УДК 669.712.001

Е.В.СИЗЯКОВА
Санкт-Петербургский государственный горный институт (технический университет)

О РОЛИ ГИДРОКАРБОАЛЮМИНАТОВ КАЛЬЦИЯ В УСОВЕРШЕНСТВОВАНИИ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ГЛИНОЗЕМА ИЗ НЕФЕЛИНОВ

Исследованы условия кристаллизации гидрокарбоалюминатов кальция (ГКАК) – $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot mCO_2 \cdot 11H_2O$ при выщелачивании алюминатных нефелиновых спеков. Использование результатов исследований в реальной технологии обеспечивает повышение извлечения из спека Al_2O_3 и R_2O на 1,5-2 %. Изучены коагулирующие свойства ГКАК в системе алюминатный раствор – нефелиновый шлам, что позволило усовершенствовать процессы сгущения и промывки нефелиновых шламов. Разработаны предложения по усовершенствованию технологии получения крупнозернистого глинозема на основе повышения эффективности карбоалюминатного метода разделения гидроксокомплексов Al (III) и Si (IV) и использования комбинированного модификатора роста кристаллов $CaCO_3$ – ГКАК.

Conditions of crystallization hydro-carbo-aluminate the calcium (HCAC) – $4CaO \cdot Al_2O_3 \times \times mCO_2 \cdot 11H_2O$ are investigated at leaching of aluminate nepheline cake; usage the results of researches in real technology provides increase of extraction from cake Al_2O_3 and R_2O on 1,5-2 %. Are studied coagulativ properties HCAC in system aluminate a solution – pulp of nepheline, that has allowed to improve processes of a condensation and washing pulp of nepheline. Offers on improvement of technology of reception coarse-grained alumina on the basis of increase of efficiency carbo-aluminate a method division hydronium complex Al (III) and Si (IV) and uses of the combined modifier of growth of crystals $CaCO_3$ – HCAC are developed.

Гидрокарбоалюминаты кальция, являющиеся производными гидроалюминатов типа $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot H_2O_x$, широко известны в области химии цемента [1, 9]. Синтез ГКАК в работах по химии цемента, моделирующих процессы твердения цементного камня, осуществляется в водных растворах извести, алюминатов кальция и соды при температурах 5-18 °С в течение нескольких месяцев. Очень низкая скорость рассматриваемых процессов не позволяла рассчитывать на создание технологии выделения ГКАК в водной среде для технических целей.

В результате исследования кинетики образования гидрокарбоалюминатов кальция установлено, что в алюминатно-щелочных растворах скорость их кристаллизации возрастает на четыре порядка по сравнению с выделением этих веществ в условиях нейтральной среды и время синтеза ГКАК составляет всего 40 мин [2, 4, 8].

Промышленным результатом теоретических исследований явилась впервые созданная в мировой практике технология синтеза ГКАК для полного разделения ионов алюминия и кремния в производстве глинозема из нефелинов [8]. По этому способу ГКАК синтезировали путем смешения особо чистого оборотного алюминатного раствора с кремневым модулем $M_{кр} = Al_2O_3/SiO_2 = 4000 \div 5000$ и известкового молока в объемном соотношении 3 : 1.

Идентификация ГКАК (рентгеновское излучение, кристаллооптика, инфракрасная спектроскопия, дифференциально-термический анализ) и понимание особенностей его существования в алюминатно-щелочной системе позволили по-новому взглянуть на природу вторичных потерь Al_2O_3 и R_2O при выщелачивании алюминатных нефелиновых спеков и решить задачу по их сокращению.

Анализ существующих параметров выщелачивания нефелиновых спеков показал, что этот процесс протекает при достаточно высокой температуре (90 °С) за счет перегрева шаров в мельнице и повышенной температуры оборотного щелочно-алюминатного раствора.

В этих условиях достаточно энергично протекает реакция разложения основного кремнеземистого компонента алюминатного спека – двухкальциевого силиката (что является главной причиной вторичных потерь полезных компонентов):

$$2CaO \cdot SiO_2 + 2NaOH + H_2O =$$

$$= 2Ca(OH)_2 + Na_2SiO_3. \qquad (1)$$

Рентгенографическое изучение фазового состава пикалевских спеков показало, что двухкальциевый силикат в них существует как в форме β-$2CaO{\cdot}SiO_3$, так и в форме α′-$2CaO \cdot SiO_3$ (примерно 70 % β-C_2S и 30 % α′-C_2S).

Структуры α′- и β-модификаций близки. Небольшой деформации решетки достаточно, чтобы структуру силиката из моноклинной β-формы перевести в ромбическую α′-форму. Диагностическими признаками появления α′-C_2S в спеке служит замена дублета 0,278-0,275 нм на 0,275-0,273 нм и появление сильнейших линий 0,203 и 0,193 нм взамен 0,202 и 0,198 нм. Модификации α′- и β-$2CaO \cdot SiO_2$ синтезировали по методу, описанному в работе [3].

Установлено, что при гидрохимической переработке спеков α′-C_2S более активно взаимодействует с алюминатными растворами в сравнении с β-C_2S. Это различие объясняется особенностями гидратации указанных модификаций двухкальциевого силиката.

В результате гидратации модификации β-C_2S на ее поверхности образуются каемки тоберморитоподобной фазы $CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ (CSHI) с высоким диффузионным сопротивлением, что тормозит переход SiO_2 в раствор:

$$Ca(OH)_2 + SiO_2 = CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O. \qquad (2)$$

Одновременно с частичным взаимодействием продуктов реакции (1) по реакции (2) в алюминатом растворе протекают сопряженные преобразования гидроксокомплексов Al (III) и Si (IV).

При медленном переходе кремнезема из β-C_2S в алюминатный раствор ионы кремния в силу кинетических условий не могут образовать лабильную область в системе Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O, в которой верхняя граница растворимости SiO_2 определялась бы устойчивостью или неустойчивостью ассоциатов Al(III)...$(H_2O)_x$...Si(IV), прочность которых обусловлена протонным обменом с переносом заряда внутри комплекса типа $(OH)_3^{3-} \rightarrow Al^{3+} \cdot (H_2O)_m$, $(OH)_4^{4-} \rightarrow Si^{4+} \cdot (H_2O)_n$. В этих условиях одновременно с переходом SiO_2 в раствор возникает прочная химическая связь Al-O-Si; зафиксированный гидроксокомплекс является предтечей образования зародыша гидроалюмосиликата натрия $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$.

Природа связи Al (III) и Si (IV) при образовании ассоциатов распознается методами ядерно-магнитного резонанса и ультрафиолетовой спектроскопии, сильная связь Al-O-Si строго определяется методом инфракрасной спектроскопии (полоса 980 $см^{-1}$) [3].

Гидроксокомплекс Al-O-Si находится в метастабильном равновесии с простым (малозакомплексованным) ионом Si (IV). Это равновесие в зависимости от температуры при наличии в алюминатном растворе гидроксида кальция $Ca(OH)_2$, образовавшегося по реакции (1), может смещаться вправо и влево:

$$NaAl(OH)_4 + (Al\text{-}O\text{-}Si) =$$

$$= \{Si(IV)...[Ca(OH)_2]\} + NaAl(OH)_4. \quad (3)$$

При относительно высокой температуре выщелачивания (90 °С) равновесие (3) смещается влево и протекает преимущественно процесс образования гидроалюмосиликата натрия (ГАСН), только малая часть несвязанных простых ионов Si (IV) образует гидрогранаты кальция. Реакция протекает через кристаллизацию шестиводных гидроалюминатов кальция:

$$3Ca(OH)_2 + 2NaAl(OH)_4 =$$

$$= 3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}6H_2O + 2NaOH.$$

Затем идет обменная реакция между гидроксидными и кремнекислородными тетраэдрами $4(OH)^- = [SiO_4]^{4-}$ с внедрением SiO_2 в кристаллическую решетку C_3AH_6 с получением твердых растворов типа $3CaO \cdot Al_2O_3 \times \times nSiO_2(6 - 2n)H_2O$, где $n = 0{,}3 \div 0{,}5$.

При снижении температуры выщелачивания до 70 °С начинают действовать два благоприятных фактора: 1) равновесие реакции (1) смещается влево и степень разложения β-$2CaO \cdot SiO_2$ уменьшается; 2) при пониженной температуре резко замедляется реакция образования ГАСН при полимеризации алюмокремниевых гидроксокомплексов Al-O-Si (энергия активации процесса мала). В этих условиях кремний – продукт разложения β-C_2S как бы зависает в растворе в виде гидроксокомплексов Al-O-Si, а гидроксид кальция, реагируя с алюминатным раствором, образует ГКАК:

$$4Ca(OH)_2 + 2NaAl(OH)_4 + 0{,}5\ Na_2CO_3 +$$

$$+ 4{,}5\ H_2O = 4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 0{,}5CO_2 \times$$

$$\times 11H_2O + 3NaOH.$$

Небольшая доля простых ионов кремния адсорбируется на активной поверхности ГКАК и не входит в состав гидрогранатов кальция.

Вторичные потери в результате разложения части двухкальциевого силиката, которая представлена β-C_2S, сокращаются примерно в 2 раза по сравнению с выщелачиванием при 90 °С. Доля вторичных потерь за счет разложения β-модификации двухкальциевого силиката в целом невелика по сравнению с тем количеством потерь, которые приходятся на реакцию разложения в алюминатном растворе α'-C_2S.

При взаимодействии α'-C_2S с алюминатным раствором в продуктах реакции тоберморитоподобной фазы CSHI не обнаружено.

Особенностью гидратации α'-C_2S является образование не тоберморитопободного геля CSHI, а более высокоосновной фазы C_2SH (эндотермический эффект 730-750 °С), обладающей значительно меньшей удельной поверхностью и, следовательно, меньшей способностью к образованию протекторных пленок, сдерживающих процесс разложения α'-C_2S и перехода SiO_2 в раствор.

Реакция разложения α'-$2CaO \cdot SiO_2$ тормозится метастабильным равновесием SiO_2 в многокомпонентной системе Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O; уровень концентрации SiO_2 в алюминатном растворе выше, чем при разложении β-$2CaO \cdot SiO_2$. Механизм разложения α'-C_2S можно описать следующим образом.

При повышенной температуре выщелачивания (90 °С) концентрация SiO_2 за счет быстрого разложения α'-модификации достигает в растворе лабильного уровня. В лабильной области ионы Si (IV) образуют с ионами Al (III) ассоциаты, где главную роль играют кооперативные водородные связи. После достижения максимальной концентрации SiO_2 в алюминатном растворе при высоком значении энтропии в рассматриваемой системе идет самопроизвольный процесс конденсации ассоциатов с переходом в алюмосиликатные комплексы Al-O-Si, образование которых с кристаллизацией ГАСН идет интенсивно и глубоко, параллельно кристаллизуются гидрогранаты кальция. Так как поверхность α'-$2CaO \cdot SiO_2$ не блокируется плотной пленкой тоберморита, то продолжается процесс разрушения этой модификации двухкальциевого силиката с переходом SiO_2 в раствор, кристаллизацией ГАСН и т.д. Что касается оценки тормозящей роли пленок ГАСН, то можно отметить, что диффузионное сопротивление ГАСН на порядок ниже, чем у тоберморита.

При снижении температуры выщелачивания с 90 до 70 °С переход SiO_2 в раствор из α'-C_2S заметно уменьшается (примерно в 2 раза). Вторичным новообразованием является гидрокарбоалюминат кальция, который, блокируя основу α'-C_2S, снижает уровень метастабильного равновесия SiO_2 в системе Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O. Перешедший в алюминатный раствор кремний образует преимущественно простые ионы, которые

вступают во взаимодействие с долей гидроксида кальция, не связанного в ГКАК. Механизм этого процесса существенно отличается от того, который имеет место при разложении β-C_2S. Там при температуре 90 °С степень насыщения гидрогранатов невысока: n = 0,3-0,4 моль SiO_2 на моль Al_2O_3. Это объясняется тем, что при 90 °С скорость образования C_3AH_6 намного опережает скорость самого процесса изоморфного обмена $[SiO_4]^{4-} = 4(OH)^-$; механизм реакции сводится к диффузии простых ионов Si (IV) в сформировавшуюся кристаллическую решетку C_3AH_6, а скорость твердофазной диффузии при 90 °С близка к нулю.

Снижение температуры при разложении α′-C_2S приводит к торможению реакции образования C_3AH_6. Возникает ситуация, когда скорость построения кристаллической решетки C_3AH_6 приближается к скорости изоморфного обмена кремнекислородных и гидроксидных ионов, т.е. реакция обескремнивания из области твердофазной диффузии (внедрение SiO_2 в сформировавшуюся кристаллическую решетку C_3AH_6) переходит в область химической кинетики и главная стадия реакции обескремнивания $[SiO_4]^{4-} = 4(OH)^-$ протекает практически «через раствор», когда трехкальциевый гидроалюминат в структурированном растворе только начинает выстраивать сложный гидроксокомплекс типа $Ca_xAl_yOH_z$, подобный будущей кубической структуре C_3AH_6. В этом случае часть кремнезема из алюминатного раствора переходит в состав твердого раствора типа гидрогранатов $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot nSiO_2 \cdot (6\text{-}2n)H_2O$, n растет до 1,5. Часть SiO_2 остается в растворе, и на долю ГАСН кремния почти не остается, т.е. при пониженной температуре выщелачивания содержание ГАСН в нефелиновом шламе резко сокращается (в 2,5-3 раза). Следует отметить также, что кристаллизующийся ГАСН имеет структуру цеолита А, из которого дополнительное количество щелочи доизвлекается в системе промывки шлама. Реакции кристаллизации ГКАК и гидрогранатов кальция идут параллельно, но образование ГКАК протекает с большей скоростью.

Для реализации предложенного способа сокращения вторичных потерь и особенно щелочи необходимо ввести еще одну ступень охлаждения оборотного раствора, например, в пластинчатом теплообменнике.

Для уменьшения выхода α'-C_2S рекомендуется более жестко выдерживать температуру спекания (ближе к верхней допустимой границе 1300 °С) и усовершенствовать технологию измельчения нефелино-известняковой шихты (более тонкое измельчение нефелина и загрубление известняка). Работа на слабом спеке приводит к ухудшению разделения твердой и жидкой фаз. Кроме того, продукты распада α'-C_2S характеризуются химической активностью вследствие наличия на их поверхности неравновесных радикалов, что приводит к дополнительным потерям щелочи из-за хемосорбционных реакций. Температуру выщелачивания необходимо снизить примерно на 20 °С за счет более глубокого охлаждения оборотного раствора. Щелочной модуль шихты целесообразно выдерживать ближе к R_2O/Al_2O_3 = 1,01, это поможет уменьшить первичные потери щелочи в составе натриево-кальциевых силикатов $Na_2O \cdot 2CaO \cdot 2SiO_2$ и их неполного гидролиза в системе промывки нефелинового шлама.

В результате работ Санкт-Петербург–ского горного института и ГУП «Водоканал» выявлены новые свойства ГКАК как многофункционального коагулянта (адсорбента, ионообменника, утяжелителя, уплотнителя и активатора) [5, 6]. Основываясь на этих данных, были выполнены специальные исследования по использованию ГКАК в системе сгущения и промывки нефелинового шлама совместно с высокополимеризованным импортным флокулянтом «Алклар-550» и «Алклар-600».

Возможность селективного использования коагулянтов-флокулянтов связана с различиями в электрохимии поверхностей нефелинового шлама и дисперсионной среды – алюминатного раствора в условиях меняющейся концентрации. Установлено, что на поверхностный заряд частиц нефелинового шлама определяющим образом влияет

концентрация Na_2O в растворе. Отрицательный заряд обусловлен избирательной адсорбцией гидроксидных ионов при концентрации 1-1,5 г/л Na_2O. Повышение концентрации щелочи в растворе приводит к тому, что диффузная часть двойного электрического слоя сжимается и большее число противоионов Na^+ попадает в адсорбционный слой, приводя к уменьшению отрицательного заряда до нуля, а при дальнейшем росте концентрации – к росту положительного заряда, который уже определяют ионы Na^+. Поэтому применение ГКАК особенно эффективно на наиболее сложном переделе по разделению твердой и жидкой фазы процесса выщелачивания, а именно на переделе сгущения, так как активной частью гидрокарбоалюмината кальция является седьмая ОН-группа в системе твердого раствора $\{[Ca_2Al(OH)_6]OH_{aq} - CO_3^{2-}\}$, за счет которой заряды Na^+ нейтрализуются на поверхности нефелинового шлама, что и активизирует процесс коагуляции.

Установлено, что карбоалюминат как активный коагулянт отвечает за скорость осаждения крупных и средних частиц шлама, а «Алклар» флокулирует мелкие и коллоидные частицы, причем эффективность действия «Алклара» в присутствии карбоалюмината значительно увеличивается, т.е. при прочих равных условиях можно снизить расход дорогостоящего «Алклара» (цена 1 т «Алклара» на порядок выше цены 1 т ГКАК) примерно в 2 раза. Ввод ГКАК производится из расчета 1 г/л в пересчете на CaO. Намечены промышленные испытания разработанной технологии на ОАО ПГЗ – СУАЛ.

Коагуляцию нефелинового шлама целесообразно осуществлять и в системе промывки (кроме последней ступени, где частицы шлама заряжены отрицательно).

Существенную роль играют гидрокарбоалюминаты в технологии сверхглубокого обескремнивания, в соответствии с которой получают глинозем высших марок. В настоящее время такая технология по способу Санкт-Петербургского горного института [2] внедрена на ПГЗ – СУАЛ, где производят металлургический глинозем марки Г-000, который по чистоте химического состава не имеет аналогов в мировой практике, так как содержит всего 0,02 % SiO_2 и 0,06 % Fe_2O_3. Технологию сверхглубокого обескремнивания алюминатных растворов осуществляют с добавками карбоалюминатной суспензии из расчета 7-8 г/л по CaO, причем суспензию дозируют во второй реактор, а в первый реактор вводят оборотный гидрогранатовый шлам после сгущения из расчета примерно 20 г/л твердого. Шлам играет здесь роль катализатора. Кремневый модуль после завершения процесса 4000-5000 ед. Основной недостаток технологии заключается в том, что оборотный шлам возвращается в первый реактор периодически, по мере его накопления в конусе сгустителя Дорра (непрерывная разгрузка сгустителя из-за малого количества твердой фазы невозможна), что ограничивает эффективность разделения ионов Al (III) и Si (IV).

Для повышения эффективности действия ГКАК предлагается применить технологию быстрого сгущения в аппарате нового типа – сгустителе с фильтрующим слоем типа Ларокса. Это позволит повысить степень оборота шлама в 2 раза (до 40 г/л твердого) и обеспечить его непрерывную выгрузку. Исследования показывают, что в этом варианте технологии расход ГКАК сокращается в 1,5 раза (примерно до 5 г/л по $CaO_{акт}$), а кремневый модуль достигает 10000.

Получение качественно новых алюминатных растворов создает благоприятные условия для кристаллизации крупнозернистого гидроксида алюминия методом карбонизации, что вытекает из кластерной теории структуры алюминатных растворов [3]. Дополнительный вклад в теорию и технологию получения крупнозернистого гидроксида алюминия и глинозема вносит использование ГКАК в качестве модификатора роста и упрочнения упомянутых кристаллов. Наиболее подходит для этих целей модификатор, представляющий собой смесь $CaCO_3$ и ГКАК, получаемый по безобжиговому способу [7]. Ввод нового модификатора на стадии карбонизации при прочих равных условиях при дозировке 0,05-0,08 % от Al_2O_3,

содержащегося в растворе, снижает выход мелких (–40 мкм) кристаллов $Al(OH)_3$ с 15 до 8 %, прочность кристаллов возрастает в 1,5 раза, существенно улучшается текучесть глинозема, а угол естественного откоса уменьшается с 37 до 34°.

На основании исследований предложен механизм действия модификатора ($CaCO_3$ + + $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot mCO_2 \cdot 11H_2O$). Сущность его заключается в следующем. Карбонат в алюминатном растворе является неустойчивым соединением, под действием гидроксидных ионов OH^- он распадается по реакции

$$CaCO_3 + 2NaOH = Ca(OH)_2 + Na_2CO_3.$$

Ионы Ca^{2+} и CO_3^{2-} начинают активно взаимодействовать с алюминатным раствором, структурируя в нем прообраз будущей системы $[Ca_2Al(OH)_6][m/2\,CO_3^{2-}\,(1-m)\,OH_{aq}^-]$ – – $NaAl(OH)_4$, элементом которой являются гиббситовые радикалы $[Al(OH)_6]^{3-}$, которые в отсутствии кремния ($M_{кр} = 10000$) легко полимеризуются, образуя коллоидные частицы; последние в свою очередь упрочняют зародыш $Al(OH)_3$, возникающий при карбонизации алюминатных растворов. Вся сложная цепочка взаимодействий протекает с участием активных центров на той части модификатора, который представлен ГКАК. Уходя из сферы влияния Ca^{2+} (продукта разложения $CaCO_3$), гиббситовые радикалы освобождают зону вблизи поверхности ГКАК для очередного структурирования алюминатного раствора в отношении $Al(OH)_6^{3-}$. Таким образом, через комбинированный модификатор осуществляется фазовый переход

$$Td_{Al(OH)_4^-} \rightarrow Oh_{Al(OH)_6^{3-}} / \text{поверхность}$$

$$[CaAl(OH)_6^{3-}][m/2CO_3^{2-}(1-m)OH_{aq}^-] \rightarrow$$

$$\rightarrow Al(OH)_3,$$

где поверхность ГКАК, точнее ее активные центры, несут в себе через модель подобия $Al(OH)_6^{3-} \propto Al(OH)_3$ элементы гетерогенного катализа.

Следует отметить еще одно преимущество сверхглубокого обескремнивания до $M_{кр} = 10000$. Обескремнивание практически до следов Si (IV) значительно снижает степень зарастания отложениями алюмосиликатов выпарных трубок концентрирующей выпарки содопоташного производства, что повышает коэффициент теплопередачи в выпарных аппаратах и позволяет вместо 5-корпусных выпарных батарей устанавливать более экономичные 6-корпусные батареи, что сокращает расход пара на этой стадии выпаривания на 18 %.

Выводы

1. Установлены условия выщелачивания нефелиновых спеков, при которых вторичным новообразованием является гидрокарбоалюминат кальция, что обеспечивает снижение вторичных потерь Al_2O_3 на 1,5-2 %; одновременно за счет перераспределения кремнезема между гидроалюмосиликатами натрия и гидрогранатами кальция уменьшаются потери Na_2O на 1,5-2 %.

2. Выявлены коагулирующие свойства гидрокарбоалюминатов кальция. Показано, что комбинация ГКАК с флокулянтом типа «Алклар» повышает эффективность сгущения и промывки нефелиновых шламов.

3. Усовершенствована технология сверхглубокого обескремнивания на основе ГКАК с повышенным оборотом гидрогранатовых шламов и их непрерывной дозировкой в процесс, что обеспечивает снижение расхода реагентов и получение качественно новых алюминатных растворов с кремневым модулем $M_{кр} = 10000$ (вместо $M_{кр} = 4000 \div 5000$ по известной технологии).

4. Использование алюминатных растворов с кремневым модулем $M_{кр} = 10000$ и комбинированного модификатора ГКАК – $CaCO_3$ позволяет получать методом карбонизации крупнозернистый глинозем с выходом лимитирующей фракции (–40 мкм) около 8 %. Прочность кристаллов при этом возрастает в 1,5 раза, существенно улучшается текучесть глинозема, угол естественного откоса уменьшается с 37 до 34°.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Дош В.* Гидроалюминаты кальция / В.Дош, Х.Келлер, Х.Цур-Штрассен // 6-й Международный конгресс по химии цемента. М.: Стройиздат, 1976. С.141-146.

2. Пат. 1556525 РФ, С01 F7/16. Способ получения ненасыщенного твердого раствора ангидрида серной кислоты и/или угольной кислоты в четырехкальциевом гидроалюминате / В.М.Сизяков, Х.А.Бадальянц, И.М.Костин, Е.А.Исаков. Опубл. 21.04.93. Бюл. № 16.

3. *Сизяков В.М.* Разработка теоретических основ попутной продукции при комплексной переработке щелочных алюмосиликатов: Автореф. … докт. тех. наук / Ленинградский горный ин-т. Л., 1983.

4. *Сизяков В.М.* О механизме образования гидрокарбоалюмината кальция и его переходе в трехкальциевый гидроалюминат // ЖПХ. 1998. Т.71. Вып.6. С.1390-1392.

5. *Сизяков В.М.* Новый многофункциональный коагулянт для очистки сточных вод / В.М.Сизяков, И.Н.Белоглазов // Металлургические технологии и экология: Тезисы докл. конф. / ГУП ИД РиМ. СПб-М., 2000. С.51.

6. *Сизяков В.М.* Применение многофункционального коагулянта для очистки сточных вод промышленных предприятий / В.М.Сизяков, И.Н.Белоглазов // Экологические и гидрометеорологические проблемы больших городов и промышленных зон: Тезисы докл. Междунар. науч. конф. / РГГМУ. СПб, 2000. С.146.

7. *Сизякова Е.В.* Синтез гидрокарбоалюмината кальция в системе $CaCO_3$ – $NaAl(OH)_4$ – H_2O / Е.В.Сизякова, В.О.Захаржевская // Новые технологии в производстве глинозема: Труды ВАМИ / ВАМИ. СПб, 2006. С.112-116.

8. *Сизяков В.М.* Повышение качества глинозема и попутной продукции при комплексной переработке нефелинов / В.М.Сизяков, В.И.Корнеев, В.В.Андреев. М.: Металлургия, 1986. 111 с.

9. *Швите Г.Е.* Гидратация алюминатов кальция / Г.Е.Швите, Ч.Людвиг // 5-й Международный конгресс по химии цемента. М.: Стройиздат, 1973. С.139-152.