высвобождение калия через 24 ч 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).

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.

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.

В некоторых вариантах осуществления композиция дополнительно содержит углеродсодержащий материал. Углеродсодержащий материал может содержать по меньшей мере один материал, выбранный из КОН, NaOH, Mg(OH)<sub>2</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, MgCO<sub>3</sub> и CaCO<sub>3</sub>.

В некоторых вариантах осуществления композиция имеет многомодальное распределение частиц по размерам, включающее частицы с диаметром от приблизительно 1 до приблизительно 1000 мкм.

В некоторых вариантах осуществления композиция содержит агрегированные частицы с размером от приблизительно 100 до приблизительно 1000 мкм.

В некоторых вариантах осуществления композиция содержит частицы с удельной площадью поверхности по способу БЭТ от приблизительно 15,1 до приблизительно 46,9 м<sup>2</sup>/г.

В некоторых вариантах осуществления композиция имеет распределение частиц по размерам от приблизительно 0,01 до приблизительно 100 мкм (например, от приблизительно 0,1 до приблизительно

100 мкм).

В некоторых вариантах осуществления композиция пригодна в химии цемента.

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.

В некоторых вариантах осуществления композиция пригодна при рекультивации почв.

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.

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

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.

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 почву. 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  $\alpha$ -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 (Т) 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 CO<sub>2</sub>, поскольку гидротермически модифицированные материалы и/или высушенные гидротермически модифицированные материалы настоящего раскрытия могут быть легко изготовлены по месту и из местных ресурсов.

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 (a1) и один или более вторых сырьевых материалов (a2). Первые сырьевые материалы (a1) включают материалы, такие как содержащие щелочноземельные металлы сырьевые материалы (т.е. СаО) и/или другие связанные содержащие металлы материалы, описанные в настоящем документе. Вторые сырьевые материалы (a2) 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 могут контактировать с водой (в жидком или парообразном виде или некоторой их комбинации) на ста-

дии (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 (c). Стадию сушки (d) можно проводить при помощи обычных средств, таких как коммерчески доступные сушилки (или может быть сушилкой на воздухе), и осуществлять согласно любому из неограничивающих способов, описанных в настоящем документе. Гидротермически модифицированный материал стадии (c) 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 всей воды. Также следует понимать, что хотя высушенный гидротермически модифицированный материал будет подвергаться стадии сушки (d), это не требует, чтобы высушенный гидротермически модифицированный материал подвергался полному удалению всей воды.

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.

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 (a2) можно выбирать среди K-содержащих руд, указанных на фиг. 2. В других вариантах осуществления настоящего раскрытия сырьевой материал (a2) является одним или более материалами на основе силиката щелочного металла, выбранными из неограничивающей группы минералов, включающей K-полевой шпат, кальсилит, флогопит, мусковит, биотит, трахит, риолит, слюды, ультракалийевый сиенит, лейцит, нефелин, сиенит, фонолит, фенит, уграндит, санидин, аплит, пегматит и их комбинации.

Любой из вышеуказанных содержащих щелочной металл минералов подходит для комбинирования с одним или более сырьевыми материалами (a2). В различных вариантах осуществления настоящего раскрытия один или более сырьевых материалов (a1) включают оксид кальция, гидроксид кальция или их смеси. В других неограничивающих вариантах осуществления один или более сырьевых материалов (a1) 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 (a1) 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 (a2) включают гидроксид кальция. В некоторых вариантах осуществления одно или более соединений (a2) включают оксид кальция.

Стадия (a) образования смеси частиц сырьевых материалов (a1) и (a2), описанных в настоящем документе выше, может включать совместное измельчение или растирание по отдельности (a1) и (a2), 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.

В различных вариантах осуществления настоящего раскрытия стадия (a) образования смеси происходит путем измельчения (т.е. размола, растирания, порошокования и пр.) частиц (a1) и (a2) или по отдельности, или вместе. В некоторых вариантах осуществления неизмельченные частицы (a1) и (a2) 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 псевдооживленном слое, влажным размолем, размолем 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. K-полевой шпат) и оксид или гидроксид щелочноземельного металла (т.е. CaO и Ca(OH)<sub>2</sub>).

Стадия (a) образования смеси частиц (a1) и (a2), описанных в настоящем документе выше, может включать совместное измельчение или растирание по отдельности (a1) и (a2), используя способы, из-

вестные 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. Каждый компонент, (a1) или (a2), 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 (a1), (a2) или полученной смеси независимо находится в диапазоне от приблизительно 10 до приблизительно 250 мкм. В некоторых вариантах осуществления средний размер частиц (a1), (a2) или смеси (a1) и (a2) независимо составляет 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 мкм, приблизительно 110 мкм, приблизительно 120 мкм, приблизительно 130 мкм, приблизительно 140 мкм, приблизительно 150 мкм, приблизительно 160 мкм, приблизительно 170 мкм, приблизительно 180 мкм, приблизительно 190 мкм, приблизительно 200 мкм, приблизительно 210 мкм, приблизительно 220 мкм, приблизительно 230 мкм, приблизительно 240 мкм, приблизительно 250 мкм, приблизительно 260 мкм, приблизительно 270 мкм, 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 (a2).

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

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 (a2). В некоторых вариантах осуществления контакт на стадии (b) способа происходит с массовым отношением сырьевого материала (a2) 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.

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 (c). 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 (C-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.

В некоторых вариантах осуществления давление, используемое на стадии (c) 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 190°C, приблизительно 200°C, приблизительно 210°C, приблизительно 220°C, приблизительно 230°C, приблизительно 240°C, приблизительно 250°C, приблизительно 260°C, 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 ч. 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 120-300°C, в течение времени в диапазоне приблизительно 0,1-20 ч. 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 (с) гидротермической обработки включает, помимо прочего, аргон (Ar), азот (N), воздух, диоксид углерода (CO<sub>2</sub>) или их смеси.

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)<sub>2</sub> и пр., находящиеся 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, K-полевой шпат, ультракалийевый сиенит или любой из других таких материалов, раскрытых в настоящем документе).

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 до приблизительно 300°C (например, от приблизительно 30 до приблизительно 290°C, от приблизительно 40 до приблизительно 280°C, от приблизительно 50 до приблизительно 270°C, от приблизительно 60 до приблизительно 260°C, от приблизительно 70 до приблизительно 250°C, от приблизительно 80 до приблизительно 240°C, от приблизительно 90 до приблизительно 230°C, от приблизительно 100 до приблизительно 220°C, от приблизительно 110 до приблизительно 210°C, от приблизительно 120 до приблизительно 200°C, от приблизительно 130 до приблизительно 190°C, от приблизительно 140 до приблизительно 180°C или от приблизительно 150 до приблизительно 170°C).

В некоторых вариантах осуществления стадию сушки проводят при температуре от приблизительно 50 до приблизительно 160°C (например, от приблизительно 60 до приблизительно 150°C, от приблизительно 70 до приблизительно 140°C, от приблизительно 80 до приблизительно 130°C, от приблизительно 90 до приблизительно 120°C или от приблизительно 100 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 приблизительно 280°C, самое большее приблизительно 270°C, самое большее приблизительно 260°C, самое большее приблизительно 250°C, самое большее приблизительно 240°C, приблизительно 230°C, самое большее приблизительно 220°C или самое большее приблизительно 210°C).

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 мин до приблизительно 24 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 до приблизительно 17 ч, от приблизительно 2 до приблизительно 16 ч, от приблизительно 3 до приблизительно 15 ч, от приблизительно 4 до приблизительно 14 ч, от приблизительно 5 до приблизительно 13 ч, от приблизительно 6 до приблизительно 12 ч, от приблизительно 7 до приблизительно 11 ч или от приблизительно 8 до приблизительно 10 ч).

В некоторых вариантах осуществления стадия сушки происходит в течение от приблизительно 12 до приблизительно 24 ч (например, от приблизительно 13 до приблизительно 23 ч, от приблизительно 14 до приблизительно 22 ч, от приблизительно 15 до приблизительно 21 ч, от приблизительно 16 до приблизительно 20 ч или от приблизительно 17 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 до приблизительно 27 бар, от приблизительно 5 до приблизительно 26 бар, от приблизительно 6 до приблизительно 25 бар, от приблизительно 7 до приблизительно 24 бар, от приблизительно 8 до приблизительно 23 бар, от приблизительно 9 до приблизительно 22 бар, от приблизительно 10 до приблизительно 21 бар, от приблизительно 11 до приблизительно 20 бар, от приблизительно 12 до приблизительно 19 бар, от приблизительно 13 до приблизительно 18 бар, от приблизительно 14 до приблизительно 17 бар или от приблизительно 15 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.

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 (с) проводят в инертной атмосфере, и стадию (d) проводят в инертной атмосфере. В качестве другого примера в некоторых вариантах осуществления стадию (с) проводят в реакционноспособной атмосфере, а стадию (d) проводят в инертной атмосфере. В качестве дополнительного примера в некоторых вариантах осуществления стадию (с) проводят в инертной атмосфере, а стадию (d) проводят в реакционноспособной атмосфере. В качестве еще одного примера в некоторых вариантах осуществления стадию (с) проводят в реакционноспособной атмосфере, и стадию (d) проводят в реакционноспособной атмосфере. В некоторых вариантах осуществления инертная атмосфера содержит Ag и/или N<sub>2</sub>. В некоторых вариантах осуществления реакционноспособная атмосфера содержит воздух, кислород, диоксид углерода, монооксид углерода и/или аммиак. В некоторых вариантах осуществления стадию (с) проводят в инертной атмосфере, содержащей Ag, или реакционноспособной атмосфере, содержащей воздух или диоксид углерода. В некоторых вариантах осуществления стадию (d) сушки проводят в инертной атмосфере, содержащей Ag, или реакционноспособной атмосфере, содержащей воздух или диоксид углерода. В некоторых вариантах осуществления стадию (с) и/или стадию (d) проводят в воздухе.

В некоторых вариантах осуществления реакционноспособная атмосфера может содержать инертный газ, такой как Ag или N<sub>2</sub>, при условии, что другие компоненты атмосферы являются реакционноспособными. Например, воздух представляет собой смесь N<sub>2</sub>, который обычно инертен, и кислорода и следов CO<sub>2</sub>, 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.

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 (с) 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 модифицированный материал со стадии (с) сушат без 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 включает адиабатическую сушку или неадиабатическую сушку. При помощи 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 ожигает 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 приблизительно при 90°C в течение 18 ч.

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, монооксид 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 Ag. 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.

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 (a2), который может включать один или более исходных материалов на основе силиката щелочного металла.

На стадии (b) смесь стадии (a) может контактировать с водой.

На стадии (c) 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 (a2) изменен, например, путем обмена ионов, находящихся в компоненте (a1), с ионами, находящимися в исходном компоненте (a2). Полученный гидротермически модифицированный материал может содержать, например, (c1) измененную и/или неизмененную форму силиката щелочного металла (a2), содержащего до приблизительно 15 мас.% 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 (c1) измененную и/или неизмененную форму силиката щелочного металла из (a2), содержащую до приблизительно 1 мас.%, до приблизительно 2 мас.%, до приблизительно 3 мас.%, до приблизительно 4 мас.%, до приблизительно 5 мас.%, до приблизительно 6 мас.%, до приблизительно 7 мас.%, до приблизительно 8 мас.%, до приблизительно 9 мас.%, до приблизительно 10 мас.%, до приблизительно 11 мас.%, до приблизительно 12 мас.%, до приблизительно 13 мас.%, до приблизительно 14 мас.%, до приблизительно 15 мас.% щелочного металла и/или щелочноземельного металла одного или более соединений (a1), 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.

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.

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  $K^+$  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  $Ca^{2+}$  материал и/или высвобождающий ионы  $Mg^{2+}$  материал). В некоторых вариантах осуществления высушенный гидротермически модифицированный материал представляет собой высвобождающий ионы алюминия (например,  $Al^{3+}$ ) материал. В некоторых вариантах осуществления высушенный гидротермически модифицированный материал высвобождает Si, например, в виде силикатной соли.

В различных вариантах осуществления, как описано выше, сырьевая смесь содержит одно или более соединений из (a1) и одно или более соединений из (a2). В некоторых вариантах осуществления смеси содержит кальцийсодержащее соединение и кремнийсодержащее соединение. В различных вариантах осуществления настоящего раскрытия отношение кальцийсодержащего компонента (т.е.  $CaO$ ,  $Ca(OH)_2$ ,  $CaCO_3$ ) к кремнийсодержащему материалу (т.е. щелочные алюмосиликаты, такие как алюмоси-

ликаты калия) можно использовать для изменения минералогического состава, выщелачивания, буферности, а также других свойств высушенного гидротермически модифицированного материала.

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 Ca/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 Ca/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.

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

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

В некоторых вариантах осуществления гидротермически модифицированный материал или высушенный гидротермически модифицированный материал содержит

приблизительно	35 мас.%,	приблизительно	36 мас.%,	приблизительно	37 мас.%,
приблизительно	38 мас.%,	приблизительно	39 мас.%,	приблизительно	40 мас.%,
приблизительно	41 мас.%,	приблизительно	42 мас.%,	приблизительно	43 мас.%,
приблизительно	44 мас.%,	приблизительно	45 мас.% фазы К-полевого шпата,	приблизительно	46 мас.%,
приблизительно	47 мас.%,	приблизительно	48 мас.%,	приблизительно	49 мас.%,
приблизительно	50 мас.%,	приблизительно	51 мас.%,	приблизительно	52 мас.%,
приблизительно	53 мас.%,	приблизительно	54 мас.%,	приблизительно	55 мас.%,
приблизительно	56 мас.%,	приблизительно	57 мас.%,	приблизительно	58 мас.%,
приблизительно	59 мас.%,	приблизительно	60 мас.%,	приблизительно	61 мас.%,
приблизительно	62 мас.%,	приблизительно	63 мас.%,	приблизительно	64 мас.%,
приблизительно	65 мас.%,	приблизительно	66 мас.%,	приблизительно	67 мас.%,
приблизительно	68 мас.%,	приблизительно	69 мас.%,	приблизительно	70 мас.%,
приблизительно	71 мас.%,	приблизительно	72 мас.%,	приблизительно	73 мас.%,
приблизительно	74 мас.%,	приблизительно	75 мас.% 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.	

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

В различных вариантах осуществления гидротермически модифицированный или высушенный гидротермически модифицированный материал содержит приблизительно 1 мас.%, приблизительно 2 мас.%, приблизительно 3 мас.%, приблизительно 4 мас.%, приблизительно 5 мас.%, приблизительно 6 мас.%, приблизительно 7 мас.%, приблизительно 8 мас.%, приблизительно 9 мас.%, приблизительно

10 мас.%, 11 мас.%, приблизительно 12 мас.%, приблизительно 13 мас.%, приблизительно 14 мас.%, приблизительно 15 мас.%, приблизительно 16 мас.%, приблизительно 17 мас.%, приблизительно 18 мас.%, приблизительно 19 мас.%, приблизительно 20 мас.% фазы гидрограната, включая все диапазоны между любыми из этих значений.

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

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

В некоторых вариантах осуществления гидротермически модифицированный или высушенный гидротермически модифицированный материал дополнительно содержит углеродсодержащие частицы. В некоторых вариантах осуществления гидротермически модифицированный или высушенный гидротермически модифицированный материал содержит приблизительно 0-20 мас.% углеродсодержащих частиц. В некоторых вариантах осуществления гидротермически модифицированный или высушенный гидротермически модифицированный материал содержит приблизительно 0 мас.%, приблизительно 1 мас.%, приблизительно 2% мас.%, приблизительно 3 мас.%, приблизительно 4 мас.%, приблизительно 5 мас.%, приблизительно 6 мас.%, приблизительно 7 мас.%, приблизительно 8 мас.%, приблизительно 9 мас.%, приблизительно 10 мас.%, приблизительно 11 мас.%, приблизительно 12 мас.%, приблизительно 13 мас.%, приблизительно 14 мас.%, приблизительно 15 мас.%, приблизительно 16 мас.%, приблизительно 17 мас.%, приблизительно 18 мас.%, приблизительно 19 мас.% или приблизительно 20 мас.% углеродсодержащих частиц, включая все диапазоны и значения между любыми из этих значений. Углеродсодержащие частицы могут включать, например,  $K_2CO_3$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $MgCO_3$  и/или  $CaCO_3$ . 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 pH-свойств материала и могут использоваться для улавливания атмосферного  $CO_2$ . В различных вариантах осуществления углеродсодержащие частицы представляют собой фазу кальцита. В некоторых вариантах осуществления фаза кальцита присутствует в количестве приблизительно 0 мас.% (например, присутствует самое большее только в следовом количестве), приблизительно 1 мас.%, приблизительно 2% мас.%, приблизительно 3 мас.%, приблизительно 4 мас.%, приблизительно 5 мас.%, приблизительно 6 мас.%, приблизительно 7 мас.%, приблизительно 8 мас.%, приблизительно 9 мас.%, приблизительно 10 мас.%, приблизительно 11 мас.%, приблизительно 12 мас.%, приблизительно 13 мас.%, приблизительно 14 мас.%, приблизительно 15 мас.%, приблизительно 16 мас.%, приблизительно 17 мас.%, приблизительно 18 мас.%, приблизительно 19 мас.%, приблизительно 20 мас.%, включая все диапазоны между любыми из этих значений. В некоторых вариантах осуществления гидротермически модифицированный или высушенный гидротермически модифицированный материал повышает pH 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 известии или других модифицирующих pH почвоулучшителях.

Без ограничения какой-либо теорией считается, что использование газа, содержащего  $CO_2$ , на стадии (d) сушки может облегчать реакцию декальцинации, которая происходит, когда фазы гидрата сили-

ката кальция (C-S-H) подвергают действию  $\text{CO}_2$ . В некоторых вариантах осуществления декальцинация, которая происходит в атмосфере, содержащей  $\text{CO}_2$ , приводит к получению фазы кальцита (т.е. стабильной полиморфной форме  $\text{CaCO}_3$ ), обеспеченной декальцинацией кальция в фазе C-S-H. В некоторых вариантах осуществления считается, что фаза кальцита отвечает за улавливание калия, что дает высушенный гидротермически модифицированный материал, который 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  $\text{CO}_2$  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 ( $\text{SiO}_2$ ). 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 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

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 мас.% ионов щелочноземельного металла.

В некоторых вариантах осуществления фаза силиката щелочного металла и/или щелочноземельного металла содержит до приблизительно 1 мас.%, до приблизительно 2 мас.%, до приблизительно 3 мас.%, до приблизительно 4 мас.%, до приблизительно 5 мас.%, до приблизительно 6 мас.%, до приблизительно 7 мас.%, до приблизительно 8 мас.%, до приблизительно 9 мас.%, до приблизительно 10 мас.%, до приблизительно 11 мас.%, до приблизительно 12 мас.%, до приблизительно 13 мас.%, до приблизительно 14 мас.%, до приблизительно 15 мас.%, до приблизительно 16 мас.%, до приблизительно 17 мас.%, до приблизительно 18 мас.%, до приблизительно 19 мас.%, до приблизительно 20 мас.%, до приблизительно 21 мас.%, до приблизительно 22 мас.%, до приблизительно 23% ионов щелочноземельного металла, включая все диапазоны между любыми из этих значений.

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

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, фиг. 14 и 15), так что минеральные фазы, составляющие гидротермически модифицированный или высушенный гидротермически модифицированный материал, можно устанавливать и определять количественно, а также степени включения 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.

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  $\sim 0,1$  до  $\sim 100$  мкм. В других вариантах осуществления составляющие минеральные фазы представляют измененный К-полевой шпат, гидрогранат, гидрат силиката  $\alpha$ -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 К, Si, Al и Са 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.

В некоторых вариантах осуществления настоящего раскрытия гидротермически модифицированный или высушенный гидротермически модифицированный материал, обеспеченный способами, опи-

санными в настоящем документе, содержит многомодальное 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 (BET-SSA) составляла 15,1 м<sup>2</sup>/г для высушенного гидротермически модифицированного материала и 46,9 м<sup>2</sup>/г для сырьевой смеси.

В различных вариантах осуществления раскрытые гидротермически модифицированные или высушенные гидротермически модифицированные материалы имеют средний размер частиц в диапазоне от приблизительно 0,5 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 мкм, приблизительно 110 мкм, приблизительно 120 мкм, приблизительно 130 мкм, приблизительно 140 мкм, приблизительно 150 мкм, приблизительно 160 мкм, приблизительно 170 мкм, приблизительно 180 мкм, приблизительно 190 мкм, приблизительно 200 мкм, приблизительно 210 мкм, приблизительно 220 мкм, приблизительно 230 мкм, приблизительно 240 мкм, приблизительно 250 мкм, приблизительно 260 мкм, приблизительно 270 мкм, приблизительно 280 мкм, приблизительно 290 мкм, приблизительно 330 мкм, включая все диапазоны между любыми из этих значений.

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, 9B) 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 промышленности.

Как описано подробно в данном раскрытии и в следующих примерах, заметный признак высушенного гидротермически модифицированного материала состоит в доступности калия (K<sup>+</sup>), что подтверждено тестами на выщелачивание (см. фиг. 24 для типичного примера).

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

При использовании в настоящем документе "тест на высвобождение калия через 24 ч" выполняют следующим образом. Количество материала подвергают действию 10-кратного избытка 10<sup>-5</sup> M HNO<sub>3</sub> в течение 24 ч. Количество иона калия, высвободившееся из материала в течение периода в 24 ч, представляет высвобождение калия из материала согласно тесту на высвобождение калия через 24 ч. При сравнении количества высвобождения калия согласно тесту на высвобождение калия через 24 ч количество материала, протестированное для каждого из различных материалов, одинаково.

В некоторых вариантах осуществления согласно тесту на высвобождение калия через 24 ч количество K<sup>+</sup>, высвободившееся из высушенного гидротермически модифицированного материала, по меньшей мере в 2 раза больше, чем количество K<sup>+</sup>, высвободившееся из одного или более исходных материалов на основе силиката щелочного металла из (a2). В различных вариантах осуществления согласно тесту на высвобождение калия через 24 ч количество K<sup>+</sup>, высвободившееся из высушенного гидротермически модифицированного материала, относительно количества K<sup>+</sup>, высвободившегося из одного или более исходных материалов на основе силиката щелочного металла из (a2), было в 2 раза больше, в 3 раза больше, в 4 раза больше, в 5 раз больше, в 6 раз больше, в 7 раз больше, в 8 раз больше, в 9 раз больше, в 10 раз больше, в 15 раз больше, в 20 раз больше, в 25 раз больше, в 30 раз больше, в 35 раз больше, в 40 раз больше, в 45 раз больше, в 50 раз больше, в 55 раз больше, в 60 раз больше, в 65 раз больше, в 70 раз больше, в 75 раз больше, в 80 раз больше, в 85 раз больше, в 90 раз больше, в 95 раз больше, в 100 раз больше, в 150 раз больше, в 200 раз больше, в 250 раз больше, в 300 раз больше, в 350 раз больше, в 400 раз больше, в 450 раз больше или 500 раз больше, включая все значения между ними.

В некоторых вариантах осуществления количество K<sup>+</sup>, высвободившееся из высушенного гидро-

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

В некоторых вариантах осуществления высвобождение К из высушенного гидротермически модифицированного материала повышается путем использования раствора  $CsNO_3/HNO_3$  с pH 5. В различных вариантах осуществления высвобождение К из высушенного гидротермически модифицированного материала после 24-часового воздействия 10-кратным избытком  $10^{-5}$  М  $CsNO_3/HNO_3$  приблизительно в 1,1 раз - приблизительно в 2 раза больше, в чем высвобождение К из того же материала в выщелачивающем растворе  $HNO_3$  с pH 5. В некоторых вариантах осуществления выщелачивание приблизительно в 1,1 раз больше, приблизительно в 1,2 раза больше, приблизительно в 1,3 раза больше, приблизительно в 1,4 раза больше, приблизительно в 1,5 раза больше, приблизительно в 1,6 раза больше, приблизительно в 1,7 раза больше, приблизительно в 1,8 раза больше, приблизительно в 1,9 раза больше, приблизительно в 2 раза больше, включая все диапазоны и значения между ними. Без ограничения какой-либо конкретной теории считается, что компоненты твердого вещества способствуют поглощению  $Cs^+$  и высвобождению  $K^+$ .

При использовании в настоящем документе "тест на высвобождение калия через 1 мин" проводят следующим образом. Количество материала подвергают действию 10-кратного избытка  $10^{-5}$  М  $HNO_3$  в течение 1 мин. Количество иона калия, высвободившееся из материала в течение периода в 1 мин, представляет высвобождение калия из материала согласно тесту на высвобождение калия через 1 мин. В некоторых вариантах осуществления согласно тесту на высвобождение калия через 1 мин 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 1 кг высушенного гидротермически модифицированного материала.

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 1 мин, а Y представляет количество калия, высвобожденное материалом согласно тесту на высвобождение калия через 24 ч, которое меньше количества калия, высвобожденного материалом согласно тесту на высвобождение калия через 1 мин. В некоторых вариантах осуществления высушенный гидротермически модифицированный материал имеет относительное высвобождение калия от приблизительно 5 до приблизительно 20 (например, от приблизительно 7 до приблизительно 15, от приблизительно 9 до приблизительно 12). В некоторых вариантах осуществления высушенный гидротермически модифицированный материал имеет относительное высвобождение калия по меньшей мере приблизительно 5 (например, по меньшей мере приблизительно 6, по меньшей мере приблизительно 7, по меньшей мере приблизительно 8, по меньшей мере приблизительно 9, по меньшей мере

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).

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

При использовании в настоящем документе "тест на высвобождение кальция через 24 ч" выполняется следующим образом. Количество материала подвергают действию 10-кратного избытка  $10^{-5}$  М  $\text{HNO}_3$  в течение 24 ч. Количество иона кальция, высвободившееся из материала в течение периода в 24 ч, представляет высвобождение кальция из материала согласно тесту на высвобождение кальция через 24 ч. При сравнении величины высвобождения кальция согласно тесту на высвобождение кальция через 24 ч количество материала, протестированного для каждого из различных материалов, одинаково.

В некоторых вариантах осуществления настоящего раскрытия согласно тесту на высвобождение кальция через 24 ч количество  $\text{Ca}^{2+}$ , высвободившееся из гидротермически модифицированного или высушенного гидротермически модифицированного материала, находится в диапазоне от приблизительно 0,01 до приблизительно 0,35 г  $\text{Ca}^{2+}$ /кг высушенного гидротермически модифицированного материала. В некоторых вариантах осуществления количество  $\text{Ca}^{2+}$ , высвободившееся согласно тесту на высвобождение кальция через 24 ч, составляет приблизительно 0,01 г  $\text{Ca}^{2+}$ /кг высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 0,025 г  $\text{Ca}^{2+}$ /кг высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 0,05 г  $\text{Ca}^{2+}$ /кг высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 0,075 г  $\text{Ca}^{2+}$ /кг высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 0,1 г  $\text{Ca}^{2+}$ /кг высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 0,125 г  $\text{Ca}^{2+}$ /кг высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 0,15 г  $\text{Ca}^{2+}$ /кг высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 0,175 г  $\text{Ca}^{2+}$ /кг высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 0,2 г  $\text{Ca}^{2+}$ /кг высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 0,225 г  $\text{Ca}^{2+}$ /кг высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 0,25 г  $\text{Ca}^{2+}$ /кг высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 0,275 г  $\text{Ca}^{2+}$ /кг высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 0,3 г  $\text{Ca}^{2+}$ /кг высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 0,325 г  $\text{Ca}^{2+}$ /кг высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 0,35 г  $\text{Ca}^{2+}$ /кг высушенного гидротермически модифицированного материала, включая все значения и диапазоны между ними.

При использовании в настоящем документе "тест на высвобождение алюминия через 24 ч" выполняется следующим образом. Количество материала подвергают действию 10-кратного избытка  $10^{-5}$  М  $\text{HNO}_3$  в течение 24 ч. Количество иона алюминия, высвободившееся из материала в течение периода в 24 ч, представляет высвобождение алюминия из материала согласно тесту на высвобождение алюминия через 24 ч. При сравнении величины высвобождения алюминия согласно тесту на высвобождение алюминия через 24 ч количество материала, протестированного для каждого из различных материалов, одинаково.

В некоторых вариантах осуществления настоящего раскрытия согласно тесту на высвобождение алюминия через 24 ч количество  $\text{Al}^{3+}$ , высвободившееся из гидротермически модифицированного или высушенного гидротермически модифицированного материала, находится в диапазоне от приблизительно 0,02 до приблизительно 0,35 г  $\text{Al}^{3+}$ /кг высушенного гидротермически модифицированного материала. В некоторых вариантах осуществления количество  $\text{Al}^{3+}$ , высвободившееся согласно тесту на высвобождение алюминия через 24 ч, составляло приблизительно 0,02 г  $\text{Al}^{3+}$ /кг высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 0,05 г  $\text{Al}^{3+}$ /кг высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 0,075 г  $\text{Al}^{3+}$ /кг высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 0,1 г  $\text{Al}^{3+}$ /кг высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 0,125 г  $\text{Al}^{3+}$ /кг высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 0,15 г  $\text{Al}^{3+}$ /кг высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 0,175 г  $\text{Al}^{3+}$ /кг высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 0,2 г  $\text{Al}^{3+}$ /кг высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 0,225 г  $\text{Al}^{3+}$ /кг высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 0,25 г  $\text{Al}^{3+}$ /кг высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 0,275 г  $\text{Al}^{3+}$ /кг высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 0,3 г  $\text{Al}^{3+}$ /кг высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 0,325 г  $\text{Al}^{3+}$ /кг высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 0,35 г  $\text{Al}^{3+}$ /кг высушенного гидротермически модифицированного материала, включая все значения и диапазоны между ними.



следующим образом. Количество гидротермически модифицированного материала или высушенного гидротермически модифицированного материала подвергают действию 10-кратного избытка  $10^{-5}$  М  $\text{HNO}_3$  в течение 24 ч. Количество иона магния, высвободившееся из материала в течение периода в 24 ч, представляет высвобождение магния из материала согласно тесту на высвобождение магния через 24 ч. При сравнении величины высвобождения магния согласно тесту на высвобождение магния через 24 ч количество материала, протестированного для каждого из различных материалов, одинаково.

В некоторых вариантах осуществления настоящего раскрытия согласно тесту на высвобождение магния через 24 ч количество магния, высвободившееся из гидротермически модифицированного или высушенного гидротермически модифицированного материала, находится в диапазоне от приблизительно 0,01 до приблизительно 0,1 г  $\text{Mg}^{2+}$ /кг высушенного гидротермически модифицированного материала. В некоторых вариантах осуществления количество  $\text{Mg}^{2+}$ , высвободившееся согласно тесту на высвобождение магния через 24 ч, составляло приблизительно 0,01 г  $\text{Mg}^{2+}$ /кг высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 0,015 г  $\text{Mg}^{2+}$ /кг высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 0,02 г  $\text{Mg}^{2+}$ /кг высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 0,025 г  $\text{Mg}^{2+}$ /кг высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 0,03 г  $\text{Mg}^{2+}$ /кг высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 0,035 г  $\text{Mg}^{2+}$ /кг высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 0,04 г  $\text{Mg}^{2+}$ /кг высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 0,045 г  $\text{Mg}^{2+}$ /кг высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 0,05 г  $\text{Mg}^{2+}$ /кг высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 0,055 г  $\text{Mg}^{2+}$ /кг высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 0,06 г  $\text{Mg}^{2+}$ /кг высвобождающего ион щелочного металла материала, приблизительно 0,065 г  $\text{Mg}^{2+}$ /кг высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 0,07 г  $\text{Mg}^{2+}$ /кг высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 0,075 г  $\text{Mg}^{2+}$ /кг высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 0,08 г  $\text{Mg}^{2+}$ /кг высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 0,085 г  $\text{Mg}^{2+}$ /кг высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 0,09 г  $\text{Mg}^{2+}$ /кг высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 0,095 г  $\text{Mg}^{2+}$ /кг высушенного гидротермически модифицированного материала, приблизительно 0,1 г  $\text{Mg}^{2+}$ /кг высушенного гидротермически модифицированного материала, включая все значения и диапазоны между ними.

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  $\alpha$ -дикальция, 11 Å тоберморит и аморфный гидрат силиката кальция являются источниками K, 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 (табл. 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 pH коллоиды почв положительно заряжены, удерживая анионы, такие как нитраты и фосфаты, тогда как при более высоком pH отрицательные заряды удерживают катионы. Основная масса минеральных фаз высушенного гидротермически модифицированного материала, как ожидается, имеет отрицательный поверхностный заряд, за исключением случая с очень низким pH. Сам полевой шпат имеет отрицательный поверхностный заряд выше pH ~2. Хотя на такое значение влияет ионная сила почвенного раствора, фракция измененного полевого шпата отдельно может способствовать ограничению порть доступного для немедленного высвобождения  $\text{K}^+$ , внося вклад также в активную секвестрацию  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+/3+}$ .

В некоторых вариантах осуществления высушенный гидротермически модифицированный материал, описанный в настоящем документе, имеет способность высвобождать первую порцию элемента(ов) (например, K, Ca, Mg, 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.

В некоторых вариантах осуществления высушенные гидротермически модифицированные мате-

риалы, имеющие главным образом относительно медленно высвобождающийся К, можно получать путем промывки высушенного материала при помощи продвинутой 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 3%, 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.

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 К, не содержащий хлор. Однако считается, что в некоторых вариантах осуществления относительно небольшая с относительно длительным высвобождением порция К, высвобождающаяся из высушенного гидротермически модифицированного материала, перераспределяется между несколькими фазами, и, таким образом, вероятнее всего доступна с более медленной скоростью.

В различных вариантах осуществления высушенный гидротермически модифицированный материал представляет собой удобрение. В некоторых вариантах осуществления удобрение представляет собой  $K^+$ -удобрение. В некоторых вариантах осуществления удобрение представляет собой  $Ca^{2+}$ -удобрение. В некоторых вариантах осуществления удобрение представляет собой  $Na^+$ -удобрение. В некоторых вариантах осуществления удобрение представляет собой  $Mg^{2+}$ -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).

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  $Cd^{2+}$ ) и удобрения с медленным высвобождением N ( $NH_4^+$ ). 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.

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.

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  $Ca^{2+}$ ); алюмосиликат кальция и гидрат силиката кальция; причем количество доступного калия в гидротермически модифицированном или высушенном гидротермически модифицированном материале составляет по меньшей мере приблизительно 10 мас.% всего содержания калия в материале, причем доступный калий представляет количество калия, растворившееся, когда материал подвергают условиям выщелачивания, включающим перемешивание 1 мас.ч. порошкообразного материала в 10 мас.ч.  $HNO_3$  с исходным pH 5 в течение 24 ч. В некоторых вариантах осуществления количество доступного калия составляет по меньшей мере приблизительно 1 мас.%, по меньшей мере приблизительно 2 мас.%, по меньшей мере приблизительно 3 мас.%, по меньшей мере приблизительно 4 мас.%, по меньшей мере приблизительно 5 мас.%, по меньшей мере приблизительно 6 мас.%, по меньшей мере приблизительно 7 мас.%, по меньшей мере приблизительно 8 мас.%, по меньшей мере приблизительно 9 мас.%, по меньшей мере приблизительно 10 мас.%, по меньшей мере приблизительно 11 мас.%, по меньшей мере приблизительно 12 мас.%, по меньшей мере приблизительно 13 мас.%, по меньшей мере приблизительно 14 мас.%, по меньшей мере приблизительно 15 мас.%, по меньшей мере приблизительно 16 мас.%, по меньшей мере приблизительно 17 мас.%, по меньшей мере приблизительно 18 мас.%, по меньшей мере приблизительно 19 мас.% или по меньшей мере приблизительно 20 мас.% всего содер-

жания калия в материале. В некоторых вариантах осуществления гидротермически модифицированный или высушенный гидротермически модифицированный материал содержит ультракалийевый сиенит, в котором по меньшей мере приблизительно 1-10 мас.% калия в решетке замещено на кальций. В некоторых вариантах осуществления гидротермически модифицированный или высушенный гидротермически модифицированный материал содержит ультракалийевый 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.

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

В некоторых вариантах осуществления гидротермически модифицированные или высушенные гидротермически модифицированные материалы, раскрытые в настоящем документе, дополнительно содержат один или более карбонатов, например,  $K_2CO_3$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $MgCO_3$ ,  $CaCO_3$  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 калия и карбонатов кальция включают бючилиит и/или фейрчайлдит.

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 ч./млн Si; по меньшей мере приблизительно 200 ч./млн Al; по меньшей мере приблизительно 200 ч./млн Ca, приблизительно 5 ч./млн Na и по меньшей мере приблизительно 5 ч./млн Mg. В некоторых вариантах осуществления по меньшей мере приблизительно 50 ч./млн Si, по меньшей мере приблизительно 100 ч./млн Si, по меньшей мере приблизительно 150 ч./млн Si, по меньшей мере приблизительно 200 ч./млн Si, по меньшей мере приблизительно 250 ч./млн Si, по меньшей мере приблизительно 300 ч./млн Si, по меньшей мере приблизительно 350 ч./млн Si, по меньшей мере приблизительно 400 ч./млн Si, по меньшей мере приблизительно 450 ч./млн Si, по меньшей мере приблизительно 500 ч./млн Si, по меньшей мере приблизительно 550 ч./млн Si, по меньшей мере приблизительно 600 ч./млн Si, по меньшей мере приблизительно 650 ч./млн Si, по меньшей мере приблизительно 700 ч./млн Si, по меньшей мере приблизительно 750 ч./млн Si,



по меньшей мере приблизительно 7,5 ч./млн Mg, по меньшей мере приблизительно 7,75 ч./млн Mg или по меньшей мере приблизительно 8 ч./млн Mg, включая все значения между ними, растворяются, когда материалы подвергают указанным условиям.

В некоторых других вариантах осуществления по меньшей мере приблизительно 0,25 ч./млн Na, по меньшей мере приблизительно 0,5 ч./млн Na, по меньшей мере приблизительно 0,75 ч./млн Na, по меньшей мере приблизительно 1 ч./млн Na, по меньшей мере приблизительно 1,25 ч./млн Na, по меньшей мере приблизительно 1,5 ч./млн Na, по меньшей мере приблизительно 1,75 ч./млн Na, по меньшей мере приблизительно 2 ч./млн Na, по меньшей мере приблизительно 2,25 ч./млн Na, по меньшей мере приблизительно 2,50 ч./млн Na, по меньшей мере приблизительно 2,75 ч./млн Na, по меньшей мере приблизительно 3 ч./млн Na, по меньшей мере приблизительно 3,25 ч./млн Na, по меньшей мере приблизительно 3,5 ч./млн Na, по меньшей мере приблизительно 3,75 ч./млн Na, по меньшей мере приблизительно 4 ч./млн Na, по меньшей мере приблизительно 4,25 ч./млн Na, по меньшей мере приблизительно 4,50 ч./млн Na, по меньшей мере приблизительно 4,75 ч./млн Na, по меньшей мере приблизительно 5 ч./млн Na, по меньшей мере приблизительно 5,25 ч./млн Na, по меньшей мере приблизительно 5,50 ч./млн Na, по меньшей мере приблизительно 5,75 ч./млн Na, по меньшей мере приблизительно 6 ч./млн Na, по меньшей мере приблизительно 6,75 ч./млн Na, по меньшей мере приблизительно 7 ч./млн Na, по меньшей мере приблизительно 7,25 ч./млн Na, по меньшей мере приблизительно 7,5 ч./млн Na, по меньшей мере приблизительно 7,75 ч./млн Na или по меньшей мере приблизительно 8 ч./млн Na, включая все значения между ними, растворяются, когда материалы подвергают указанным условиям.

В различных вариантах осуществления гидротермически модифицированные или высушенные гидротермически модифицированные материалы могут быть полезны в качестве (тропических) удобрений по причинам, которые включают, помимо прочего, i) непрерывное высвобождение калия для удовлетворения потребностей сельскохозяйственных культур на различных стадиях роста, и предотвращение как внезапного насыщения почвы, так и избыточного выщелачивания; ii) сильное последствие (например, путем обеспечения запаса доступного калия), что улучшает питание растений в течение множества агрономических циклов; iii) способность буферизовать pH почвы на оптимальных уровнях для заданной сельскохозяйственной культуры и микробиомы; iv) синергическая доставка питательных микроэлементов (например, магния); vi) поддержание и улучшение механической прочности и пористости почвы; vii) улучшенная емкость катионного обмена (CEC); 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.

В различных вариантах осуществления 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 (KCl или K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), как можно предположить, предложит аналогичное улучшение механики почвы.

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, геополлимерных 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, K-полевой шпат) и дополнительной обработки полученных продуктов растворения в отдельных потоках различного состава.

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 или высушенные гидротермически модифицированные материалы, раскрытые в настоящем документе, можно приспособлять для ряда важных применений.

### Примеры

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°C и сушили при специальных условиях при 90°C.

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 pH выщелачивание и растворение конечного продукта. Параметры способа, такие как относительное количество CaO в сырьевой смеси и площадь поверхности сырьевого материала, влияют на эти свойства (например, как показано для высвобождения элементов) высушенного гидротермически модифицированного материала. Модификации представляют способы, которые повышают универсальность высушенного гидротермически модифицированного материала (фиг. 4A-4C). Например, стадию снижения размера частиц (например, "измельчение") можно проводить при влажных или сухих условиях. На стадиях гидротермической обработки или сушки раствор щелочноземельного иона (например, Ca<sup>2+</sup>) можно добавлять постепенно (например, для изменения отношения Ca<sup>2+</sup>/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).

Ультракалийевый сиенит, используемый в настоящем документе, получали из батолита Триунфо, расположенного в штате Пернамбуку, Бразилия. Содержание K-полевого шпата составляло 94,5 мас.%. Содержание SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и K<sub>2</sub>O составляло 62,4 мас.%, 17,0 мас.% и 14,3 мас.% соответственно. Образцы почв размером с ладонь дробили в щековой дробилке и просеивали с получением частиц с размером <2 мм. CaO (химически чистый, Alfa Aesar) использовали в том виде, в каком получали. Из-за хранения на момент проведения экспериментов он гидратировал в Ca(OH)<sub>2</sub>. Скан XRPD показал, что фактический состав на момент проведения экспериментов был следующим: CaO: 5,5 мас.%; Ca(OH)<sub>2</sub>: 93,7 мас.%; CaCO<sub>3</sub>: 0,8 мас.%. Согласно изготовителю уровень примесей в полученном материале был следующим: 0,005% Cl макс.; 0,05% NO<sub>3</sub> макс.; 0,1% Fe макс.; 0,1% SO<sub>4</sub> макс.; нерастворимый материал: 1,5% макс. и представлял уксусную кислоту и гидроксид аммония.

Совместное измельчение в сухом виде.

Сырьевую смесь для гидротермической обработки получали путем совместного измельчения в сухих условиях 21,28 г ультракалийевого сиенита (<2 мм) и 3,72 г Ca(OH)<sub>2</sub>, т.е. гидратированной формы закупленного CaO. Номинальное мольное отношение Ca/Si составляло 0,23 на основе предположения, что 100% Ca(OH)<sub>2</sub> и 0 мас.% Ca находится в ультракалийевом сиените. Измельчение проводили в 50 мл керамической емкости для размолла, 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.

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.

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. (табл. 1). Общий профиль температуры для гидротермического процесса дан на фиг. 29. Затем реактор охлаждали при помощи рециркулирующей воду системы, пока внутренняя  $T$  не достигала ~60°C (~15 мин). Реактор быстро открывали и суспензию (т.е. смесь гидротермически модифицированного материала, суспендированного в надосадочной жидкости) переносили количественно в стеклянный химический стакан ( $SA \sim 44 \text{ см}^2$ ). Твердый компонент осаждался на дно химического стакана, а избыточный раствор (надосадочная жидкость) выделялся сверху него. Надосадочную жидкость, обогащенную выщелачиваемым калием (фиг. 28), сушили сверху твердой фазы в течение ночи (18 ч) в лабораторной печи, установленной на  $90 \pm 5^\circ\text{C}$ . 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  $1000^\circ\text{C}$  в течение 1 ч (повторяли трижды) показали потерю  $4,4 \pm 0,5 \text{ мас.}\%$ , 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  $\text{Ar}$ .

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

$t$ (часы)	$T$ ( $^\circ\text{C}$ )	$P$ (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).

На фиг. 4Е описан минералогический состав сырьевой смеси (а) и высушенного гидротермически модифицированного материала (б). 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  $\text{CuK}\alpha$  при 45 кВ и 40 мА. Сканы получали в диапазоне  $2\theta$   $6\text{--}90^\circ$ , с размером шага  $0,0131^\circ$  и временем счета  $250 \text{ с}\cdot\text{шаг}^{-1}$ . 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 мас.% 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 разнице 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.

Дифрактограмма высушенного гидротермически модифицированного материала дана на фиг. 12. Анализ XRPD детектировал К-полевой шпат ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ) и новые минеральные фазы, образованные *in situ* при гидротермической обработке и/или сушке, а именно гидрогранат ( $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{3-x}(\text{OH})_{4x}$ ), гидрат силиката  $\alpha$ -дикальция ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_3(\text{OH})_2$ ), 11 Å тоберморит ( $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) и аморфный материал(ы). Некоторые из таких минеральных фаз наблюдались ранее в исследованиях в литературе для гидротермических систем  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  (табл. 2).

Таблица 2

Обзор гидротермической реакционной способности систем CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O

Реагенты	мольные отношения		T	t	растворитель	S:L	перемешивание	наблюдаемые фазы <sup>b</sup>	ссылка
	Al/(Si+Al)	Ca/(Si+Al)	°C	ч					
Ca(OH) <sub>2</sub> SiO <sub>2</sub> гель γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (аморфный) CaO	0,67	1,00	150	6	вода+KOH	1:10	нет	Ca(OH) <sub>2</sub> гидротроссуляр CaCO <sub>3</sub>	46
SiO <sub>2</sub> (аморфный) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (аморфный) CaO	0,15	0,83	150	0-190	вода+NaOH	1:10; 1:5	нет	C-S-H 11 Å тоберморит	47
угольная зола Al(OH) <sub>3</sub> или Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (зола) CaO	0,57	0,86	100-180	15	вода	1:6	да	гидротроссуляр 11 Å тоберморит CaCO <sub>3</sub>	48
(мета)каолинит SiO <sub>2</sub> (осажденный) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> K-полевой шпат	0,10-0,13	6,50-1,00	175	0,5-24	вода	2:1	нет	кварц Ca(OH) <sub>2</sub> C-S-H; α-C <sub>2</sub> SH 11 Å тоберморит CaCO <sub>3</sub>	38
Ca(OH) <sub>2</sub> ультракашевый спенит	0,25	0,22	190-220	20	вода+NaOH вода+KOH вода+Ca(OH) <sub>2</sub>	1:6	нет	измененный K- полевой шпат гидротроссуляр C-S-H; C-A-S-H; α- C <sub>2</sub> SH тоберморит CaCO <sub>3</sub> ; K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ; K <sub>2</sub> Ca(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	30
Ca(OH) <sub>2</sub> ультракашевый спенит	0,24	0,17	200	5	вода	1:4	да	измененный K- полевой шпат гидротроссуляр C-A-S-H; α-C <sub>2</sub> SH 11 Å тоберморит неопределенные карбонаты	Данное иссле- дование

K-полевой шпат является основным минеральным компонентом ультракашевого сиенита, используемого в сырьевой смеси. В высушенном гидротермически модифицированном материале остаточный K-полевой шпат, все еще детектируемый при помощи XRPD, составляет 66,5 мас.%, показывая превращение 17,4 мас.% исходного минерала. Здесь показано, что после гидротермической обработки оставшаяся часть K-полевого шпата подвергалась модификациям, т.е. является измененной. Гидрогранат составлял 6,5 мас.%, 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 ( $0 < x < 3$ ), как показано позднее при помощи анализа EPMA. Гидрат силиката α-дикальция и 11 Å тоберморит составляли 3,3 и 3,2 мас.% соответственно и на основе молекулярной формулы являются фазами гидрата силиката кальция. Наконец, аморфный компонент, соответствующий 18,2 мас.%, также детектировали в высушенном гидротермически модифицированном материале. Дополнительно к таким основным компонентам 1,2 мас.% альбита и 1,1 мас.% панунцита также детектировали при помощи XRPD.

Определение структуры и химического состава HT-1.

Высушенный гидротермически модифицированный материал, помещенный в тонких срезах (27×46 мм, толщиной 30 мкм, двусторонняя 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.

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 (4,5×2,7 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 EPMA 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.

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, 15, табл. 3, ESI-EPMA) подтвердили данные XRPD, хотя высокая степень неоднородности подтверждалась.

Таблица 3

Средняя концентрация оксида и элементов (F и Cl) на минеральную фазу в высушенном гидротермически модифицированном материале

Минеральная фаза	K <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	MnO	FeO	SO <sub>3</sub>	F	Cl	Всего
Измененный К-полевой шпат (< 50 мкм)	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
Измененный К-полевой шпат (50 мкм < x < 100 мкм)	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
Измененный К-полевой шпат (> 100 мкм)	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
Гидрогроссуляр	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
Гидрат силиката дикальция	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
11 Å тоберморит	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
Аморфная	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

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

В тонком срезе кристаллы К-полевого шпата можно было ясно отличить (фиг. 14a, b, 15), и они показали явные изменения относительно порошковой породы. Такие изменения были подтверждены неоднородными формациями (фиг. 14a-d) и химическим анализом EPMA (фиг. 16, табл. 3, ESI-EPMA). Химический состав изменялся между классами размеров полевого шпата ( $d < 50$  мкм;  $50 \text{ мкм} < d < 100$  мкм;  $d > 100$  мкм), причем более мелкие кристаллы содержат больше Ca и меньше K, Si и Al (табл. 3, ESI-EPMA). Отметим, что механоактивация твердой фазы может замещать Ca 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 ( $50 \text{ мкм} < d < 100$  мкм) были необычно обогащены Ca (фиг. 16; ESI-EPMA), что было не так для кристаллов эквивалентного размера в сырьевой смеси. Это было доказательством включения атомов Ca в решетку полевого шпата во время гидротермической обработки. Отметим, что такие выводы непосредственно не следуют из значений средней концентрации (табл. 3), подчеркивая высокую степень неоднородности состава. Кристаллы К-полевого шпата часто окружены гидротермическими фазами, такими как гидрогранат, гидрат силиката  $\alpha$ -дикальция и 11 Å тоберморит (фиг. 14a-d). Раскалывание и растрескивание были дополнительными общими признаками К-полевого шпата, и было доказательство точечной коррозии (фиг. 14a, b).

Кристаллы гидрограната имеют в основном сферическую форму с диаметром  $\sim 1$  мкм, хотя некоторые кристаллы имели диаметр  $\sim 5$  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  $\sim 30$  мкм и с коллоидным внешним видом (фиг. 14h, 16). Было сложно отличить 11 Å тоберморит от гидрата силиката  $\alpha$ -дикальция только на основе морфологии и текстурных характеристик. Тоберморит встречался в двух основных формах: i) в виде множества отдельных кристаллов, более развитых, длиной до 20 мкм и шириной 1 мкм (фиг. 14b) или ii) 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  $\alpha$ -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 мас.%, а для гидрата силиката  $\alpha$ -дикальция общее содержание оксида стремилось к уменьшению (ESI-EPMA).

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 Ca и K гидратами алюмосиликатов, чем остальная часть высушенного гидротермически модифицированного материала. Иногда они имели наружные ободки, обогащенные гидратом силиката  $\alpha$ -дикальция и тоберморитом. Вполне вероятно, что такие образования возникают из-за связывающей природы гидратов силиката кальция. Конечно, фазы C<sub>2</sub>S 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).

Анализ методом электронного микронзонда 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 выше 220°C.

Наконец, различные минеральные фазы будут вносить вклад в то, что детектируется как аморфное

при помощи XRPD, например, i) сильно измененный К-полевой шпат, ii) кристаллические, но очень мелкие частицы, iii) 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: i) как материал, полученный из сырьевого К-полевого шпата, из которого он сохраняет аналогичные массовые пропорции К, Al и Si, но который был так сильно изменен, что общее содержание оксидов намного ниже; такой материал имеет выраженное содержание Ca, ii) как полностью ангидральные 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 CaO. Это, вероятно, происходит из-за концентрации ниже предела обнаружения. Такие карбонаты возникали дополнительно и были главным образом нестехиометрическими К-Са-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.

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.

Удельную площадь поверхности согласно Брунауэру, Эммету и Теллеру (BET-SSA) определяли при помощи анализатора площади поверхности и пористости Micromeritics ASAP 2020. Газ, используемый для адсорбции, представлял собой N<sub>2</sub>. Образцы (~0,5 г) дегазировали при 200°C, пока не достигали постоянной скорости дегазации 10<sup>-5</sup> мм Hg мин<sup>-1</sup> в пробирке для образца (12 ч). SSA определяли на участке адсорбции изотермы при помощи многоточечного способа в диапазоне p/p<sub>0</sub> 0,08-0,35. Однако записывали полные изотермы адсорбции (до p/p<sub>0</sub>=0,99) и десорбции.

Распределение частиц по размерам (PSD) сырьевой смеси (Ca(OH)<sub>2</sub> + ультракалийевый 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, ~10 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.

Удельная площадь поверхности согласно методу БЭТ (BET-SSA) составляла 15,1 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup> для высушенного гидротермически модифицированного материала и 46,9 м<sup>2</sup>/г для сырьевой смеси, что имело особенно высокое значение из-за мелкой фракции Ca(OH)<sub>2</sub>. Такое значение только частично релевантно, поскольку при контакте с водой сырьевая смесь реагирует сразу же, изменяя свою площадь поверхности со временем. BET-SSA из-за фракции горной породы в сырьевой смеси неизвестна, но может корректно рассматриваться как ~1 м<sup>2</sup>/г, как сообщается Ciceri и соавт. (D. Ciceri, M. de Oliveira, R.M. Stokes, T. Skogina 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 N<sub>2</sub> высушенного гидротермически модифицированного материала (тип III согласно классификации БЭТ) не показывает никакого заметного гистерезиса (фиг. 23).

Эксперименты на выщелачивание и масс-спектропия с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS).

Эксперименты на выщелачивание как для ультракалийевого сиенита, так и высушенного гидротермически модифицированного материала проводили в 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 Ag. Ограничения массопереноса считали незначительными при заданных условиях перемешивания. HNO<sub>3</sub> при исходном pH 5 использовали в качестве выщелачивающего раствора, и имитировали кислый почвенный раствор. Исходный выщелачивающий раствор получали путем соответствующего разбавления стандартизованной 0,1 М HNO<sub>3</sub> (Alfa Aesar) в кипяченой воде с последующим энергичным барботированием Ag в течение ~15 мин. В конце эксперимента суспензию фильтровали (Whatman 13 мм

GD/X, 0,45 мкм) и разбавляли 1:100 в стандартизованной 0,1 М HNO<sub>3</sub>. Фильтрация происходила 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 9B). Эксперименты проводили при комнатной температуре (20±3°C). Температура выщелачивающего раствора оставалась постоянной при контакте с высушенным гидротермически модифицированным материалом, что показано независимым тестом (не показан).

Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) определяла концентрацию K, Al, Si, Na, Ca и Mg в разбавленном фильтрате (ICP MS, Agilent Tec HNOlogies серия 7700). Прибор использовал октопольную реакционную систему (ORS), которая работала в "режиме He" (He = 4,0 мл/мин), за исключением случая с Ca, который определяли в "режиме без газа". Раствор 1 ч./млн In использовали в качестве внутреннего стандарта.

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. HNO<sub>3</sub> 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<sup>2</sup>/г, 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 м<sup>2</sup>/г, 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 ч./млн K, доступного для растворения, что эквивалентно 14,5% всего содержания K сырьевой смеси. Таким образом, через 24 ч калий на два порядка более доступен, чем в исходном ультракалиевом сиените, выщелачиваемом при таком же исходном pH. Для Si, Al и Ca доступность составляла 1520±132 ч./млн Si, 222±38 ч./млн Al и 335±20 ч./млн Ca соответственно (фиг. 24), что соответствует 0,6, 0,3 и 0,2% общего содержания Si, Al и Ca в сырьевой смеси соответственно. Выщелачивание Ca контролировали отчасти из-за его роли макроэлемента для растений и из-за его способности корректировать pH почв. Ca 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 ч./млн Na и 6±1 ч./млн 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.

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<sup>-1</sup>, для сравнения со значением 152 мг Si л<sup>-1</sup> в выщелачивающем растворе, о котором сообщается в настоящем документе. Отметим также, что в эксперименте на выщелачивание концентрация Si соответствует пределу растворимости аморфного SiO<sub>2</sub> при очень низком pH. Это происходит из-за того, что фактический выщелачивающий раствор был разбавлен в концентрированной HNO<sub>3</sub> перед анализом ICP-MS. Таким образом, возможно, что Si в фактической емкости для выщелачивания еще больше, в чем было измерено.

Кислотно-основное титрование высушенного гидротермически модифицированного материала.

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 0,1M HNO<sub>3</sub> (Alfa Aesar) добавляли в химический стакан. После каждого добавления кислоты (2,5 мл) систему оставляли стабилизироваться на 15 мин перед проведением считывания. Отметим, что pH 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.

Наблюдали две отдельные точки эквивалентности, при pH 10,0 (3,0 мл) и pH 5,8 (12,0 мл). Первую точку эквивалентности можно обоснованно приписать карбонатам, поскольку табличное значение pK<sub>a2</sub> для H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 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  $pK_{a1}$  для  $H_2CO_3$ , 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 мас.%  $CO_2$  в высушенном гидротермически модифицированном материале. Такое количество не детектировалось при помощи XRPD, но находится в превосходном соответствии с данными LOI (см. 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  $K_2CO_3$ , тогда тест на ожидаемое выщелачивание К будет 78000 ч./млн К, намного выше экспериментальных данных (фиг. 19). Карбонаты в высушенном гидротермически модифицированном материале, таким образом, являются неопределенной смесью, которая, вероятно, содержит  $K_2CO_3$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $MgCO_3$ ,  $CaCO_3$ , 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  $HCO_3^- + H^+ \leftrightarrow H_2CO_3$ , тогда дополнительно к 0,3 ммоль  $CO_3^{2-}$  дополнительных 0,6 ммоль частиц бикарбоната  $HCO_3^-$  присутствуют в высушенном гидротермически модифицированном материале. Такое количество будет соответствовать дополнительным 8,6 мас.% содержания  $CO_2$  в высушенном гидротермически модифицированном материале, для всего 12,9 мас.%  $CO_2$ , что вряд ли будет незамеченным при XRPD. Эти данные указывают на эффективное присутствие карбонатов в высушенном гидротермически модифицированном материале. Такие высокие значения pH важны в материалах, используемых для улучшения качества почвы и здоровья почвы, особенно где почвы с низкими pH являются проблемой.

Качественный анализ методом пятна для определения карбонатов Концентрированную азотную кислоту (15,6 М) капали сверху на материал, используя устройство, показанное на фиг. 21(a)-(c). Если карбонаты присутствовали, они образовывали  $CO_2$ , который протекал во второе отделение устройства и осаждался как  $BaCO_3$  из раствора  $Ba(OH)_2$ . Панель (b) показывает результат холостого теста, где материал представляет собой ультракалийевый сиенит ( $BaCO_3$  не образуется). Панель (c) показывает результат теста с высушенным гидротермически модифицированным материалом. Белесое облако  $BaCO_3$  образовалось, подтверждая присутствие карбонатов.

Взаимосвязь между минералогическим составом и выщелачиванием.

Основной алюмосиликат калия (KAS), обнаруженный при помощи XRPD в высушенном гидротермически модифицированном материале, представлял собой К-полевой шпат ( $KAlSi_3O_8$ ) (фиг. 4E). XRPD показала, что 14,0 г К-полевого шпата превращалось в ходе гидротермической обработки (фиг. 14). 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 мас.%) 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 К-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 (табл. 3, ESI-EPMA), а также подробным изучением образца (фиг. 13, 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 pH необходимы для успешного превращения и обмена ионов K на ионы Ca. Предполагая как для измененного, так и неизмененного K-полевого шпата одинаковую скорость растворения, и фактический pH выщелачивания 12 единиц (фиг. 27), тогда количество доступного K будет порядка 10-200 ч./млн K в зависимости от фактической площади поверхности измененного K-полевого шпата. Такое количество является незначительным по сравнению с данными, указанными на фиг. 24, и подтверждает, что измененный K-полевой шпат выступает в качестве основного резервуара питательных веществ для возможного длительного высвобождения, но вряд ли будет отвечать за краткосрочное высвобождение K. Наоборот, расчеты материального баланса (например, на основе превращения, показанного на фиг. 4E) показали, что фракция K в K-полевом шпате, которая полностью превратилась, может обеспечивать весь доступный для выщелачивания K. Такой K вероятно располагается в замещенных K фазах кроме измененного K-полевого шпата, или во фракции растворимых карбонатов (растворимость  $K_2CO_3$  (25°C) составляет 1110 г·л<sup>-1</sup>), не обнаруженных при помощи XRPD, но подтвержденных при помощи анализа EPMA (фиг. 15, ESI-EPMA).

Основная фаза гидрата алюмосиликата кальция (C-A-S-H), 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 4OH<sup>-</sup> вместо тетраэдра  $SiO_4^{4-}$ , создавая грюссляр (x=0), гибшит (x=0,2-1,5), катойт (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 (табл. 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 EPMA показал содержание ~30 мас.%  $SiO_2$  (табл. 3; ESI-EPMA), предполагая гибшит, а не катойт, и в соответствии с преобладанием круглых кристаллов (фиг. 14g). Отметим, что содержание  $SiO_2$  также находится в относительно хорошем соответствии с теоретическим значением 22 мас.% в фазе плазолита, используемой в уточнении структуры методом Ритвельда. Вместе с K-полевым шпатом гидрогранат является основным Al-содержащим минералом. В тесте на выщелачивание доступность Al из высушенного гидротермически модифицированного материала повышается относительно ультракалиевого сиенита, хотя остается сравнимой. Однако отметим, что фактический pH 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 (табл. 3).

Гидраты силиката кальция (C-S-H) представляли собой гидрат силиката  $\alpha$ -дикальция ( $\alpha$ - $Ca_2(SiO_3OH)(OH)$ ;  $\alpha$ - $C_2SH$ ) и 11 Å тоберморит ( $Ca_5Si_6O_{16}(OH)_2 \cdot 4H_2O$ ;  $C_5Si_6H_5$ ). Гидротермический синтез гидрата силиката  $\alpha$ -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  $\alpha$ - $C_2SH$  (Ca/Si=2) относительно другого слабо кристаллического и нестехиометрического гидрата силиката кальция (Ca/Si<1,75). Таким образом,  $\alpha$ - $C_2SH$ , 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-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O в диапазонах температуры от ~80 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°C, хотя ксонолит ( $Ca_6Si_6O_{17}(OH)_2$ ;  $C_6S_6H_2$ ) становится фазой, термодинамически предпочтительной. Al ускоряет превращение гидратов силиката кальция в тоберморит и предотвращает его превращение в ксонолит. Включение  $Al^{3+}$  вместо  $Si^{4+}$  включает введение межслойных ионов для сохранения электронейтральности, обычно  $Na^+$ ,  $K^+$  или  $Ca^{2+}$ , давая тобермориты с высоким СЕС ~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 K тобермориты (калий-тоберморит) очень редкие в природе. В высушенном гидротермически модифицированном материале тоберморит составлял 3 мас.% (фиг. 4E), и он содержал как K, так и Al (табл. 3, ESI-EPMA). В общем, абсолютное количество калия в тоберморите было небольшим, и в эксперименте на выщелачивание вероятно маскировалось компонентом немедленно доступного K. Наконец, в высушенном гидротермически модифицированном материале наблюдалась дополнительная фаза C-A-S-H, вероятно, соединение с плохой кристаллическостью или без нее, обнаруживаемое как аморфное при помощи XRPD. Такая аморфная фаза, как было показано, имеет очень изменчивый состав (ESI-EPMA). Хотя содержание K и Al, как было обнаружено, является высоким, его ионовысвобождающая способность в настоящее время не установлена.

Помимо фаз XRPD, было показано, что высушенный гидротермически модифицированный матери-

ал также содержит углеродсодержащие частицы (фиг. 19, ESI-EPMA). Карбонаты важны, поскольку они способствуют регулированию pH свойств материала и могут использоваться для улавливания атмосферного CO<sub>2</sub>. В данной работе существует только три возможных источника углерода: i) примеси в сырьевом материале (0,8 мас.% CaCO<sub>3</sub> в реагенте Ca(OH)<sub>2</sub>, что эквивалентно 0,12 мас.% в сырьевой смеси; см. "Экспериментальный раздел"), ii) атмосферный CO<sub>2</sub> в гидротермическом реакторе (незначительно), iii) атмосферный CO<sub>2</sub> на стадии сушки (предполагается как 400 ч./млн 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 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, которое будет подтверждать экспериментальное значение фиг. 24, эквивалентно 2,50 мас.%, достаточно низкое, чтобы, возможно, не определяться 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.

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 ультракалийном сиените, выщелачиваемом при таком же исходном pH. 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 Ca(OH)<sub>2</sub> в систему. Комплексный обзор высушенного гидротермически модифицированного материала показывает, что К-полевой шпат характеризовался пуццоланической активностью, что является поведением, уникальным для системы [K<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>]К-полевой шпат-СаО-Н<sub>2</sub>О. 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.

Следующие примеры (2-8) проводили в микрофлюидных условиях согласно параметрам и установкам, указанным на фиг. 34А-34С. Время гидротермической обработки (5, 16 или 24 ч), условия сушки (Аг, воздух, СО<sub>2</sub> 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, pH 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).

Фиг. 35А-35D 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 pH, а не самого потока.

Выщелачивание гидротермических порошков в объеме относительно потока.

На фиг. 25 сравнивается выщелачивание в объеме (HNO<sub>3</sub> с pH 5) с выщелачиванием при помощи микрофлюидных установок для высушенных гидротермически модифицированных материалов. При pH 5 отношения К/Al и К/Са 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 pH (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 К из высушенного гидротермически модифицированного материала при различных условиях сушки.

Эксперименты по выщелачиванию проводили следующим образом: 300 мг гидротермически модифицированного материала суспендировали в 3 мл раствора  $\text{HNO}_3$  с pH 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 (0,1н.  $\text{HNO}_3$ ). Измерения pH проводили по три раза в емкостях отдельно от образцов для выщелачивания, которые готовили при таких же условиях, как вышеуказанный эксперимент на выщелачивание.  $\text{pH}_{t=0}$  записывали в течение 3 мин от момента контакта жидкости с материалом.  $\text{pH}_{t=24}$  записывали после 24 ч перемешивания. За исключением случаев, где отмечено, гидротермически модифицированные материалы обрабатывали при  $200^\circ\text{C}$  и сушили при специальных условиях при  $110\text{--}120^\circ\text{C}$ .

Ряд высушенных гидротермически модифицированных материалов получали при помощи четырех отдельных наборов атмосферных условий (Ag-Ag, Ag-воздух, воздух-воздух и  $\text{CO}_2\text{--CO}_2$ ) для реакции сырья и последующей сушки полученных продуктов.

Очевидно на фиг. 5 (и из табл. 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 Ag-Ag К-полевого шпата (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 Ag-Ag, так и Ag-воздух также содержат 8-9% фазы гидрата силиката дикальция, фазы, которая заметно отсутствует при двух других наборах условий.  $\text{CO}_2\text{--CO}_2$  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	Ag-Ag	Ag-воздух	Воздух-воздух	$\text{CO}_2\text{--CO}_2$
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

Кроме того, атмосферы гидротермической обработки и сушки изменяют свойства выщелачивания высушенных гидротермически модифицированных материалов (фиг. 6). При  $200^\circ\text{C}$  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.

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, Ag,  $\text{CO}_2$  и вакуум. Как показано на фиг. 7В, высвобождение К самое высокое при условиях Ag и самое низкое при использовании  $\text{CO}_2$ . Прямое понижение вакуума  $10^2\text{--}10^3$  торр также обеспечивает значительное высвобождение  $\text{K}^+$  из высушенного гидротермически модифицированного материала. Сушка при помощи воздуха обеспечивает промежуточное значение, ясно показывая, что небольшое количество  $\text{CO}_2$ , которое естественно присутствует, имеет небольшое влияние на выщелачивание. В этих экспериментах высвобождение К, как обнаружили, зависит от температуры сушки ( $<90^\circ\text{C}$ ).

Аналогичную тенденцию наблюдали в твердых образцах, высушенных после удаления надосадочной жидкости (фиг. 7В). Выщелачивание калия снова было самым низким при использовании  $\text{CO}_2$  для сушки высушенного гидротермически модифицированного материала. Данные агрегатов указывают, что твердые образцы чувствительны к карбонизации, так что равновесие  $\text{CO}_2$ /карбонат в почве будет, вероятно, важным для длительной работы рабочих проб.

На фиг. 7А представлено объяснение для вышеуказанного поведения. Без ограничения какой-либо конкретной теорией растворение  $\text{CO}_2$  в растворе для сушки может, вероятно, приводить к совместному осаждению калия с  $\text{CaCO}_3$  (вероятно замещенный К  $\text{CaCO}_3$ ). Секвестрация калия в минеральных фазах в конечном итоге снижает степень возможного выщелачивания.

Подтверждение для возможного улавливания К обеспечено исследованием гидротермически модифицированного материала, высушенного в воздухе, Ag или  $\text{CO}_2$  (табл. 5). В отличие от других атмосферных условий осаждается значительная фаза кальцита (14 мас. %), когда образцы сушат при помощи  $\text{CO}_2$ . Поскольку параметры решетки в высушенном гидротермически модифицированном материале больше, в чем эталонные (ионный радиус  $\text{K}^+ > \text{Ca}^{2+}$ ), резонно, что калий совместно осаждается с  $\text{CaCO}_3$  в плохо растворимой фазе, обозначенной как  $\text{K}_{2x}\text{Ca}_{(1-x)}\text{CO}_3$ . Кроме того, присутствие большей фракции аморфной фазы может указывать на возникновение аморфного  $\text{CaCO}_3$ .

Таблица 5

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

Фаза	Массовая доля фазы		
	воздух	Аг	СО <sub>2</sub>
Щелочной полевой шпат	0,57	0,64	0,51
Тоберморит	0,06	0,03	0,03
$\alpha$ -С <sub>2</sub> S	0,00	0,06	0,00
Гидрогроссулярь	0,12	0,09	0,08
<i>Биотит</i> +СО <sub>2</sub> **	0,07	0,07	0,00
Кальцит	0,01	0,00	0,14
Аморфная	0,16	0,11	0,21*

\*Возможное возникновение аморфного СаСО<sub>3</sub>.

\*\*Масса СО<sub>2</sub>, полученная из кальцита в высушенном при помощи СО<sub>2</sub> образце.

В отличие от калия, высвобождение Са значительно повышается в гидротермически модифицированных материалах, высушенных без надосадочной жидкости (фиг. 1С). 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 СО<sub>2</sub>, вероятно, из-за ограниченной растворимости содержащей СаСО<sub>3</sub> фазы.

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 СО<sub>2</sub>.

Влияние условий сушки на pH образца.

Тогда как гидротермически модифицированные образцы, которые сушили вместе с надосадочной жидкостью, не показали изменение pH в момент времени через 24 ч, когда сушили при помощи воздуха, Аг, СО<sub>2</sub> или вакуума, изменения pH наблюдали для образцов гидротермически модифицированных материалов, высушенных после удаления надосадочной жидкости путем вакуумной фильтрации. Интересно, что основность стремилась к увеличению с воздухом, Аг и вакуумом, но стремилась к снижению, когда гидротермически модифицированный материал сушили при помощи СО<sub>2</sub> (табл. 6).

Таблица 6

Образцы, высушенные с надосадочной жидкостью	воздух	Аг	СО <sub>2</sub>	Вакуум
Выщелачивание pH <sub>t=0</sub>	12,2	12,3	12,3	12,3
Выщелачивание pH <sub>t=24ч</sub>	12,4	12,4	12,2	12,3
Образцы, высушенные без надосадочной жидкости	воздух-твердое вещество	Аг-твердое вещество	СО <sub>2</sub> -твердое вещество	Вакуум-твердое вещество
Выщелачивание pH <sub>t=0</sub>	11,3	11,6	11,8	11,5
Выщелачивание pH <sub>t=24ч</sub>	11,9	12,3	10,8	12,1

Эти результаты pH и выщелачивания калия соответствуют предложенной реакции гидрата силиката кальция (С-S-H), показанной на фиг. 7А (верхняя реакция). При растворении фазы Са<sub>1,67</sub>SiO<sub>2</sub>(ОН)<sub>3,33</sub>·0,43Н<sub>2</sub>О получали гидроксид-ионы, которые эффективно повышают уровень pH. В то же время калий высвобождается из фазы С-S-H, приводя к наблюдаемым уровням выщелачивания. Напротив, в присутствии СО<sub>2</sub> происходит реакция карбонизации С-S-H (фиг. 7А, нижняя реакция). Декальцинация фазы С-S-H обеспечивает механизм для высвобождения калия, хотя также вызывает тенденцию к снижению основности (pH 11,8 → pH 10,8). Образование хСаСО<sub>3</sub> также объясняет, почему выщелачивание кальция минимизируется или не происходит, когда твердые образцы сушат при помощи СО<sub>2</sub> (фиг. 1С).

На выщелачивание других минералов также влияет pH. Высвобождение алюминия, например, коррелирует с pH в образцах, высушенных без надосадочной жидкости. Аг с pH 12,3 обеспечивает самое высокое высвобождение Al, тогда как СО<sub>2</sub> с pH 10,8 высвобождает самое низкое количество Al (фиг. 7D).

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 К<sub>2x</sub>Са<sub>(1-x)</sub>СО<sub>3</sub>. Сушка при помощи СО<sub>2</sub> 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 pH. Таким образом, рассматривается совместимость с добавками и композитными материалами. Однако способность регулировать pH 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/К<sub>2</sub>СО<sub>3</sub>.

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

Как время (t), так и температура (Т) являются переменными гидротермической обработки, которые, как обнаружили, влияют на состав высушенного гидротермически модифицированного материала (фиг. 8). Например, повышение температуры от 200 до 230°C в течение 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5 и 3,0 ч не только увеличивает степень конверсии К-полевого шпата, но также увеличивает количество присутствующей аморфной фазы (фиг. 9А). Содержание тоберморита, силиката кальция, который замещен К, 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%.

Выщелачивание минералов также оценивали в зависимости от времени и температуры. Через время в диапазоне 0,5-3,0 ч и при температурах 200, 220 и 230°C 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 Al 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).

Вопрос, можно ли увеличивать степень конверсии К-полевого шпата в высушенном гидротермически модифицированном материале в течение более длительного времени обработки, также решался (табл. 7). Тестировали время обработки 5, 16 и 24 ч, температуру поддерживали на 200°C. Следует отметить, что Kfs снижался на приблизительно 13,6% от 5 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 ч времени обработки, только для прохождения от 7 до 9,2 мас.% фракции в течение последних 8 ч. Рассматривая содержание аморфной фазы, значительное увеличение этой фазы ясно видно от 5 до 16 ч, попадая на плато в последующее время до завершения в момент времени 24 ч. На основе 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, присутствуют  $2,6 \times 10^{-7}$  моль К и  $2,3 \times 10^{-5}$  моль тоберморита (на основе 2,4 мас.% тоберморита). Только 1,1 мол.% кремния в тоберморите необходимо совместно замещать на Al и К 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
$\alpha$ -C <sub>2</sub> 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

Удивительно, что высвобождение К не совпадает со снижением массовой доли Kfs. Фактически, увеличенное время гидротермической обработки фактически снижает выщелачивание К, вероятно потому что К секвестрируется в одной или более фазах высушенного гидротермически модифицированного материала (фиг. 9D). Напротив, выщелачивание Ca заметно увеличивается в высушенном 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 pH пропорционально высвобождению Ca, так что когда щелочность снижается с течением времени, выщелачивание Ca значительно увеличивается. Несмотря на изменения pH 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 (табл. 8).

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

	5 ч	16 ч	24 ч
Выщелачивание $pH_{t=0}$	12,2	11,6	11,2
Выщелачивание $pH_{t=24ч}$	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.

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.

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 (табл. 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 (табл. 9).

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

Фаза	Массовая доля фазы		
	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

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.

На фиг. 11А показано, что конверсия Kfs 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 образцов 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.

Фазы аморфного гидрата силиката дикальция и гидрограната коррелируют с % степени превращения Kfs, так что мас.% каждой повышается, когда Ca/Si в сырьевой смеси повышается от 0,075 до 0,9. Напротив, тоберморит остается достаточно стойким, фактически начиная снижаться в мас.% 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 К-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 про-

сто 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.

Высвобождение К можно модулировать путем изменения Ca/Si в сырьевой смеси. Увеличение Ca/Si приводит к тому, что больше К высвобождается высушенным гидротермически модифицированным материалом, где максимальное значение достигается, когда Ca/Si = 0,45 (фиг. 11В). Таким образом, обнаружили, что высвобождение К пропорционально Ca/Si.

Выщелачивание для Са отличается от К из-за отсутствия линейной зависимости, а также влияния изменения pH. 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 буферировать pH остается неизменной или главным образом неизменной (табл. 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 в сырьевой смеси Ca/Si = 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)<sub>2</sub> из гидротермического процесса.

Таблица 10

pH 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 pH <sub>f=0</sub>	10,9	11,2	12,2
Выщелачивание pH <sub>f=2,4ч</sub>	11,0	11,5	12,3	12,3

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.

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 pH в зависимости от атмосферы сушки облегчает использование этих высушенных гидротермически модифицированных материалов для рекультивации почв или для получения щелочных растворов для некоторых видов промышленности/применений, включая, помимо прочего, геополимер, растворимое стекло, коллоидный диоксид кремния и растворы KOH/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

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

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.

В общем, отношение Ca/Si играет значительную роль при обработке. Щелочноземельный компонент в сырьевой смеси регулирует щелочность/pH 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 можно подогнать путем контроля отношений щелочноземельный элемент/Si и/или щелочноземельный элемент/щелочной элемент в растворе гидротермического процесса.

Пример 6. Понимание роли PSD сырьевой смеси при обработке.

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).

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 незначительными отличиями, отмеченными при  $\bar{d}=85$  мкм и  $\bar{d}=17$  мкм. Следовательно, PSD высушенного гидротермически модифицированного материала можно регулировать путем изменения PSD сырьевого материала.

Исследовали влияние PSD сырьевой смеси на выщелачивание элементов. Высвобождение К было максимальным для среднего размера частиц 85 мкм. Большие размеры частиц 151 и 220 мкм давали практически эквивалентные количества высвободившегося К, причем частицы наименьшего размера давали промежуточное значение (фиг. 31C). 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).

Согласно данным реакцию 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.

Как показано на фиг. 7A, сушка высушенного гидротермически модифицированного материала при помощи CO<sub>2</sub> приводила к реакции декальцинации, которая исключает фазу гидрата силиката α-дикальция и замещает ее на фазу кальцита (табл. 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 CO<sub>2</sub>, т.е. фракцию искусственной фазы добавляли для количественного определения фаз НТ, высушенного при помощи воздуха, соответствующих количеству CO<sub>2</sub>, включенному в НТ, высушенного при помощи CO<sub>2</sub>, как определено из массовой доли CaCO<sub>3</sub>.

Таблица 11  
Количественное определение фаз при помощи XRD,  
используя атмосферу для сушки на основе CO<sub>2</sub> или воздуха

Фаза	Атмосфера для сушки	
	CO <sub>2</sub>	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
Бiotит	0	0,3
Кальцит	14,2	0
«CO <sub>2</sub> »	n/o	6,5
Содержание аморфной фазы	21,2	15,2

Следующие экспериментальные установки выполняли для дополнительного изучения влияния сушки при помощи CO<sub>2</sub> на структуру и состав высушенного гидротермически модифицированного материала:

- 1) гидротермический (НТ) материал сушили с надосадочной жидкостью в атмосфере X (Ag или CO<sub>2</sub>);
- 2) высушенный НТ материал промывали продуктой Ag водой для удаления растворимого К (фиг. 27; например, КОН или K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>);
- 3) после фильтрования для удаления воды промытый материал (ретентат) сушили под вакуумом в колбе Шленка (~10<sup>-2</sup> торр) в течение 24-36 ч;
- 4) Высушенный промытый материал подвергали экспериментам на выщелачивание. Как только высушенный гидротермически модифицированный материал промывали и сушили (Ag или CO<sub>2</sub>), XRD использовали для определения минералогического состава каждой из фаз (табл. 12). Следует отметить, что

фаза кальцита в промытом материале, высушенном при помощи  $\text{CO}_2$ , 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  $\text{CO}_2$  или воздуха

Фаза	Атмосфера для сушки	
	$\text{CO}_2$	воздух
К-полевой шпат	55,5	52,0
Тоберморит	4,0	4,8
Гидрат силиката $\alpha$ -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
« $\text{CO}_2$ »	н/о	6,5
Содержание аморфной фазы	13,0	14,9

Количество частиц большого размера меньше в промытом, чем в непромытом высушенном гидротермически модифицированном материале (фиг. 33А). Наложение НТ, высушенного при помощи  $\text{CO}_2$ , и промытого НТ, высушенного при помощи  $\text{CO}_2$ , показывает, что эффективный диаметр частиц остается таким же.

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

Изображения SEM промытого НТ, высушенного при помощи  $\text{CO}_2$ , обеспечивают дополнительное доказательство того, что карбонизация приводит к уплотнению и декальцинации листов С-А-S-Н. Декальцинированный гидрогранат также ясно изображен. Карбонизация ускоряет рост обогащенных Са многогранных частиц, обеспечивая другой структурно отличающийся признак (фиг. 33D и 33Е).

Микрофотография SEM промытого НТ, высушенного при помощи Аг, 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) С-А-S-Н (тоберморит, гидрат силиката  $\alpha$ -дикальция и аморфный), 3) гидрогранат и 4)  $\text{CaOH}_3/\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Подобные признаки использовали для идентификации фаз в промытом НТ, высушенном при помощи  $\text{CO}_2$ .

Дисперсионная рентгеновская спектрометрия (EDS) использовалась для количественного определения номинальной атомной доли элементов К, Са, Аl и Si в каждой фазе (табл. 13). Хотя нет сильных различий для трех элементов, Са-содержащие фазы характеризуются более низким Са/(Al+Si) в высушенных при помощи  $\text{CO}_2$  образцах, чем при сушке в Аг. Таким образом,  $\text{CO}_2$  может "экстрагировать" Са из минералов при обработке. Следовательно, действие  $\text{CO}_2$  на минералогический состав материала также показал возможность процесса "декальцинации", который приводит к образованию  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  из К-полевого шпата, как изображено на фиг. 33G. Превращение К-полевого шпата в его составляющие компоненты служит для дополнительного освещения пригодности раскрытых способов в массе промышленности и применений.

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

	K/ ( $\text{M}^{\text{a}}+\text{Al}+\text{Si}$ )	Ca/ ( $\text{M}+\text{Al}+\text{Si}$ )	Al/ ( $\text{M}+\text{Al}+\text{Si}$ )	Si/ ( $\text{M}+\text{Al}+\text{Si}$ )
Гидротермически обработанный материал				
Промытый, высушенный при помощи Аг НТ				
К-полевой шпат	0,18(2)	н/о	0,22(2)	0,6(1)
С-А-S-Н	0,01(1)	0,47(4)	0,09(2)	0,43(3)
Гидрогранат	н/о	0,54(3)	0,16(3)	0,30(2)
$\text{CaCO}_3/\text{Ca}(\text{OH})_2$	н/о	0,97(1)	н/о	0,3(2)
Промытый, высушенный при помощи $\text{CO}_2$ НТ				
К-полевой шпат	0,22(3)	н/о	0,17(3)	0,61(2)
С-А-S-Н	0,05(4)	0,08(5)	0,14(3)	0,73(4)
Гидрогранат	н/о	0,23(3)	0,26(4)	0,51(2)
$\text{CaCO}_3/\text{Ca}(\text{OH})_2$	0,01(1)	0,96(1)	0,01(1)	0,01(1)

<sup>a</sup> M соответствует К, или Са, или сумме К и Са

Пример 8. Зависимые от рН и концентрации выщелачивание и растворение.

Сравнение выщелачивания в  $\text{CsNO}_3/\text{HNO}_3$  и гидроксиде тетраметиламмония.

Возможно, что степень выщелачивания можно повысить при 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 С-А-С-Н, 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 высвободить калий (К). В частности, сравнивали  $\text{Cs}^+$  и  $\text{NMe}_4^+$  (ТМА) с радиусами катионов 1,67 Å и ~4,5 Å соответственно. Используя выщелачивающий раствор  $\text{CsNO}_3/\text{HNO}_3$  (рН 5), количество высвободившегося К значительно повышалось по сравнению с  $\text{HNO}_3$  с рН 5 (фиг. 37А). Обнаружили, что  $\text{Cs}^+$ , на основе его соответствующего размера, очень эффективен при катионном обмене с  $\text{K}^+$ . С другой стороны, большой катион ТМА из гидроксида тетраметиламмония (ТМАОН) неэффективен при ионном обмене с сайтами, содержащими  $\text{K}^+$ . 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.

Условия выщелачивания в буфере сравнивали со стандартным раствором  $\text{HNO}_3$  (рН 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 Al при кислых условиях (см. фиг. 37В и 26 для данных).

Выщелачивание элементов в  $\text{CsNO}_3$  в промытом высушенном гидротермически модифицированном материале

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  $\text{CSNO}_3/\text{HNO}_3$  использовали для понимания, могло ли высвобождение К из твердой фазы также быть увеличено эффективным катионным обменом с  $\text{Cs}^+$  (фиг. 37С).

К из твердой фазы содержит долю общего К, доступного для высвобождения, таким образом промытые материалы, высушенные или при помощи Ag, или  $\text{CO}_2$ , имеют меньшее высвобождение К, чем соответствующие непромытые образцы в выщелачивающем растворе  $\text{HNO}_3$  (фиг. 37D). Эта разница дает долю растворимого/быстровысвобождающегося К в высушенном гидротермически модифицированном материале. В случае с сушкой при помощи  $\text{CO}_2$  массовый баланс обуславливает, что потеря К в НТ, высушенном при помощи  $\text{CO}_2$ , происходит в твердой фазе (т.е. К, перераспределенный карбонизацией, см. фиг. 37Е).

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 Cs и высвобождению К. Это подтверждается тремя материалами (НТ, высушенный при помощи Ag, промытый НТ, высушенный при помощи Ag, и промытый НТ, высушенный при помощи  $\text{CO}_2$ ), каждый из которых подвергали выщелачиванию в  $\text{CsNO}_3/\text{HNO}_3$ , которое во всех случаях показало большее высвобождение К, чем когда использовали раствор  $\text{HNO}_3$  отдельно (фиг. 37F относительно фиг. 37D). Кроме того, сушка в атмосфере  $\text{CO}_2$  в присутствии  $\text{CsNO}_3$ , как было обнаружено, имеет такой же эффект, что и выщелачивание в  $\text{CsNO}_3$ , обеспечивая другой подход к увеличению растворимого К.

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

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.

Высушенный гидротермически модифицированный материал затем дополнительно нагревали с обратным холодильником при 90°C для изучения эффектов этой обработки. При времени обработки 5 ч и используя атмосферу воздуха, достигали сложного минералогического состава, подытоженного в табл. 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°C
$KAlSi_3O_8$	(Ортоклаз/полевошпатовый шпат)	12,2
$KAlSi_3O_8$	(Микроклин)	32,3
$Ca_5Si_6O_{16}(OH)_2 \cdot 4H_2O$	(Тоберморит)	17
$Ca_2SiO_3(OH)_2$	(Гидрат силиката $\alpha$ -дикальция)	0
$Ca_3Al_2(SiO_4)_{3-x}(OH)_{4x}$	(Плазолит/Гидрогроссуляр)	7,3
$NaAlSi_3O_8$	(альбит)	2
$(K,Na)AlSi_3O_8$	(Панунцит)	2,5
$K(Mg,Fe)_3(AlSi_3O_{10})(F,OH)_2$	(Биотит)	0
$CaCO_3$	(Кальцит)	0
Содержание аморфной фазы		26,7
KFS (без панунцита)		44,5
KFS (с панунцитом)		47
Всего		100

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, в 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.

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

- Композиция для рекультивации почв, 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 не более 65 мас.%; и соблюдается по меньшей мере одно из следующего: композиция содержит не менее 1 мас.% фазы гидрата силиката дикальция; композиция содержит не менее 1 мас.% фазы тоберморита или композиция содержит не менее 1 мас.% фазы гидрограната.
- Композиция по п.1, причем композиция содержит не менее приблизительно 1 мас.% фазы К-полевого шпата.
- Композиция по любому из пп.1, 2, причем композиция содержит от 1 до 30 мас.% фазы гидрата силиката кальция.
- Композиция по любому из пп.1-3, в которой фаза гидрограната содержит плазолит или гидрогроссуляр.
- Композиция по любому из пп.1-4, дополнительно содержащая аморфную фазу, полученную в результате конверсии К-полевого шпата.
- Композиция по п.5, в которой аморфная фаза содержит цеолит.
- Композиция по п.5, в которой аморфная фаза содержит по меньшей мере один член, выбранный из группы, состоящей из диоксида кремния и гидратов силиката кальция.
- Композиция по любому из пп.1-7, дополнительно содержащая один или более карбонатов.
- Композиция по п.8, где один или более карбонатов выбран из группы, состоящей из  $K_2CO_3$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $MgCO_3$  и  $CaCO_3$ .
- Композиция по любому из пп.1-9, причем композиция характеризуется нормой высвобождения через 24 ч на 1 кг композиции по меньшей мере одного из:
  - не менее 5000 мг калия согласно тесту на высвобождение калия через 24 ч;
  - не менее 15 мг кальция согласно тесту на высвобождение кальция через 24 ч;
  - не более 10 мг алюминия согласно тесту на высвобождение алюминия через 24 ч;
  - не менее 40 мг кремния согласно тесту на высвобождение кремния через 24 ч;

не менее 5 мг натрия согласно тесту на высвобождение натрия через 24 ч или

не менее 5 мг магния согласно тесту на высвобождение магния через 24 ч.

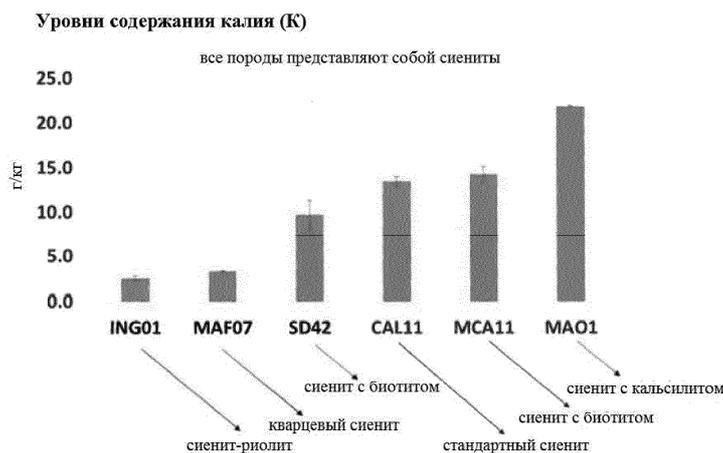
11. Композиция по любому из пп.1-10, причем композиция содержит агрегированные частицы размером от 100 до 1000 мкм.

12. Композиция по любому из пп.1-11, причем композиция содержит частицы с удельной площадью поверхности по способу БЭТ от 15,1 до 46,9 м<sup>2</sup>/г.

13. Композиция по любому из пп.1-12, причем композиция характеризуется распределением частиц по размерам от 0,01 до 1000 мкм.

14. Применение композиции по любому из пп.1-13 для рекультивации почв.

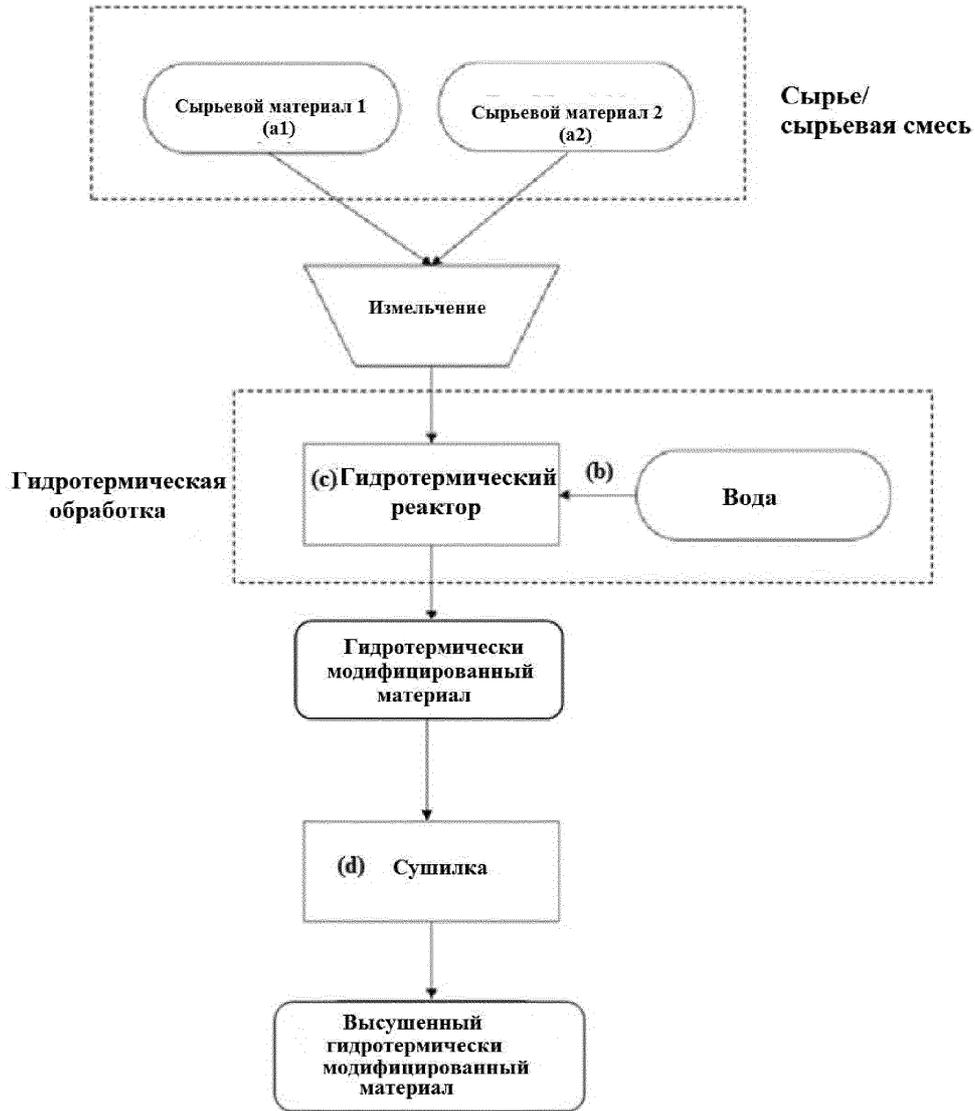
15. Удобрение, содержащее композицию по любому из пп.1-13.



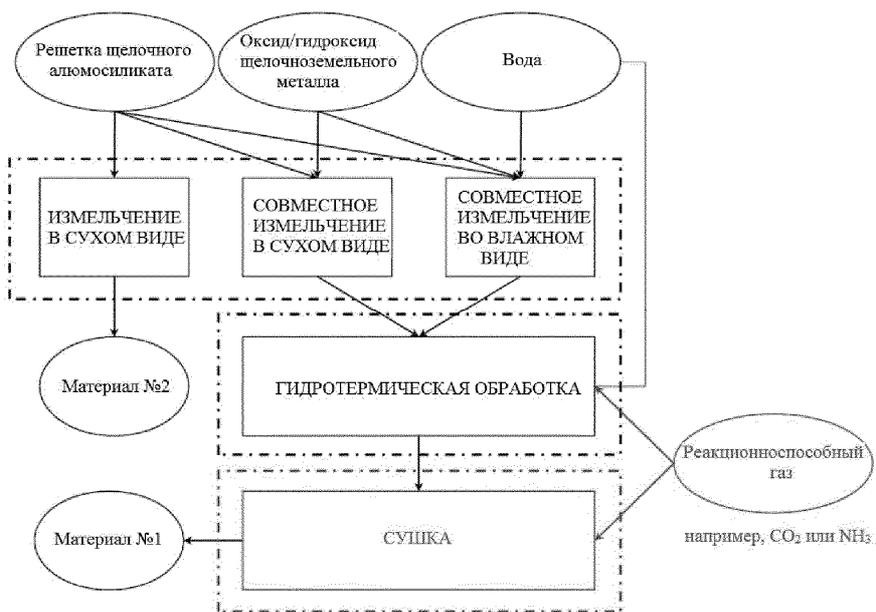
Фиг. 1

К-содержащая руда	Источник К
Сильвинит	KCl
н/о	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Другие эвапоритовые руды:	
Лангбейнит	K <sub>2</sub> Mg <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
Карналлит	KMgCl <sub>3</sub> ·6(H <sub>2</sub> O)
Полигалит	K <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Mg(SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O
Слюды:	
Флогопит	KMg <sub>3</sub> (Si <sub>3</sub> Al)O <sub>10</sub> (F,OH) <sub>2</sub>
Мусковит	KAl <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>
Биотит	K(Mg,Fe <sup>++</sup> ) <sub>3</sub> [AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub>
Ультракалиевый сиенит	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
Ультракалиевый сиенит	Гидротермически обработанный материал (данное исследование)

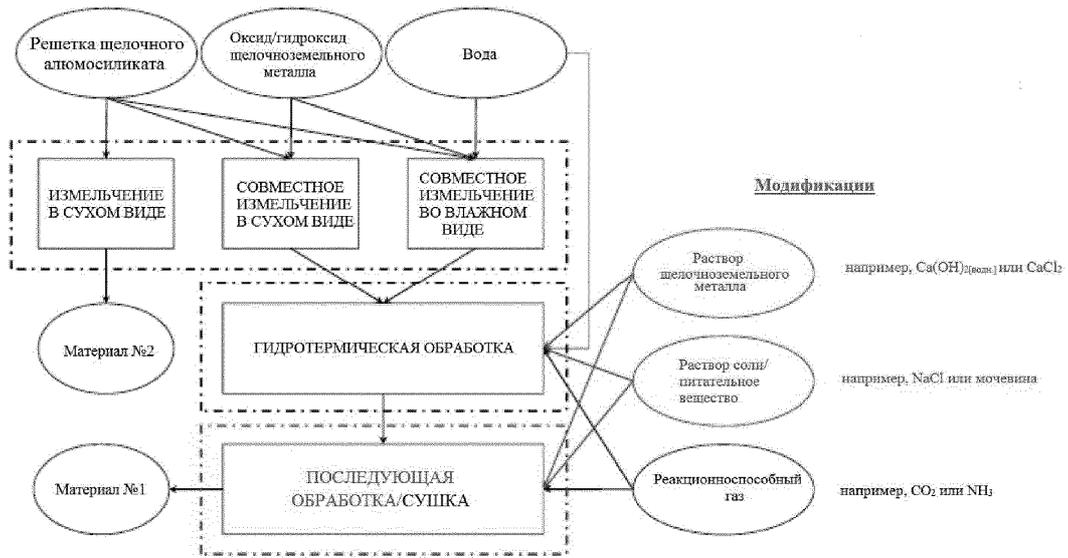
Фиг. 2



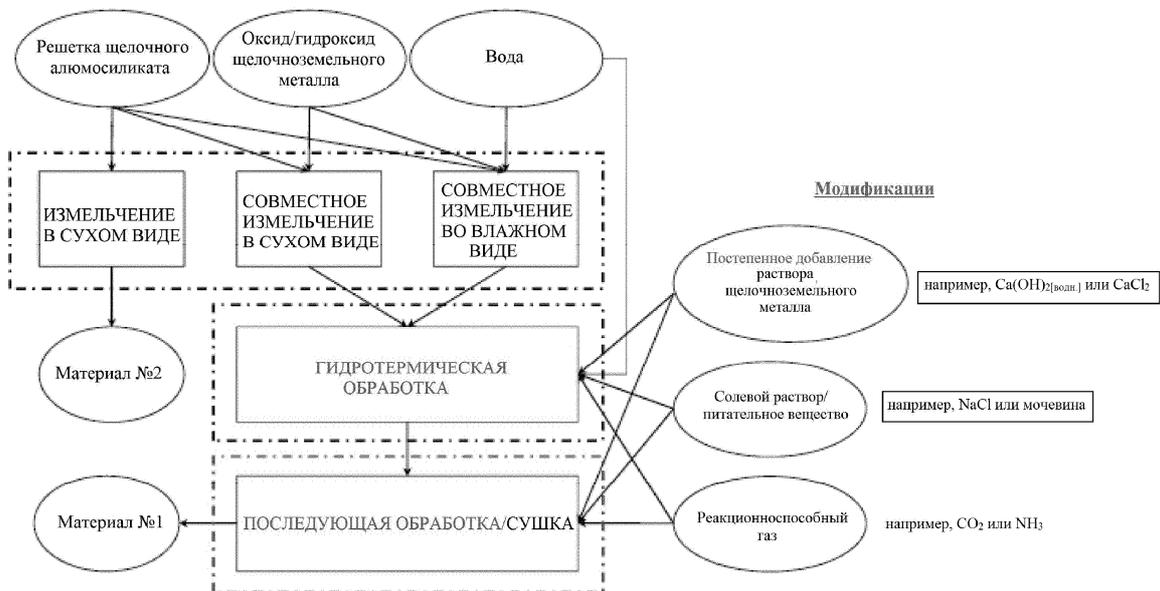
Фиг. 3



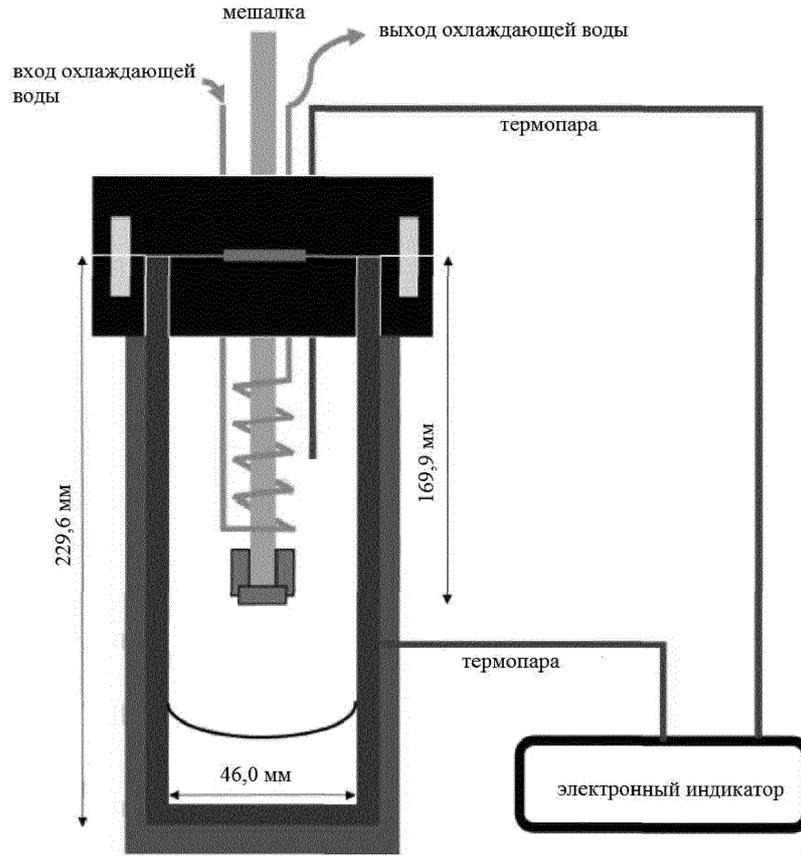
Фиг. 4А



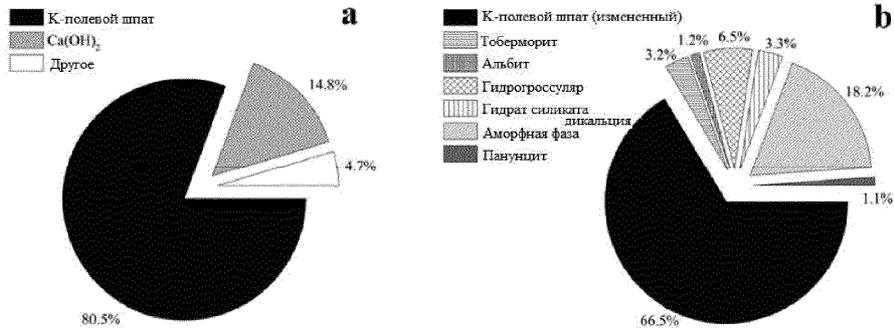
Фиг. 4В



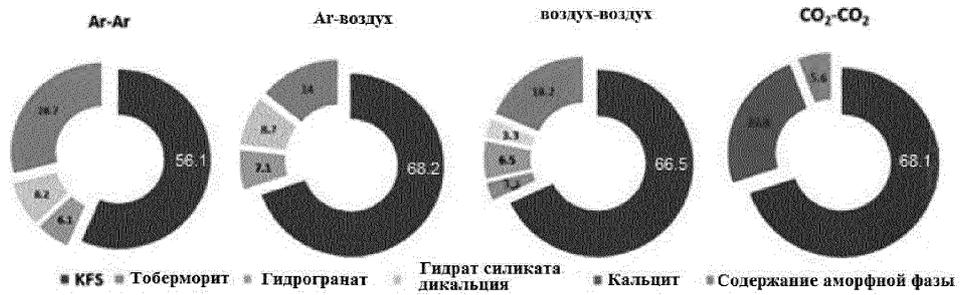
Фиг. 4С



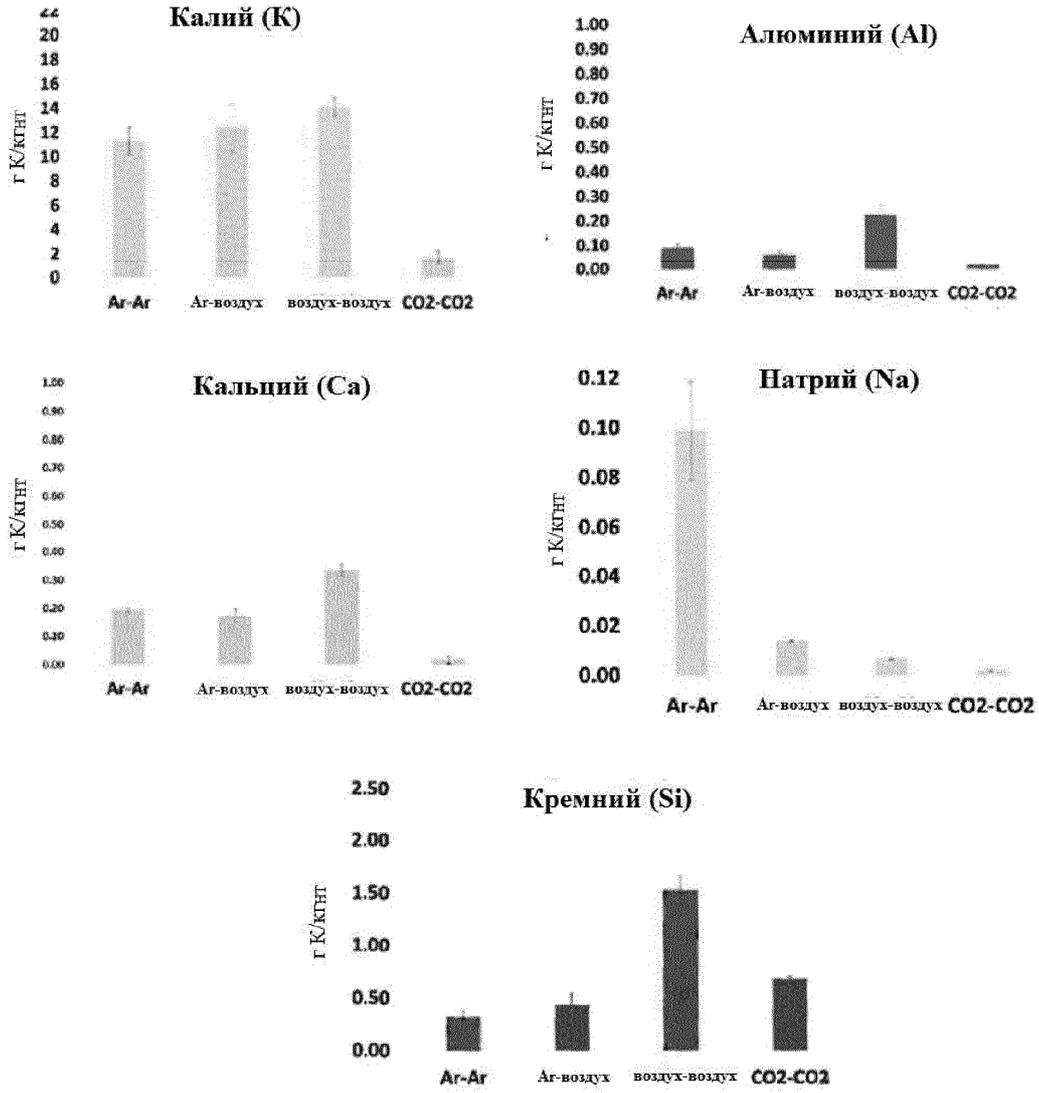
Фиг. 4D



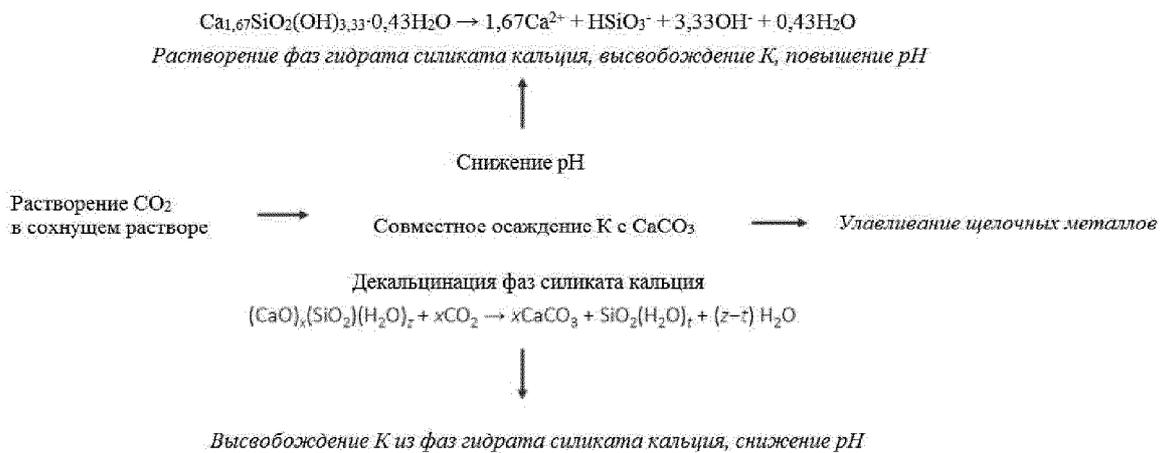
Фиг. 4Е



Фиг. 5

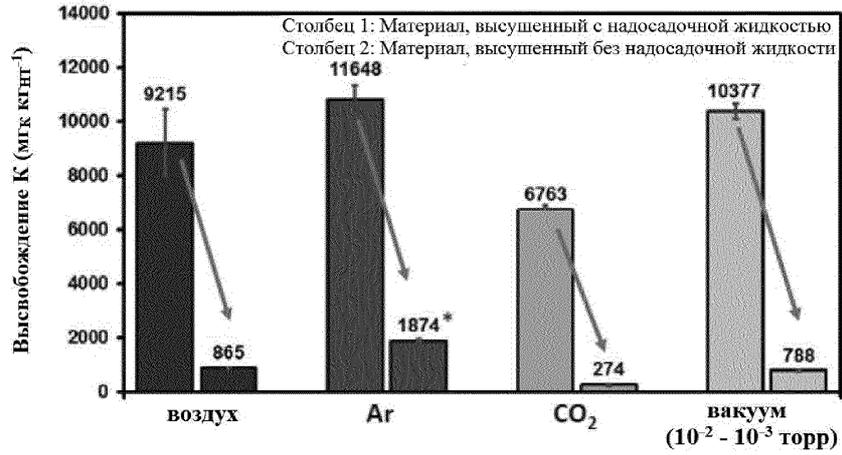


Фиг. 6



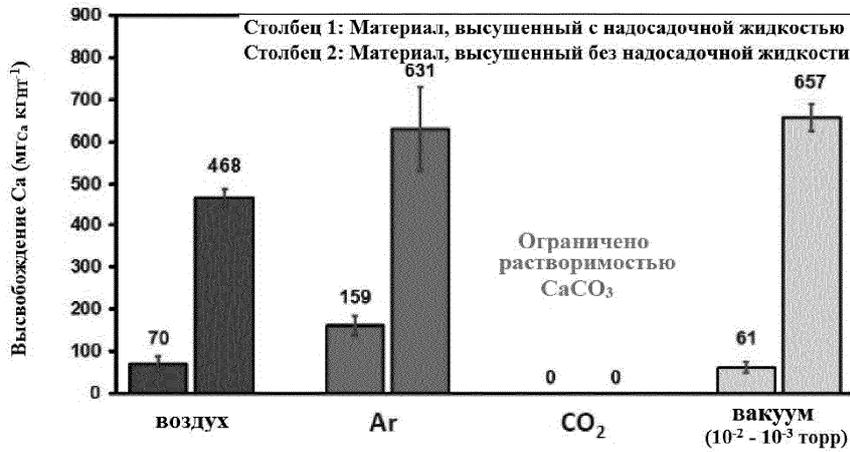
Фиг. 7А

## Выщелачивание калия



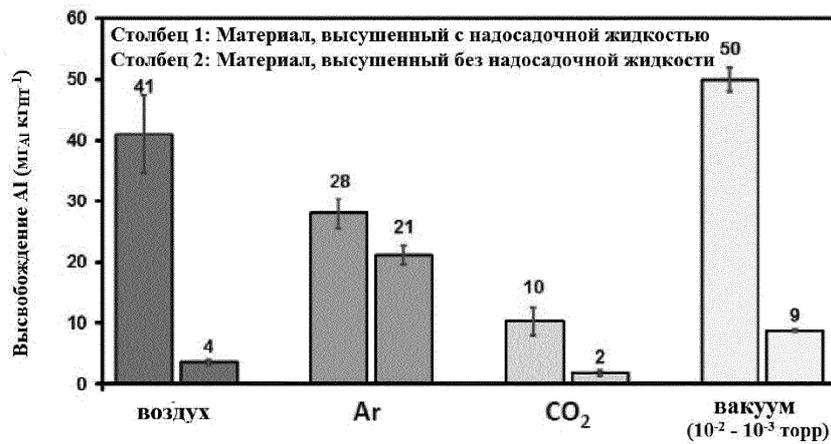
Фиг. 7B

## Выщелачивание кальция



Фиг. 7C

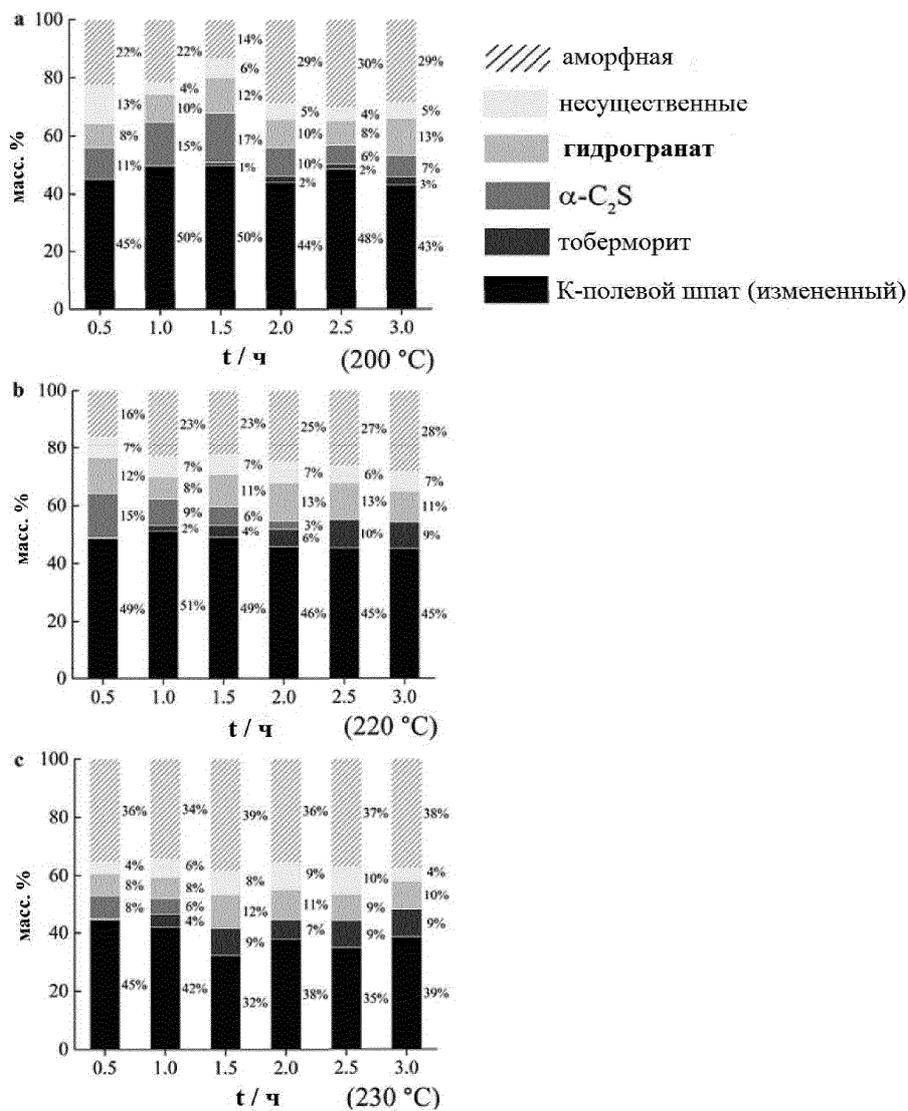
## Выщелачивание алюминия



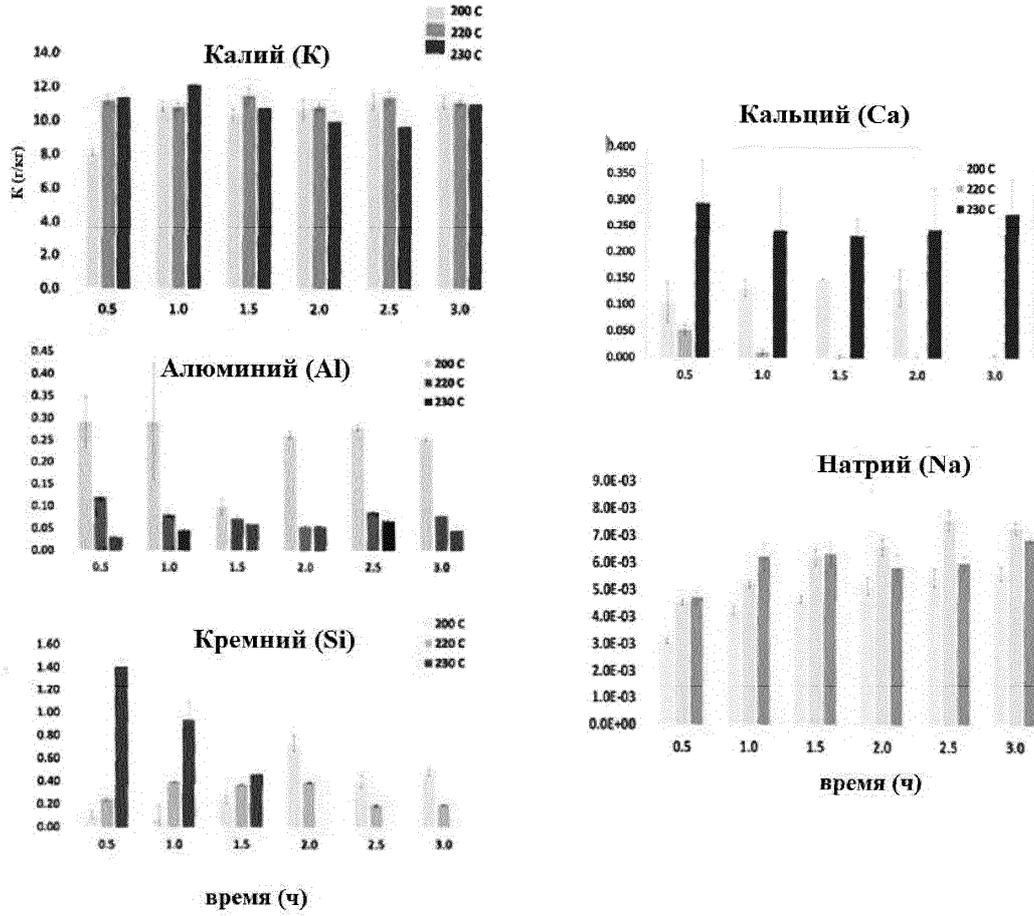
Фиг. 7D



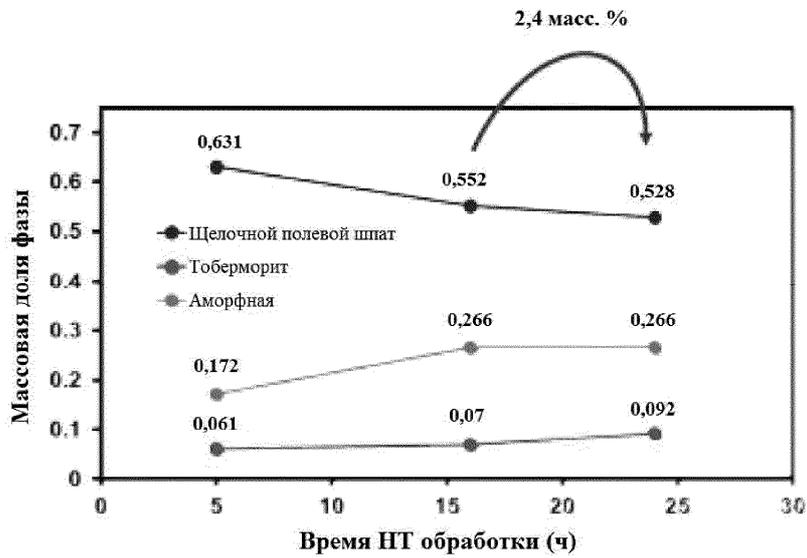
Фиг. 8



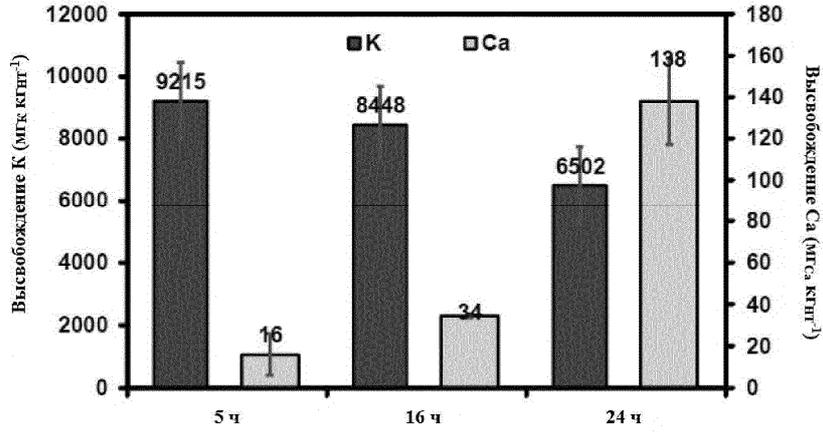
Фиг. 9А



Фиг. 9В

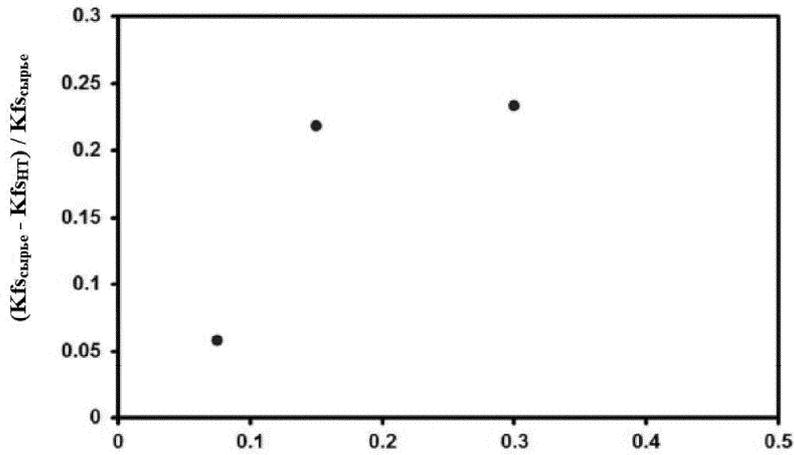


Фиг. 9С

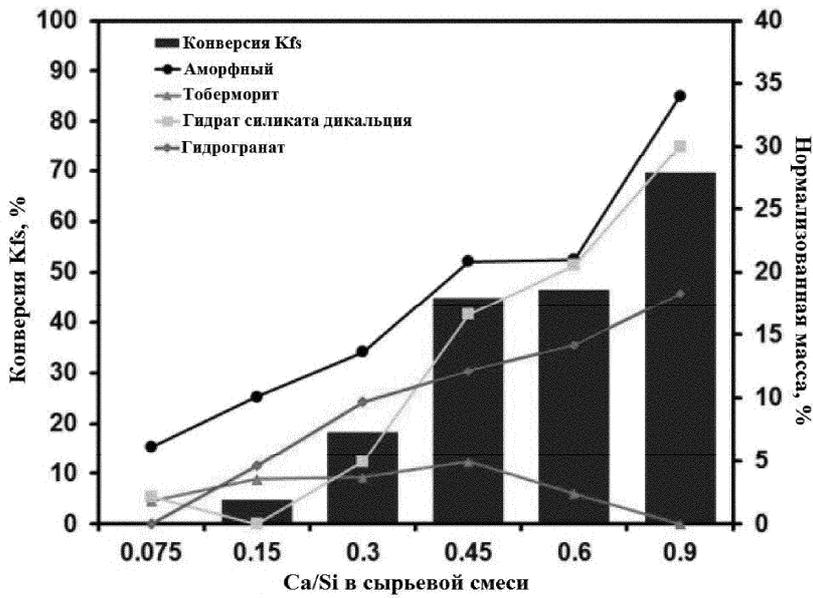


Фиг. 9D

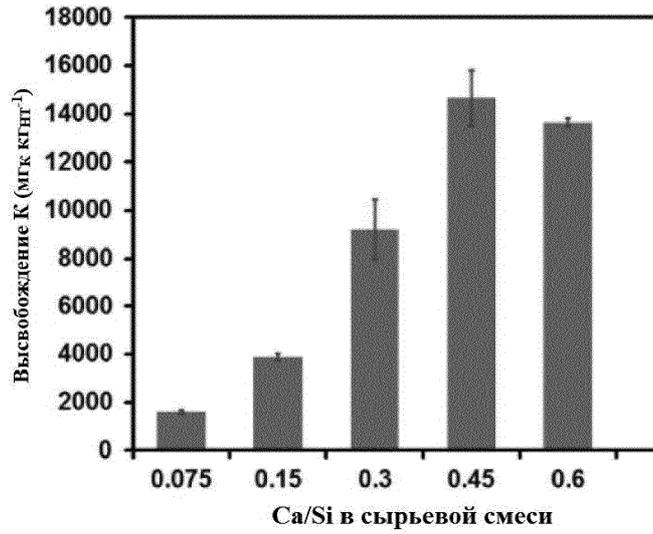
Степень превращения K-полевого шпата



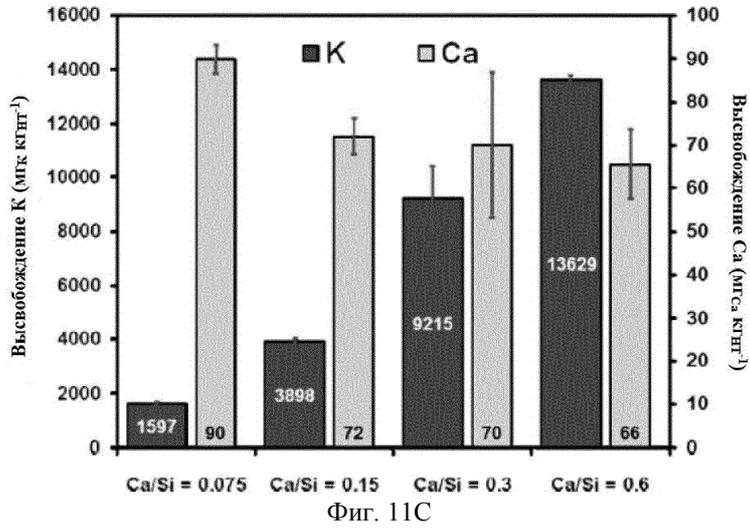
Фиг. 10



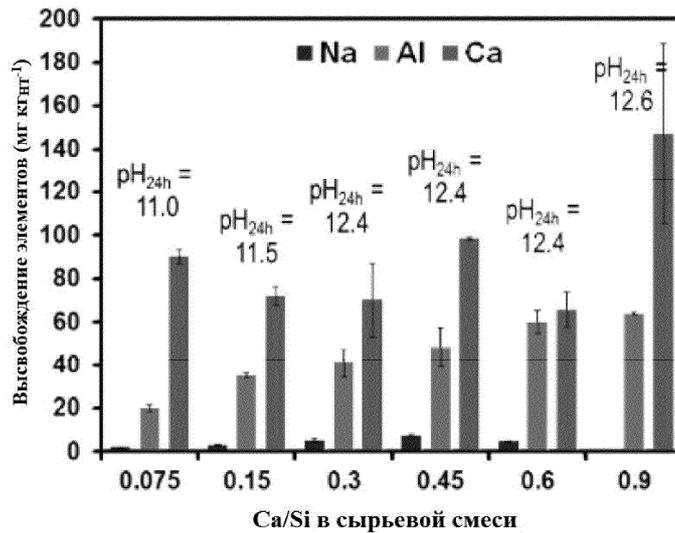
Фиг. 11A



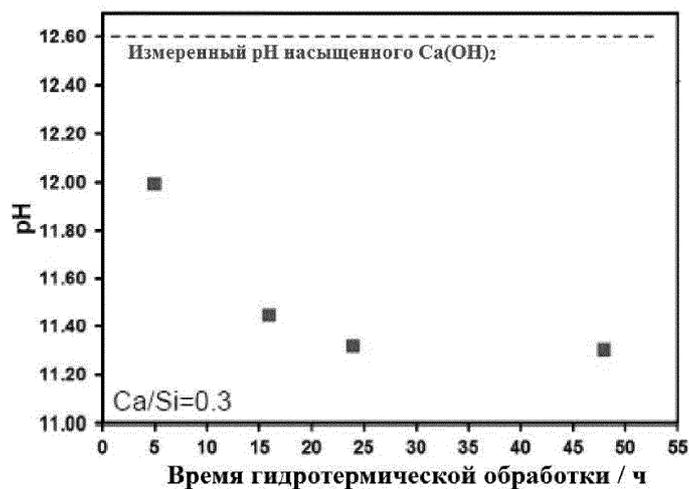
Фиг. 11В



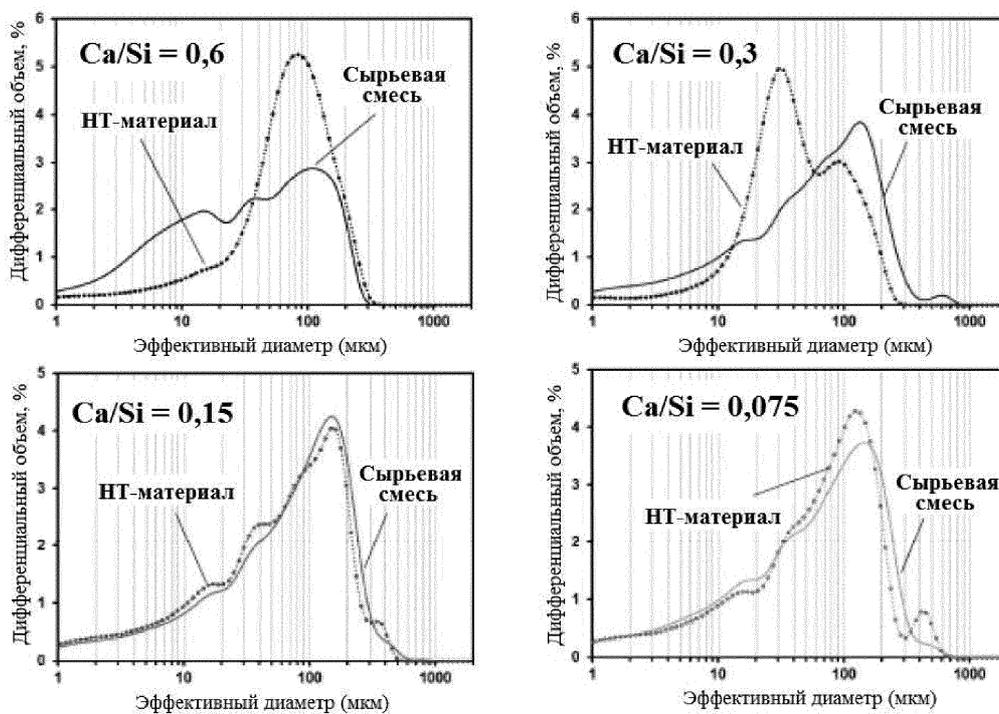
Фиг. 11С



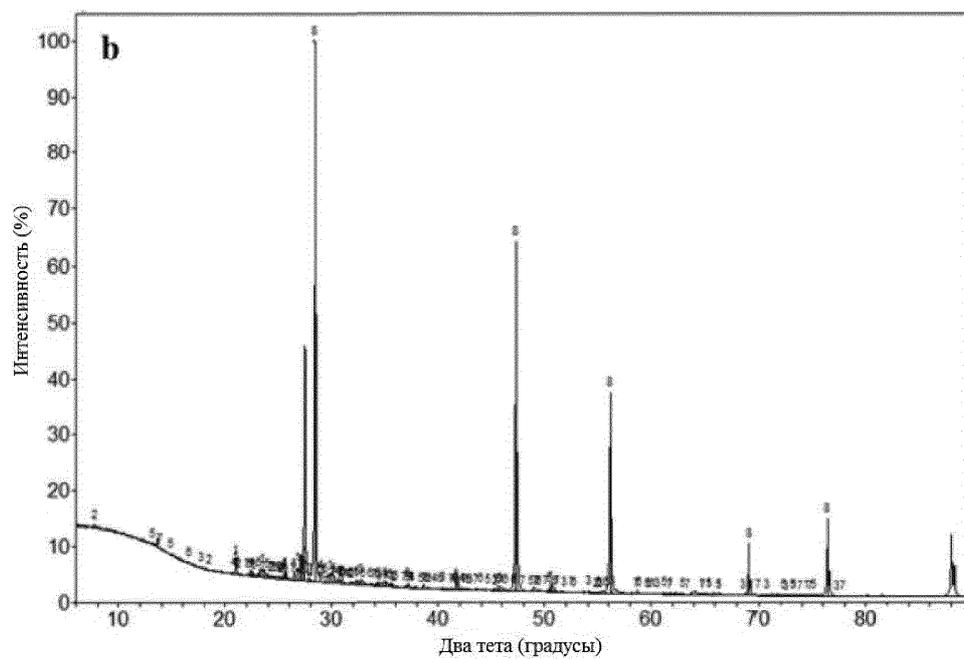
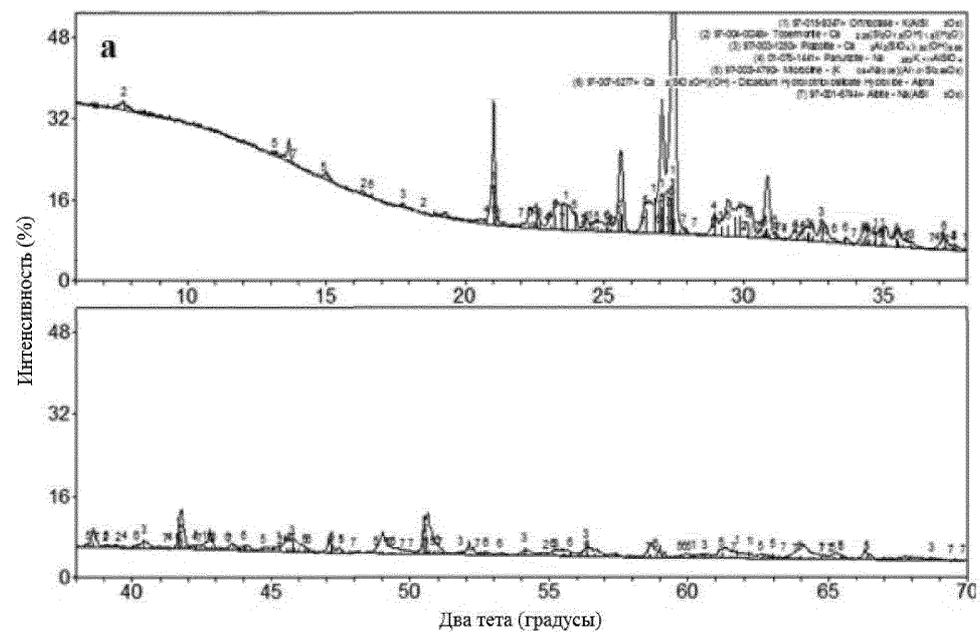
Фиг. 11D



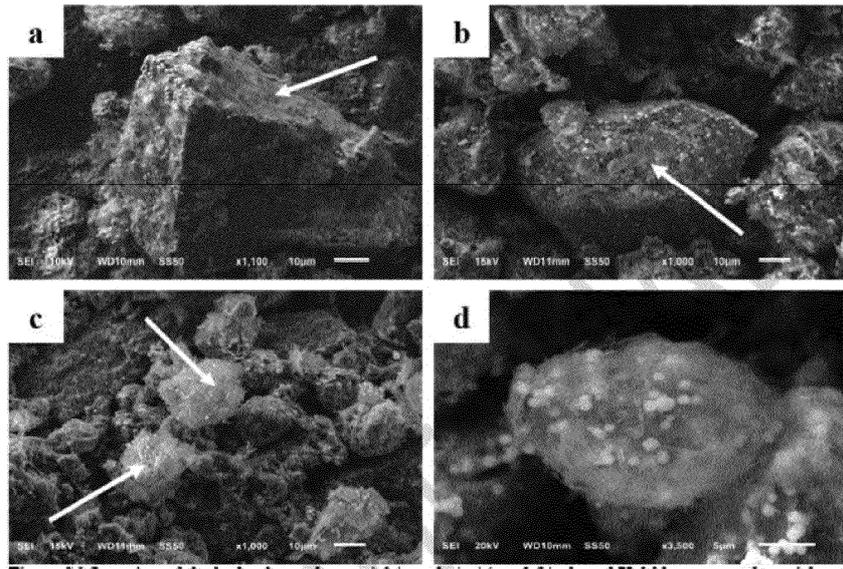
Фиг. 11E



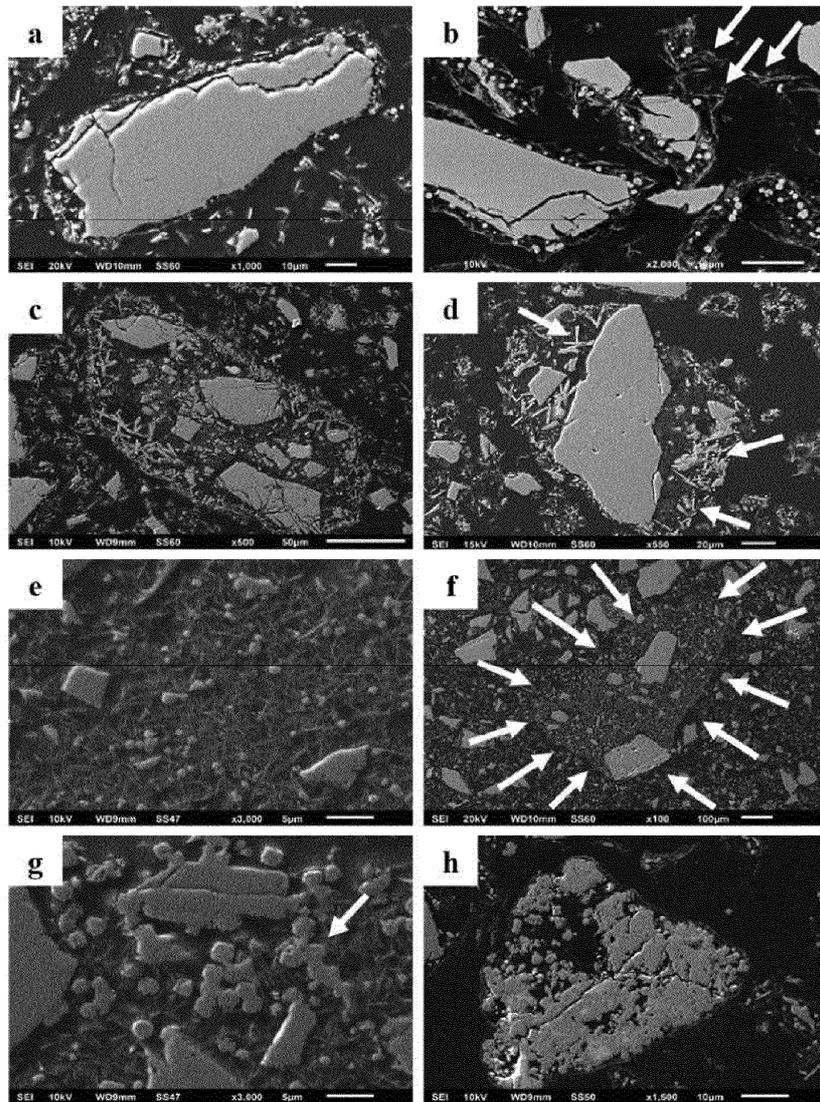
Фиг. 11F



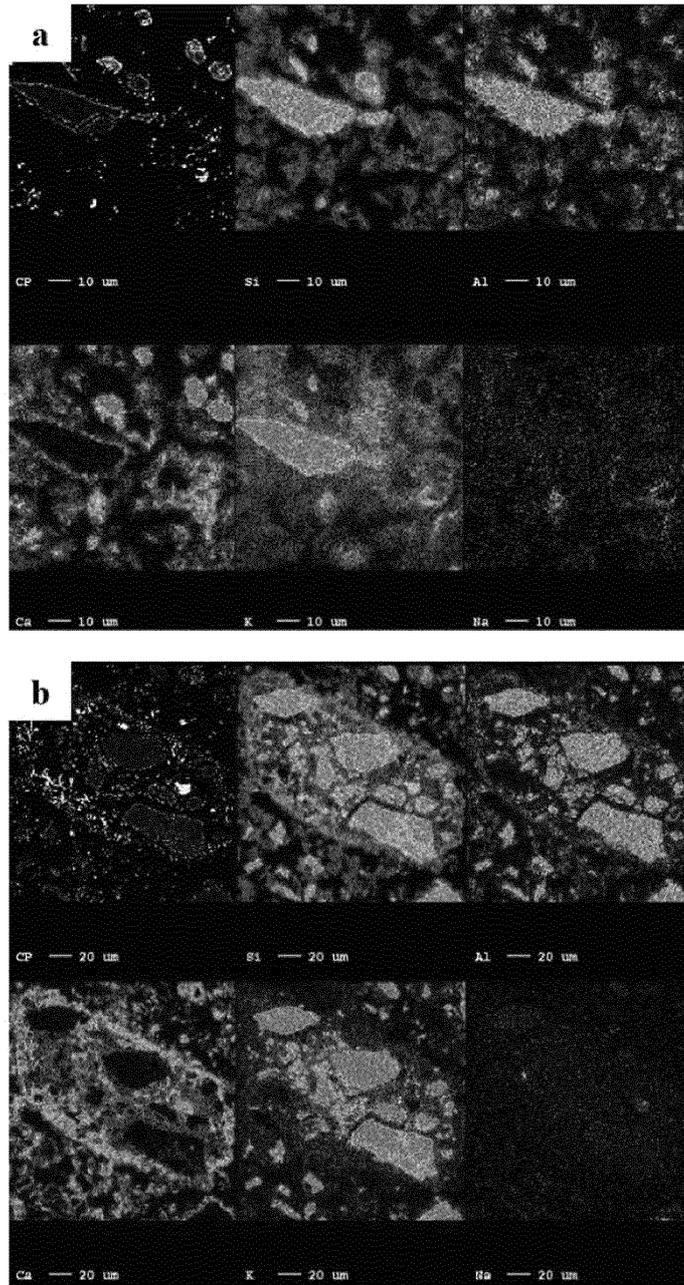
Фиг. 12



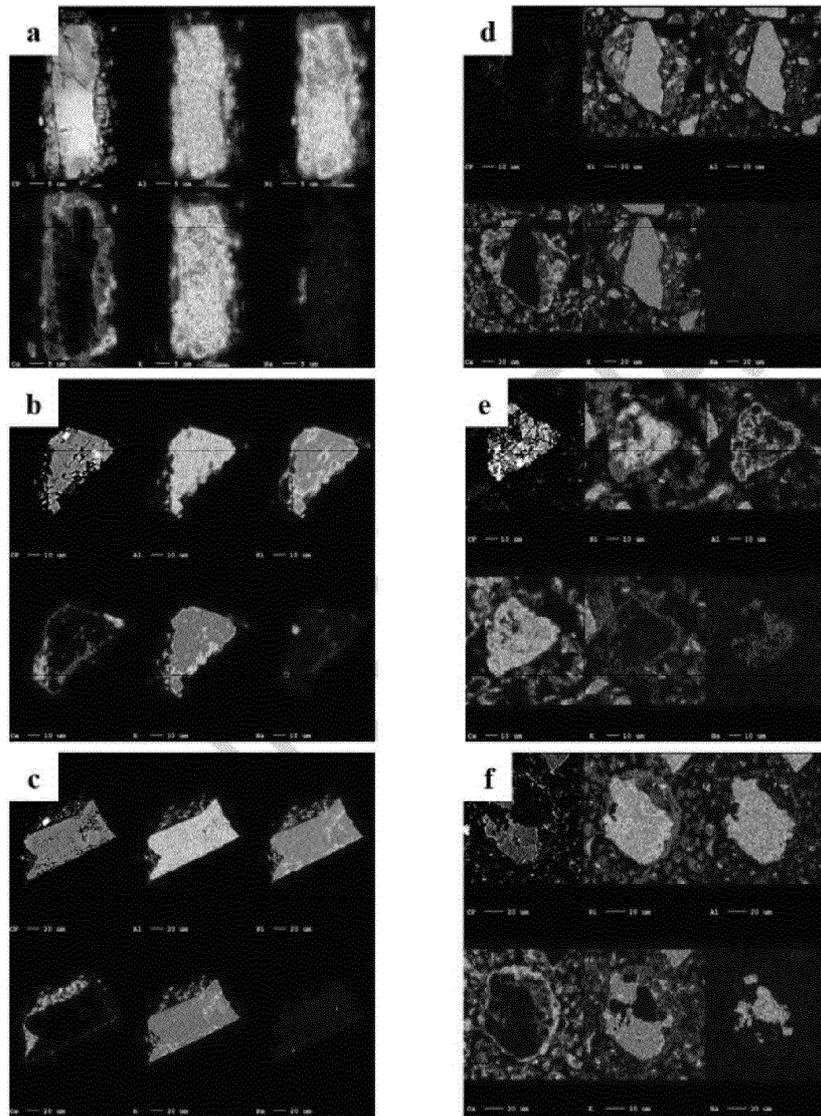
Фиг. 13



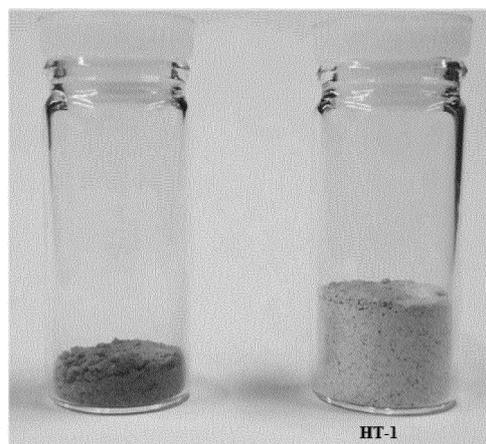
Фиг. 14



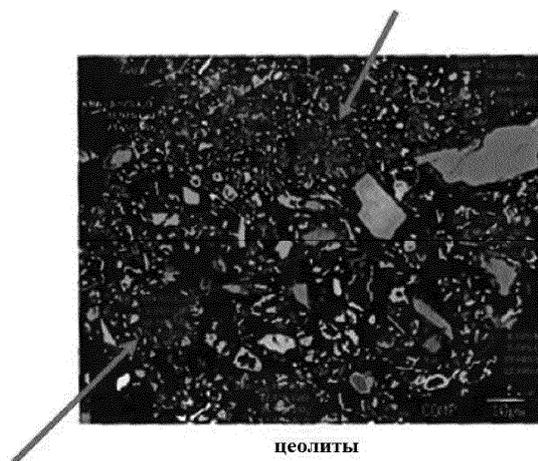
Фиг. 15



Фиг. 16

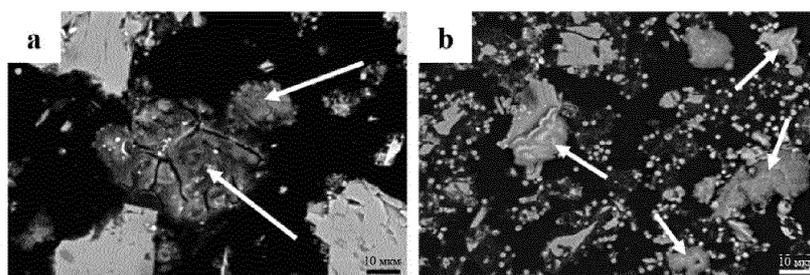


Фиг. 17

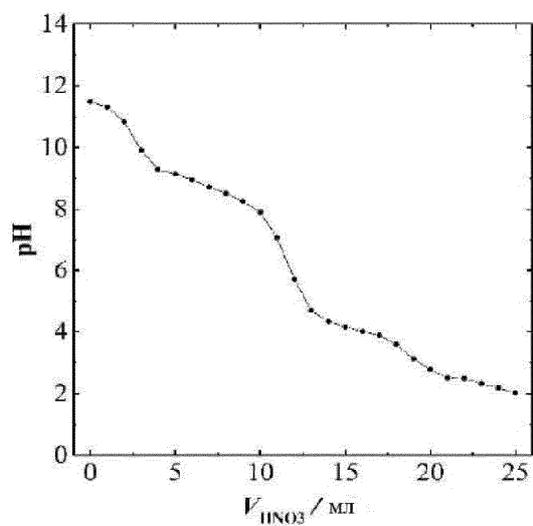


цеолиты

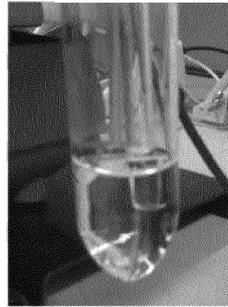
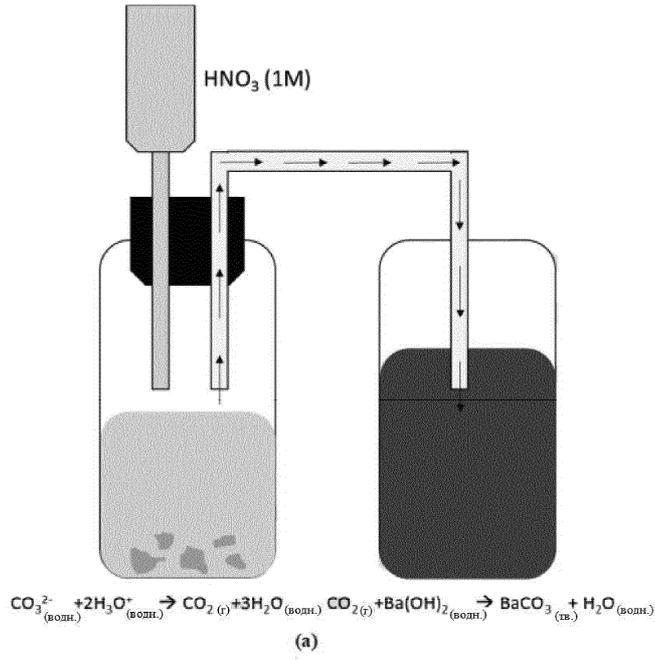
Фиг. 18



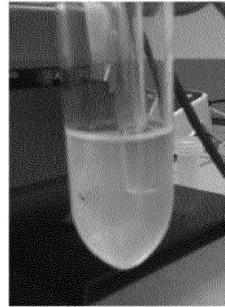
Фиг. 19



Фиг. 20

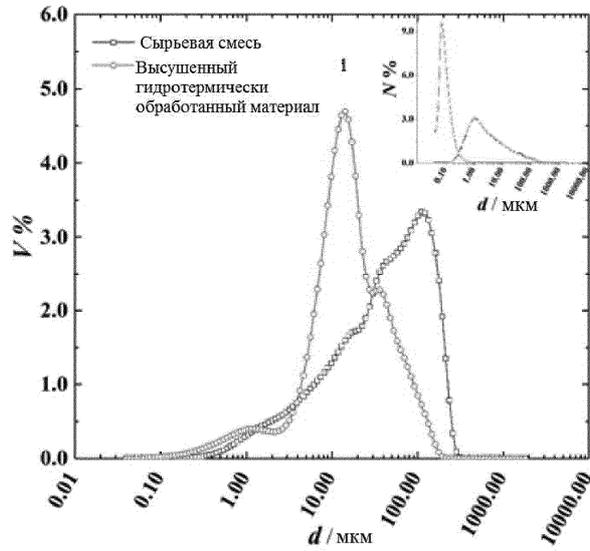


(b)

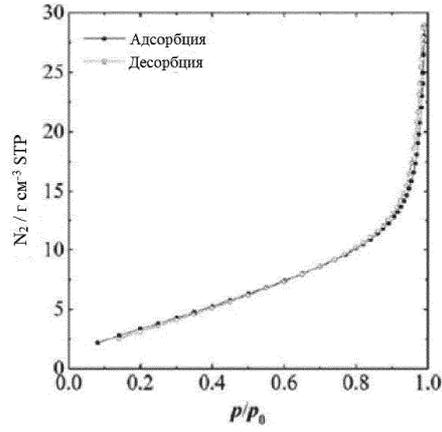


(c)

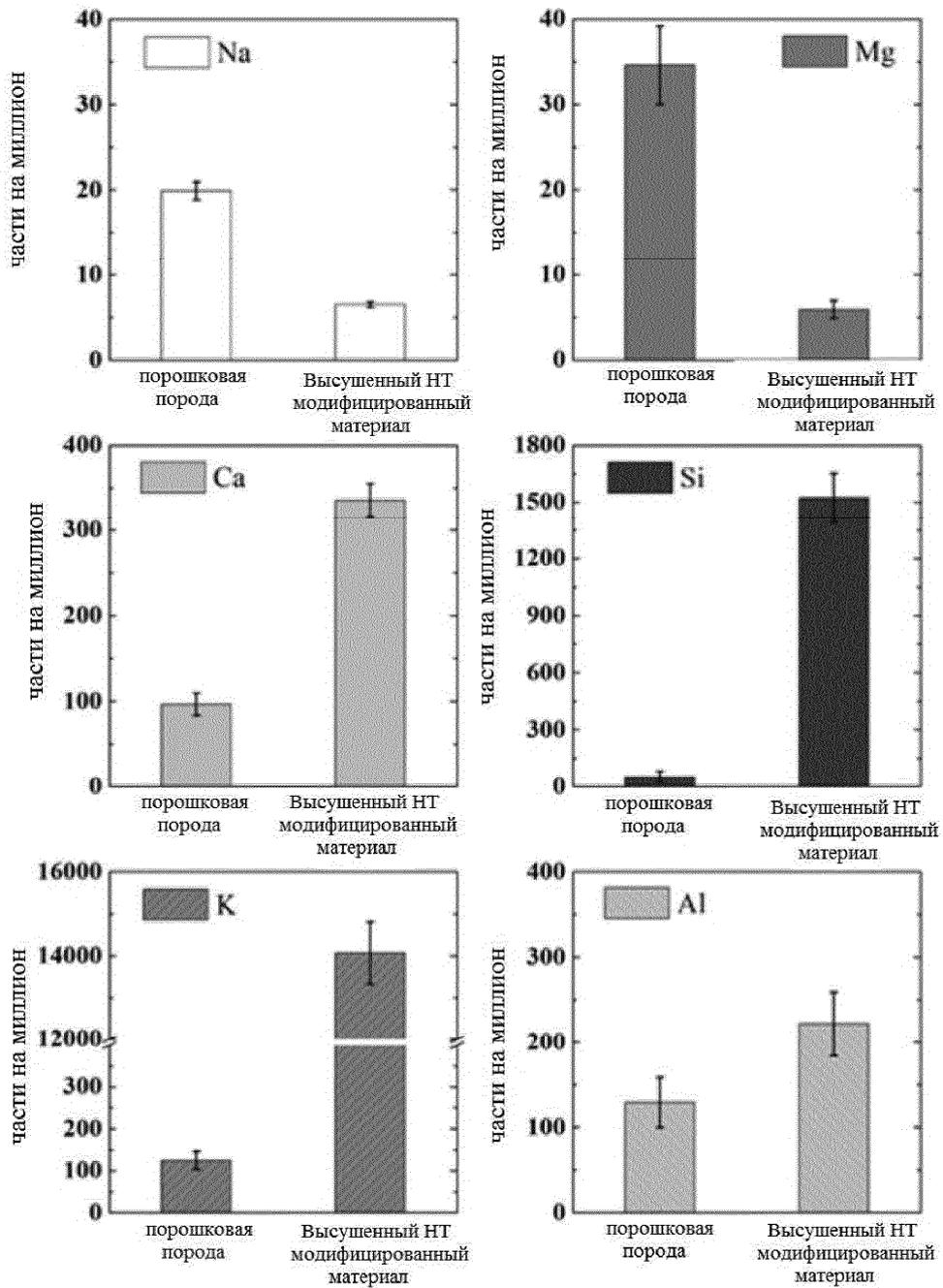
Фиг. 21



Фиг. 22



Фиг. 23



Фиг. 24

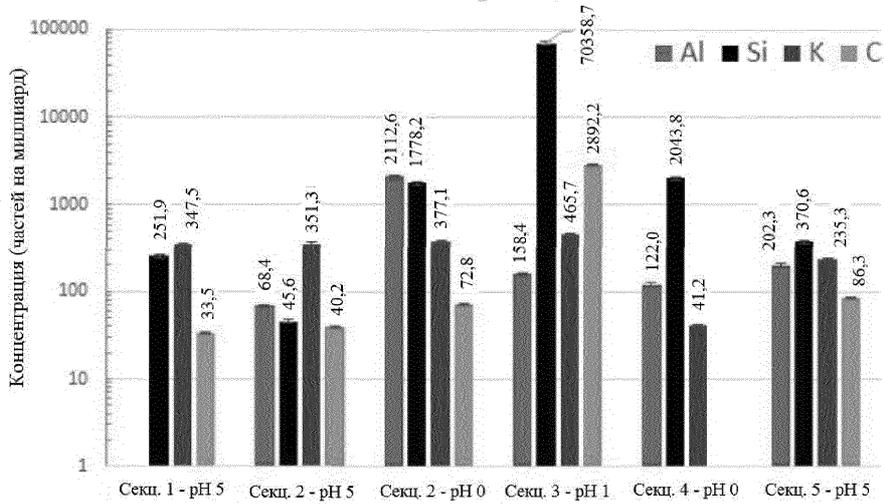
**Высушенный при помощи Ag HT**

**Влияние условий выщелачивания**

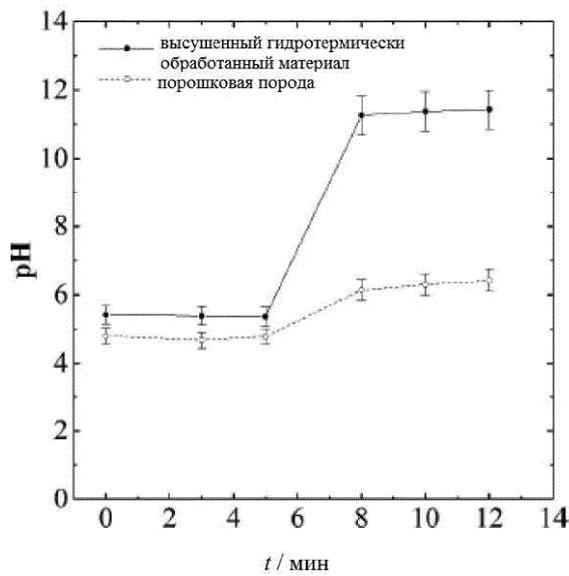


Фиг. 25

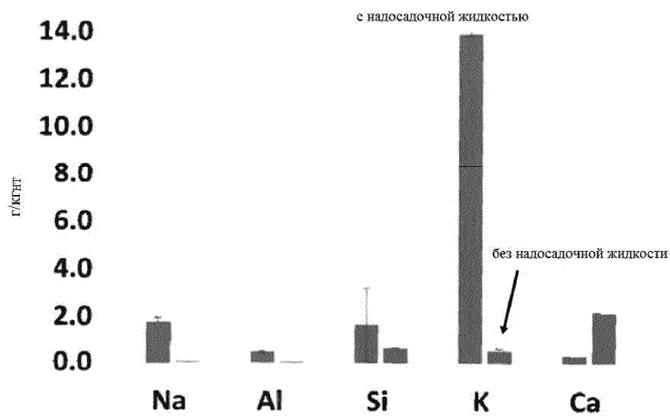
**Сравнение микрофлюидного выщелачивания**



Фиг. 26

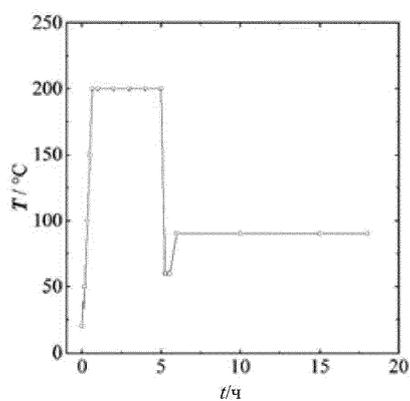


Фиг. 27



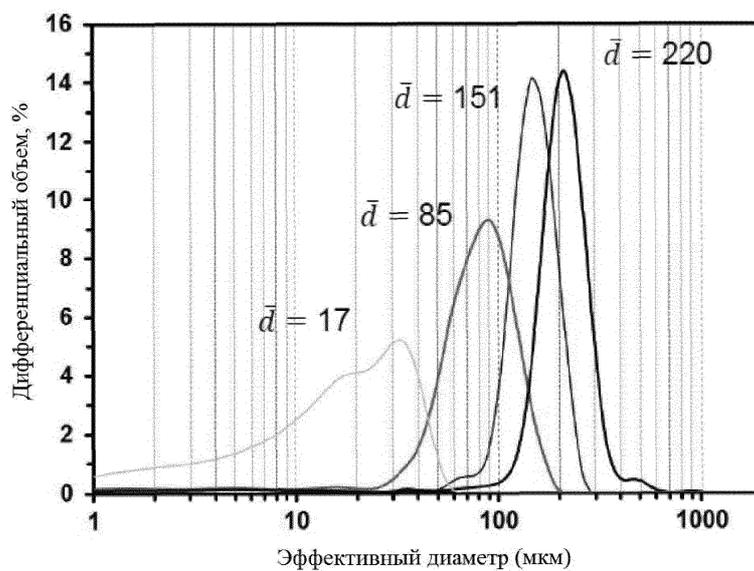
Все данные для 5 ч, 220°C

Фиг. 28



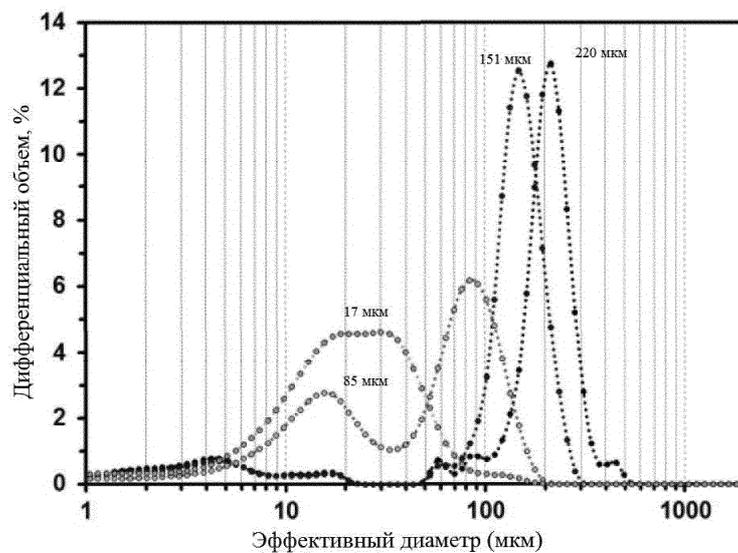
Фиг. 29

PSD сырьевого материала

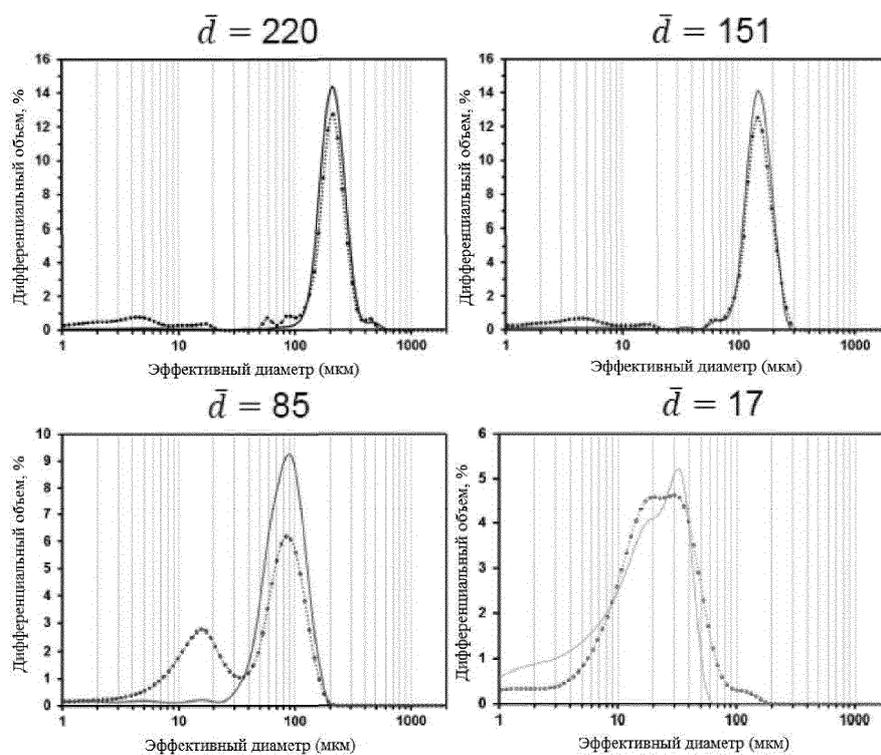


Фиг. 30

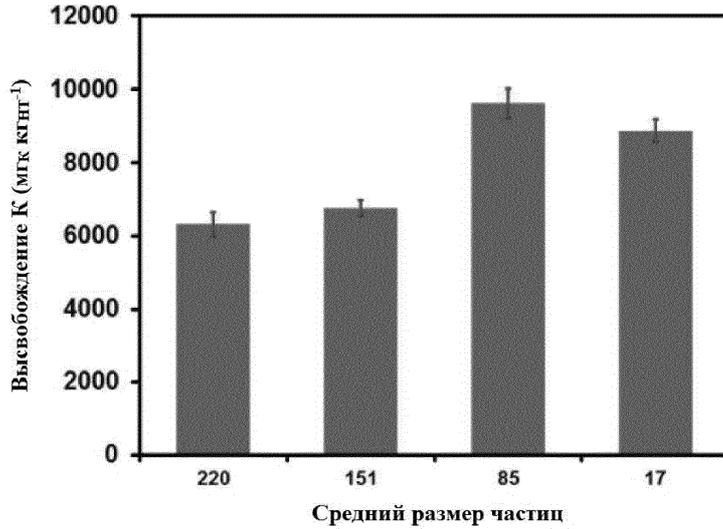
## PSD HT-материала



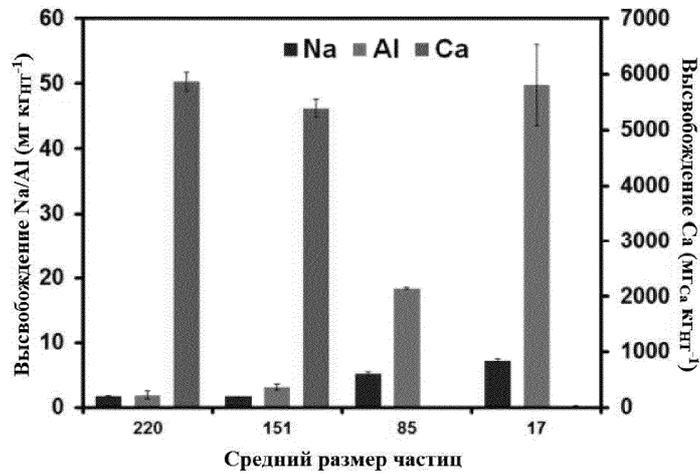
Фиг. 31А



Фиг. 31В



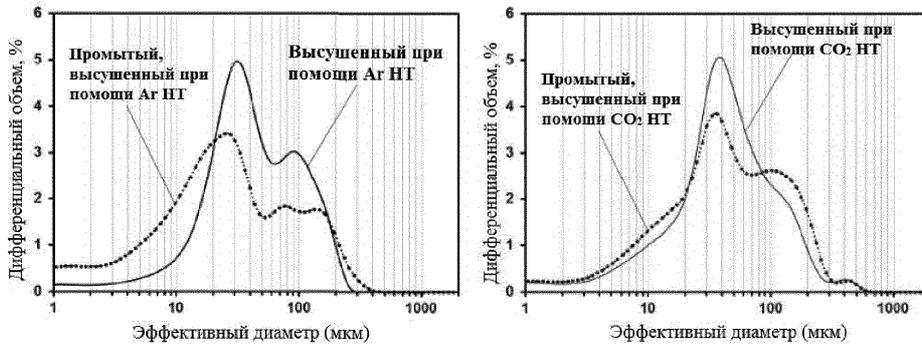
Фиг. 31С



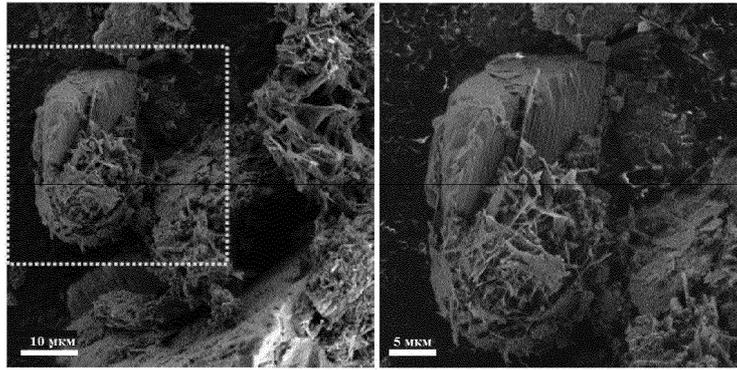
Фиг. 31D



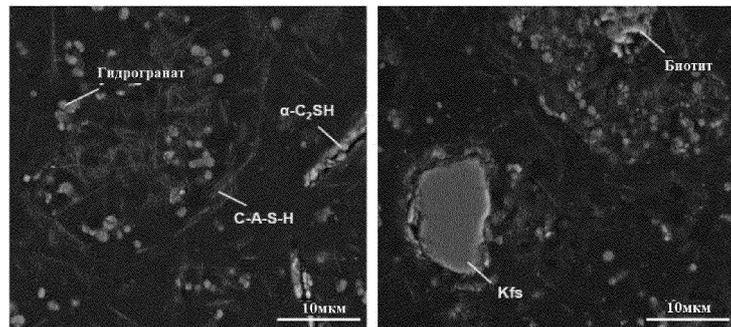
Фиг. 32



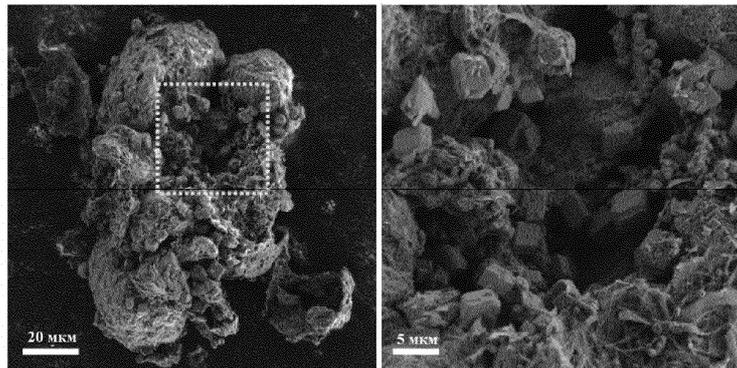
Фиг. 33А



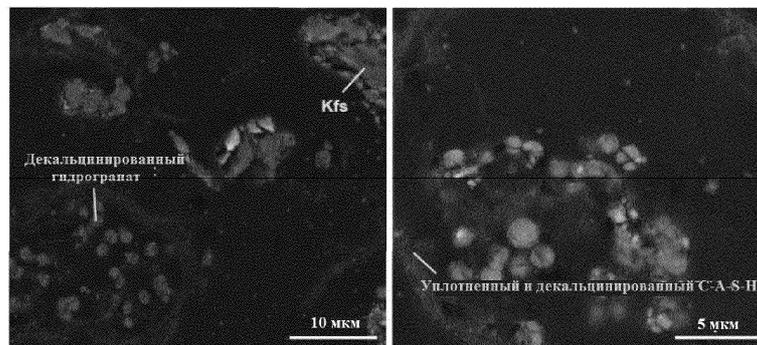
Фиг. 33В



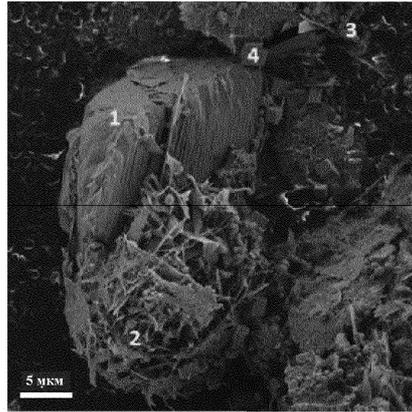
Фиг. 33С



Фиг. 33D

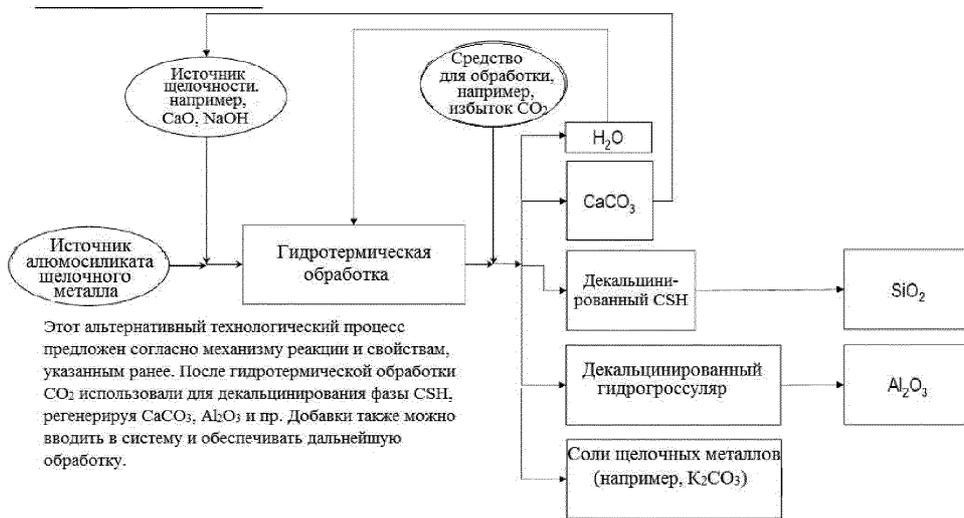


Фиг. 33Е



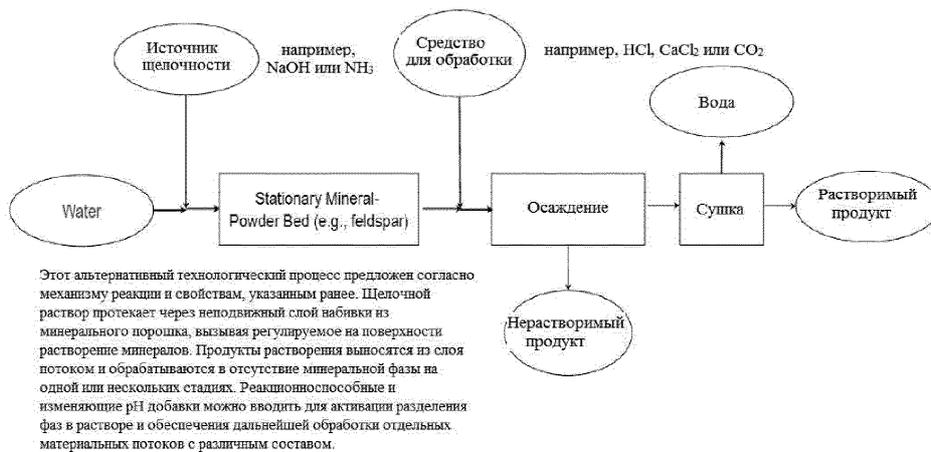
Фиг. 33F

**Альтернативный способ**

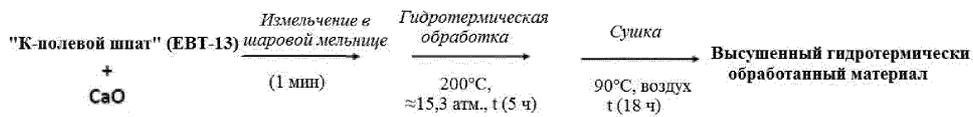


Фиг. 33G

**Альтернативный способ**



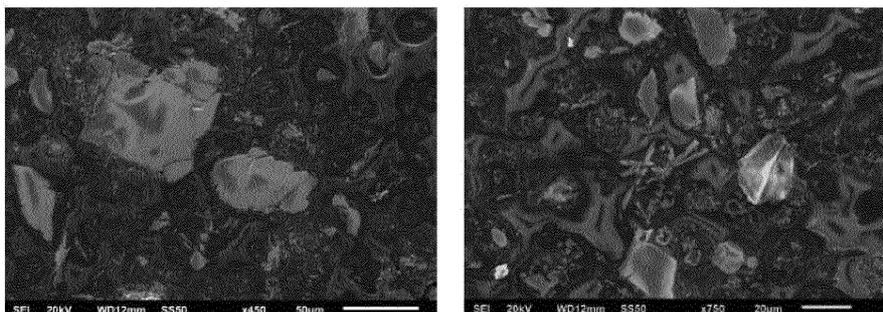
Фиг. 33Н



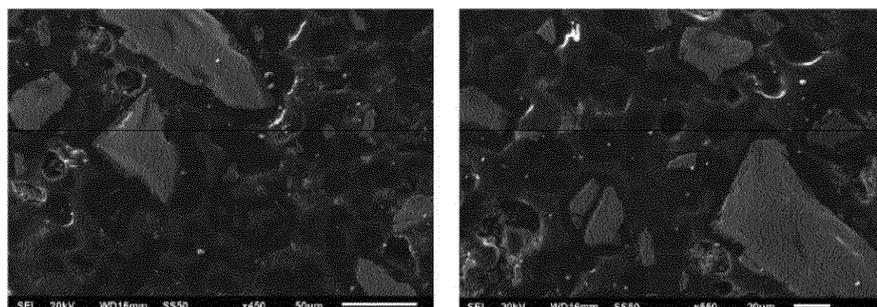
Фиг. 34А



Перед выщелачиванием



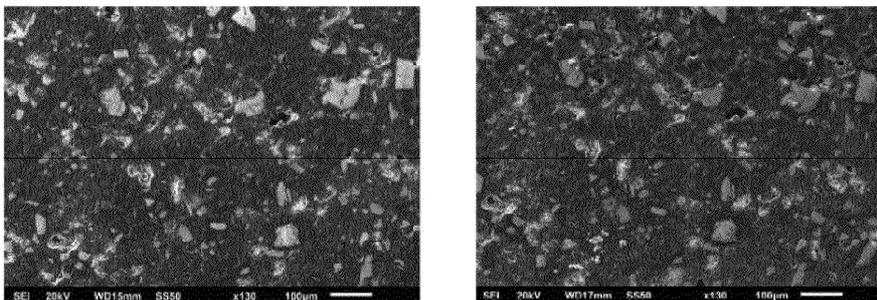
после выщелачивания - 4 часа pH 5



Фиг. 35С

до выщелачивания

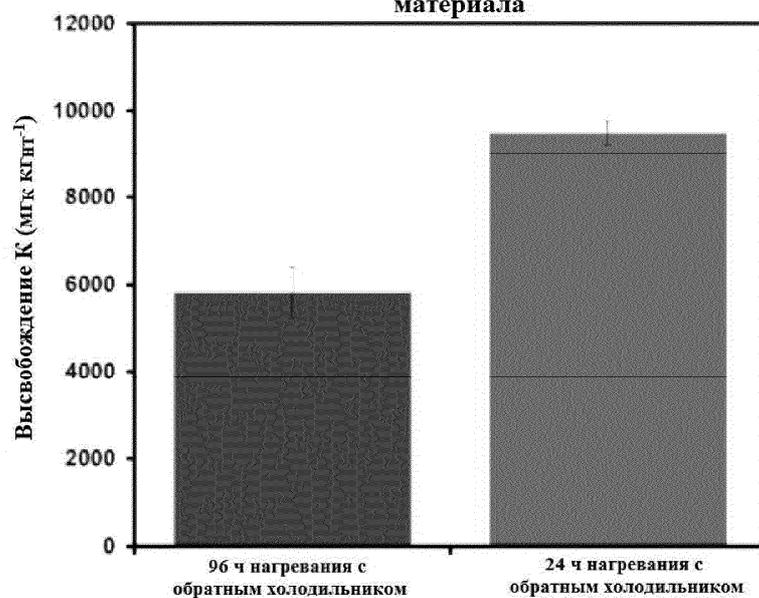
после выщелачивания



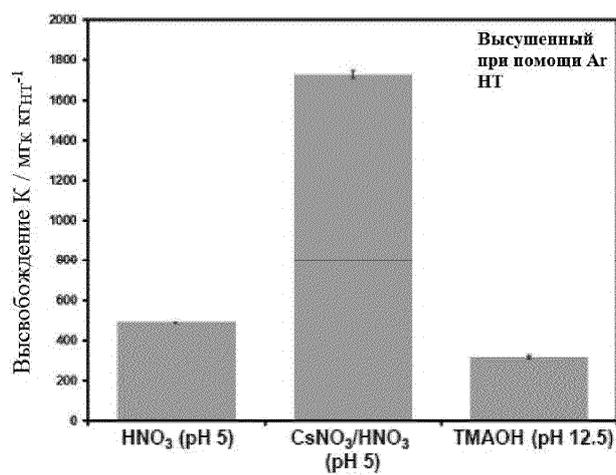
Только верхняя часть изображения после выщелачивания была в жидком пути

Фиг. 35D

Нагревание с обратным холодильником  
гидротермически модифицированного  
материала

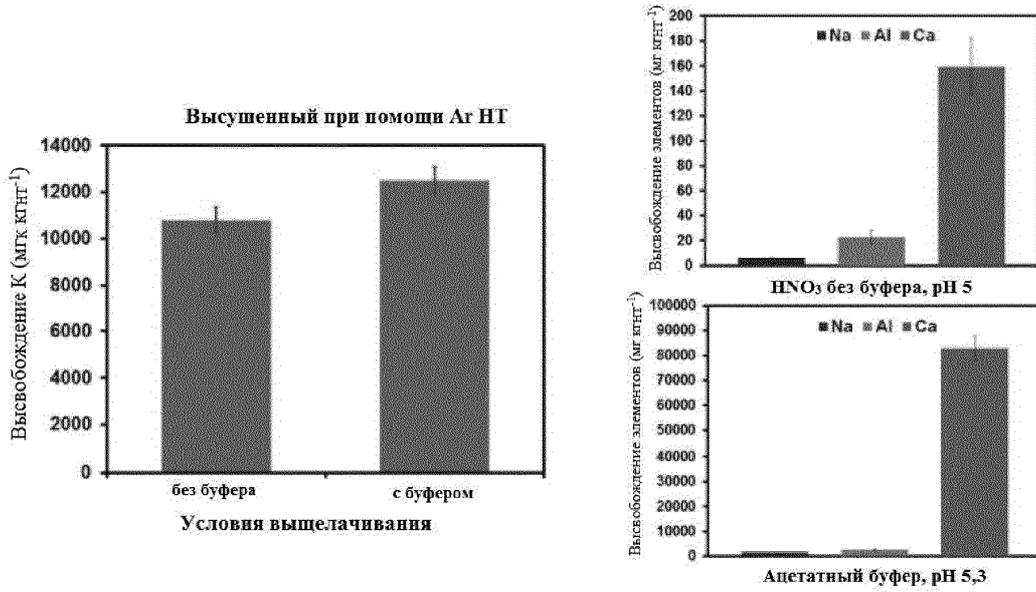


Фиг. 36

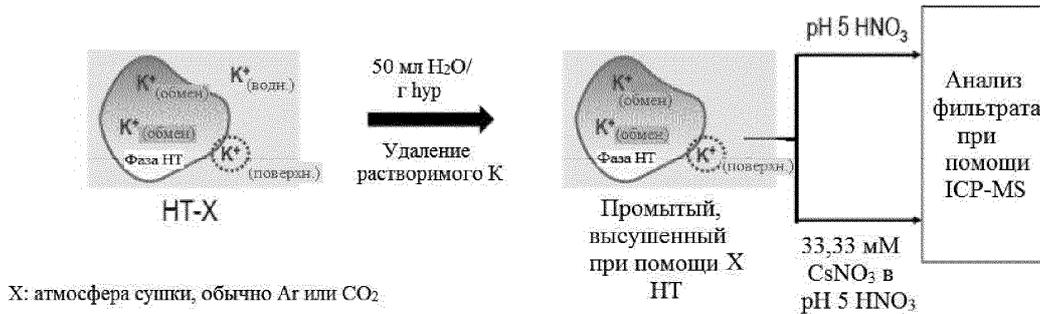


Выщелачивающий раствор

Фиг. 37А

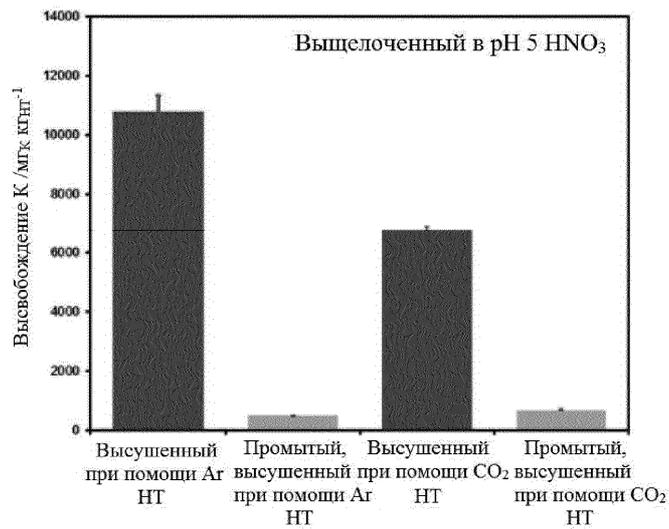


Фиг. 37B



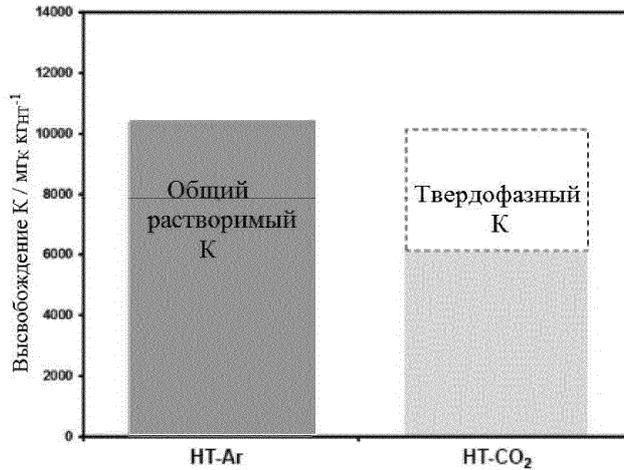
Фиг. 37C

Высвобождение K из  
непромывных и промытых образцов

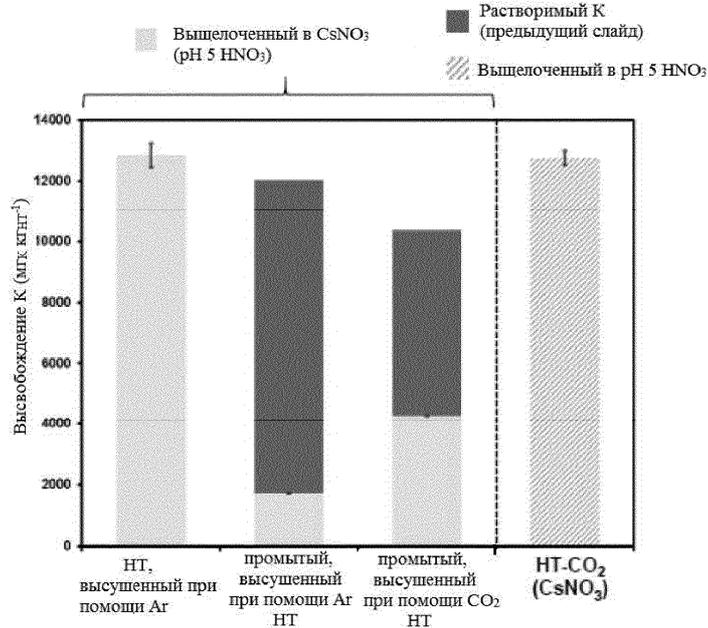


Фиг. 37D

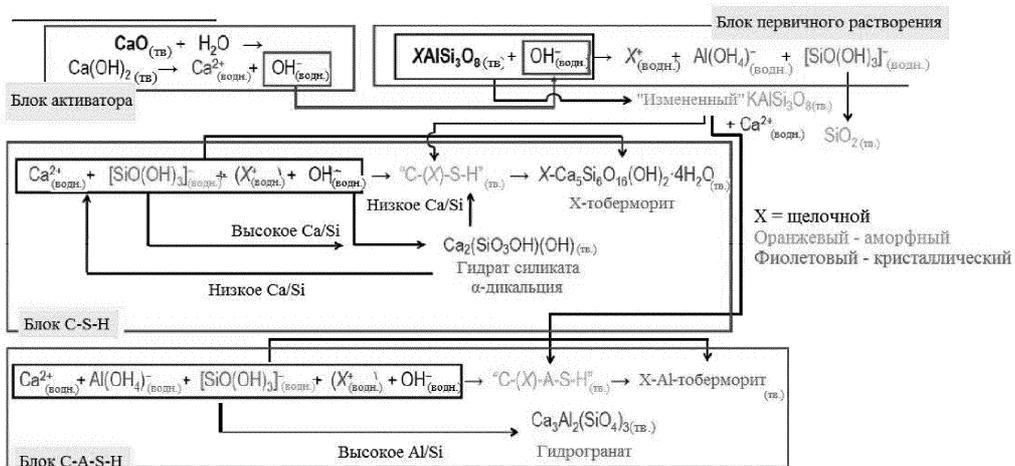
Разница между высвобождением К из непромытых и промытых образцов



Фиг. 37Е



Фиг. 37F



Фиг. 38

