УДК 667.622.1

СИНТЕЗ КОМПЛЕКСНОЙ СОЛИ ТИТАНА (IV) – ЭФФЕКТИВНОГО ДУБИТЕЛЯ КОЖИ И МЕХА

Щукина Е.С., Герасимова Л.Г., Маслова М.В.

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты, e-mail: gerasimova@chemistry.kolasc.net.ru

Разработан новый вариант технологии комплексного титано-алюминиевого дубителя из титанитового концентрата, содержащего минерал нефелин. Предложен механизм кристаллизации титано-алюминиевой композиции, основанный на различной растворимости её компонентов. На первой стадии приоритет в фазообразовании принадлежит алюмо-аммонийной фазе – ААК, активные частицы которой являются базовой основой для осаждения наноразмерных кристаллитов титано-аммонийной фазы с последующим ростом её частиц. Такой порядок формирования твердой фазы сопровождается физико-химическим взаимодействием между активными солевыми компонентами (титан и алюминий) с образованием между ними метастабильной связи, что повышает устойчивость композиции к гидролизу. Изучено фазообразование в одном из разрезов системы $\text{TiO}_2(\text{Al}_2\text{O}_3) - \text{H}_2\text{SO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ с фиксированным содержанием H_2SO_4 и TiO_2 , реализуемой в условиях псевдоравновесия. Концентрация $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ изменялась в пределах 80–320 г·л⁻¹, Al_2O_3 – 1–16 г·л⁻¹. Результаты, обработанные программой «Статистика» и представленные в виде диаграмм, позволили определить оптимальную концентрационную область – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 220–270 г·л⁻¹ и Al_2O_3 1,02–10,2–12,24 г·л⁻¹, реализация которой обеспечивает формирование композиционных твердых фаз с показателем основности 39–42%.

Ключевые слова: титанитовый концентрат, нефелин, дубитель, основность, кристаллизация

SYNTHESIS OF THE COMPLEX TITANIUM (IV) SALT – EFFECTIVE TANNING AGENT FOR LEATHER AND FUR

Shchukina E.S., Gerasimova L.G., Maslova M.V.

Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences» Science Centre of Russian Academy of Sciences, Apatity, e-mail: gerasimova@chemistry.kolasc.net.ru

A new version of the technology of a complex titanium-aluminum tanning agent from titanite concentrate containing a nepheline mineral has been developed. The mechanism of crystallization of the titanium-aluminum composition based on the different solubility of its components was proposed. In the first stage, the aluminammonium phase-AAC is the priority in the phase formation, the active particles of which are the basic basis for deposition of nanosized crystallites of the titanium-ammonium phase with the subsequent growth of its particles. This order of formation of the solid phase is accompanied by a physico-chemical interaction between the active salt components (titanium and aluminum) with the formation of a metastable bond between them, which increases the stability of the composition to hydrolysis. Phase formation in one of the sections of the $\text{TiO}_2(\text{Al}_2\text{O}_3) - \text{H}_2\text{SO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ system with a fixed content of H_2SO_4 and TiO_2 , realized under pseudo-equilibrium conditions has been studied. The concentration $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ varied from 80 to 320 g·l⁻¹, and Al_2O_3 to 1 to 16 g·l⁻¹. Results processed by the program «Statistics» and presented in the form of diagrams, allowed to determine the optimal concentration area – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 220–270 g·l⁻¹ and Al_2O_3 1.02 – 10.2 – 12.24 g·l⁻¹, the realization of which ensures the formation of composite solid phases with a basicity index of 39–42%.

Keywords: titanite concentrate, nepheline, tanning agent, basicity, crystallization

С давних пор процессы дубления кожи проводят в присутствии соединений хрома, которые, наряду со многими положительными качествами, обладают рядом недостатков экологического характера. Так, стоки отработанных растворов после хромового дубления загрязняют токсичными веществами природные водоемы, подземные воды и соответственно почвы, делая их непригодными для использования. Не представляется возможной и переработка обрезков кожи, большое количество которых образуется при изготовлении кожаных изделий. Для снижения остроты экологической ситуации в кожевенном производстве целесообразно использовать менее токсичные

материалы, в частности дубитель на основе соли титана (IV) – аммоний титанил сульфат (СТА). Однако при растворении соли в воде титан (IV) подвергается гидролизу с образованием коллоидных частиц, которые не усваиваются кожей, что резко снижает эффективность дубления и качество кожи. В этой связи интерес представляют комплексные дубители, в которых один из компонентов подавляет гидролиз титана (IV) за счет связывания его в виде сульфатного комплекса [1]. Таким комплексом может служить соль алюминия [2]. Кроме того, комбинация дубящих компонентов создает синергический эффект, заключающийся в повышении термостойкости кож при сохранении эла-

стичности, присущей титановым кожа [3, 4]. Все это позволяет расширить области использования дубителя для производства как жестких, так и мягких кож, а также для меха с получением кожевенной продукции высокого качества.

Цель данной работы заключается в разработке нового варианта технологии двойной соли титана (IV) и алюминия – эффективного дубителя кож и меха, проведение физико-химических исследований фазообразования в поликомпонентной сульфатной системе.

Материалы и методы исследования

Известны публикации по получению дубящей композиции путем механического смешивания сульфатной титановой соли и сульфата алюминия [5]. Однако твердофазный процесс не позволяет получить гомогенную смесь и физико-химическое взаимодействие компонентов не происходит. Более эффективным способом получения комплексных дубителей является выделение их из титано-алюминиевых растворов методом кристаллизации.

Для получения сульфатных титано-алюминиевых растворов использовали модельные смеси, приготовленные из титанитового (состав мас. %: TiO_2 – 37,1; P_2O_5 – 0,1; Al_2O_3 – 1,06; Fe_2O_3 – 1,37) и нефелинового (состав Al_2O_3 – 28,5; Na_2O – 14,0; K_2O – 7,25) концентратов. Массовое отношение титанит:нефелин = 1:1–10 мас. %. Смесь измельчали в шаровой мельнице и проводили сульфатизацию (разложение) минеральной смеси серной кислотой концентрации 500–600 г·л⁻¹ H_2SO_4 , при отношении Т:Вкты = 1:3,5. Продолжительность разложения – 7 ч. Процесс протекает в режиме кипения (температура 108–112 °С). В указанных условиях происходит выщелачивание из титанита и нефелина кислоторастворимых компонентов в жидкую сернокислотную фазу, обладающую высокой агрегативной стабильностью [6]. По истечению заданного времени реакционную массу охлаждали, фильтрованием отделяли жидкую фазу. Кристаллизацию из растворов композиционного соединения проводили путем введения в них высаливателя – кристаллического сульфата аммония. Методика включает периоды дозировки высаливателя, «вызревания» формирующейся твердой фазы с ростом кристаллов и образованием агрегатов, отделением осадка от жидкой фазы, его промывку насыщенным раствором сульфата аммония с целью стабилизации структуры. Фазовый состав полученных солей определяли с помощью рентгенофазового анализа на дифрактометре Shimadzu XRD-

6000. Термограммы снимали с помощью NETZSCHSTA 409, размер частиц и морфологию их поверхности изучали на растровом электронном микроскопе SEM LEO 420. Для определения форм Ti (IV) в сульфатных растворах использовали известную методику [7]. Методика основана на различной скорости взаимодействия активных и пассивных форм Ti (IV) с пероксидом водорода – H_2O_2 с образованием окрашенного пероксидно-титанового комплекса. Содержание форм Ti (IV) устанавливали по изменению оптической плотности раствора, выдержанного с H_2O_2 от 5 минут до 24 ч (фотоколориметр КФК-3-01). Реакционно-активные формы Ti (IV) – РА, находящиеся в молекулярно-дисперсном состоянии, быстро реагируют с H_2O_2 . Пассивные формы Ti (IV) – П вступают во взаимодействие с пероксидом водорода постепенно по мере разрушения гидроксо-оксокомплексов Ti (IV). Содержание коллоидного Ti (IV) – К рассчитывали по формуле $K = O - (РА + П)$, где О (общий титан) устанавливали по методике, предусматривающей кипячение аликвоты анализируемого раствора с серной кислотой.

Из технических свойств, максимальным образом характеризующих качество получаемого дубящего соединения, выбран показатель его основности (Х), который по требованию потребителей должен равняться 39–42 %. Величина основности связана с размером дубящего комплекса в растворе и скоростью образования при дублении коллоидных частиц, а следовательно, со степенью эффективного использования дубителя. Для определения основности использовали формулу

$$X = \left[1 - \frac{A}{B \cdot 2,455 + B \cdot 2,882} \right] \cdot 100\%,$$

где А – содержание активной H_2SO_4 в соли, %; Б – содержание TiO_2 в соли; В – содержание Al_2O_3 в соли, %; 2,455 и 2,882 – коэффициенты пересчета.

Результаты исследования и их обсуждение

При исследовании условий разложения смеси концентратов установлено, что с повышением содержания нефелина наблюдается снижение степени извлечения титана (IV) в жидкую фазу (рис. 1).

Выявленную зависимость можно объяснить ростом концентрации солевой массы в сернокислотной жидкой фазе за счет приоритетного выщелачивания из нефелина кислоторастворимых соединений (натрия, калия, алюминия), что приводит к сниже-

нию скорости выщелачивания титана (IV). Приемлемым содержанием нефелина в смеси следует считать 5–8 мас. % по отношению к массе титанита. Это условие позволяет провести процесс с выходом титана (IV) на уровне 93–96 % по TiO_2 .

Рис. 1. Влияние содержания нефелина в смеси на степень извлечения титана (IV) в жидкую фазу. Условия сульфатизации при $T:V_{\text{к-ты}} = 1:3,5$: 1 – $\text{H}_2\text{SO}_4 = 500 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$; 2 – $\text{H}_2\text{SO}_4 = 600 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$

Данные по состоянию титана (IV) в сульфатной жидкой фазе свидетельствуют о том, что практически весь титан (IV) находится в реакционно-активном состоянии (табл. 1) в виде мономерных и низкополимерных комплексов сульфатооксотитана (IV). Этот факт обуславливает высокую устойчивость системы в течение длительного времени к формированию твердой фазы [8], что способствует достижению концентрации титана в жидкой фазе примерно $100 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ по TiO_2 . При этом содержание серной кислоты составляет $450\text{--}550 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$, в том числе в свободном состоянии – $325\text{--}425 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$.

Как правило, кристаллизация солей из растворов происходит при условии «пересыщения» системы, которое вы-

зывает массовое формирование твердой фазы [9]. В исследуемом случае «пересыщение» в системе достигается добавкой сульфата аммония до суммарного количества $[\text{H}_2\text{SO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]_{\text{своб.}}$ равного $550 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ [10]. В указанных условиях в системе формируются две фазы – аммоний титанил сульфат $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ и алюмоаммонийные квасцы $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (ААК) [11]. Для обоснования влияния концентрационных параметров процесса на свойства композиции (основность) и выбора для оптимальных условий синтеза продукта проведены исследования фазообразования в одном из разрезов системы $\text{TiO}_2(\text{Al}_2\text{O}_3) - \text{H}_2\text{SO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, реализуемой в условиях, приближенных к равновесию. При этом концентрации H_2SO_4 и TiO_2 были фиксированными, равными соответственно $400 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ и $70 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$. Для проведения экспериментов использовались растворы, полученные из модельных смесей титанита и нефелина. Концентрацию сульфата аммония изменяли в пределах $80\text{--}320 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_{4\text{своб.}}$. Содержание алюминия (Al_2O_3) варьировалось от 1 до $16 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ ($0,01\text{--}0,16 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$). Выбор реперных точек обусловлен технологическими особенностями процесса. В частности, содержание в исходном растворе свободной серной кислоты более $400 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ делает их агрегативно нестабильными – может формироваться твердая фаза в виде $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (рис. 2). Добавка сульфата аммония выше $320 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ нерациональна, так как это практически не сказывается на степени высаливания компонентов, а лишь повышает содержание сульфата аммония в конечном продукте.

Полученные результаты обрабатывали с использованием компьютерной программы «Статистика». Данные представлены в виде диаграммы (рис. 2), на которой изображена поверхность основностей твердых фаз, полученных из растворов сульфата титана (IV), содержащего алюминий.

Таблица 1

Изменение содержания титана (IV) в жидкой фазе при сернокислотном разложении смеси минеральных частиц различной крупности. Исходная концентрация серной кислоты $550 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$

Фракция частиц смеси, мкм	Содержание титана (IV) по TiO_2 , $\text{г} \cdot \text{л}^{-1}$ через ... ч						
	0,5	2,0*	3,0	4,0*	5,0	7,0	24,0*
<28	19,6	57,8/57,0	69,5	81,0/80,3	86,2	97,2	97,0/96,8
<63	6,4	26,9/26,5	38,0	47,8/47,5	56,0	75,5	78,2/78,0
63–100	5,6	20,8/20,4	27,6	35,0/34,3	42,0	52,4	50,1/50,0

Примечание. * Числитель – содержание общего титана (IV) – О, знаменатель – содержание реакционно-активного титана (IV) – РА.

При низкой концентрации свободного сульфата аммония $80\text{--}130 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$, равно как и при его концентрации более $300 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_{4\text{своб.}}$, во всем изученном диапазоне изменения концентрации алюминия (Al_2O_3) при высаливании формируются твердые фазы, показатель основности которых не превышает 28 %. В интервале изменения концентрации сульфата аммония от 200 до $280 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ и при изменении содержания в растворе алюминия от 1 до $12 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ ($0,01\text{--}0,12 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$) показатель основности твердых фаз изменяется от 38,5 до 42 %. Дальнейшее повышение концентрации алюминия при этом же диапазоне изменения содержания сульфата аммония сопровождается снижением основности до 30 %, что может быть связано с повышением количества в составе твердой фазы более «кислых» солей, в частности ААК. Чем больше ААК в составе фаз, тем формирующиеся твердые фазы содержат большее количество серной кислоты и, соответственно, тем ниже показатель основности. Лишь небольшая концентрационная область в системе – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_{4\text{своб.}}$ $220\text{--}270 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ и Al_2O_3 $1\text{--}12 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ обеспе-

чивает показатель основности формирующихся в процессе высаливания твердых фаз 39–42 %.

Механизм формирования композиции протекает в несколько последовательных стадий. На первой стадии введения сульфата аммония из-за высокой растворимости образуются лишь наноразмерные зародыши титановой фазы. Фаза алюмоаммонийных квасцов с более низкой растворимостью образует при этом более крупные частицы – размером 25–40 мкм. Повышение количества вводимого высаливателя ускоряет фазообразование, и процесс переходит на вторую стадию, когда на макрочастицах квасцов происходит формирование второй фазы – аммоний титанилсульфата $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Третья стадия – это «вызревание» композиционной твердой фазы с уменьшением поверхностного заряда частиц, что ослабляет связь жидкой и твердой фаз и обеспечивает хорошее разделение при фильтровании суспензии. Твердая фаза, выделенная в оптимальной области $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_{4\text{своб.}}$ $200\text{--}220 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$; Al_2O_3 – $10 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$, исследована с помощью физико-химических методов.

Рис. 2. Фазообразование в системе $\text{TiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--H}_2\text{SO}_4\text{--}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$ (исходные концентрации, $\text{г}\cdot\text{л}^{-1}$: $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{своб.}}$ – 400, TiO_2 – 70) при получении композиционного дубителя

Рис. 3. SEM-изображение частиц твердых фаз: а) СТА; б) СТА + ААК

Таблица 2

Содержание форм титана (IV) в растворах и их стабильность

Соль	Содержание титана (IV) по TiO_2 , г·л ⁻¹ / % к исходному				
	О	РА	П	К	Стабильность, л
СТА	50	17,8/35,6	26,1/52,2	6,1/12,2	2,6
СТА + АКК	50	35,7/71,4	14,0/28,0	1,3/2,6	4,2

Согласно данным электронной микроскопии (рис. 3, а) кристаллы «чистой» титановой соли относятся к кубической сингонии и представляют собой изотропные тетрагонитетраэдры с показателем преломления $N_{\text{ср}} = 1,580$. Поверхность кристаллов покрыта неравномерной оболочкой, что деформирует их грани. Кристаллы титано-алюминиевой композиции хорошо раскристаллизованы в кубической сингонии, изотропные октаэдрические и имеют показатель преломления $N_{\text{ср}} = 1,459$ (рис. 3, б).

Данные по состоянию различных форм титана (IV) в растворах исследуемых кристаллических соединений и по их стабильности приведены в табл. 2. Стабильность раствора определялась визуально. Её показатель соответствует количеству воды, израсходованному на 1 мл анализируемого раствора, вызывающему гидролиз Ti (IV). При растворении солей в воде их расход соответствует содержанию в растворе TiO_2 50 г·л⁻¹ [12–14].

Судя по показателям, более высокую агрегативную стабильность проявляют растворы, полученные из композиционного титано-алюминиевого соединения. Превышение составляет 1,6 раза. Это связано с тем, что алюминий образует

с титаном (IV) комплекс, что повышает устойчивость системы к гидролизу. Так, содержание коллоидного титана в растворе СТА + ААК примерно в 6 раз меньше, чем в растворе СТА. Этот факт крайне важен для использования полученного композиционного соединения в качестве дубящего средства. Полученные результаты явились основой для разработки технологии титано-алюминиевого дубителя [15].

Выводы

Предложен механизм кристаллизации титано-алюминиевой композиции, основанной на различной подвижности её компонентов. На первой стадии приоритет в фазообразовании принадлежит алюмо-аммонийной фазе – ААК, активные частицы которой являются базовой основой для осаждения наноразмерных кристаллитов титано-аммонийной фазы с последующим ростом её частиц. Такой порядок формирования твердой фазы сопровождается физико-химическим взаимодействием между активными солевыми компонентами (титан и алюминий) с образованием между ними метастабильной связи. В результате проведенных исследований разработан новый вариант технологии комплексного

титано-алюминиевого дубителя из титанового концентрата, содержащего минерал нефелин.

Для обоснования влияния концентрационных параметров процесса на свойства композиции (основность) и для выбора оптимальных условий синтеза продукта проведены исследования фазообразования в одном из разрезов системы $\text{TiO}_2(\text{Al}_2\text{O}_3) - \text{H}_2\text{SO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ с фиксированным содержанием H_2SO_4 и TiO_2 соответственно $400 \text{ г} \times \text{л}^{-1}$ и $70 \text{ г} \times \text{л}^{-1}$, реализуемой в условиях, приближенных к равновесию. Концентрацию сульфата аммония изменяли в пределах $80\text{--}320 \text{ г} \times \text{л}^{-1}$ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_{4\text{своб.}}$, алюминия $1\text{--}16 \text{ г} \times \text{л}^{-1}$ по Al_2O_3 . Полученные результаты обработаны с использованием компьютерной программы «Статистика», что позволило наглядно выделить концентрационную область – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_{4\text{своб.}}$ $220\text{--}270 \text{ г} \times \text{л}^{-1}$ и Al_2O_3 $1\text{--}12 \text{ г} \times \text{л}^{-1}$, в которой обеспечивается формирование композиционных твердых фаз с показателем основности $39\text{--}42\%$.

Исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонда (проект № 17-19-01522).

Список литературы

1. Герасимова Л.Г., Шукина Е.С., Майоров Д.В. Исследования по созданию безотходной технологии титановых дубителей из сфенового концентрата // Вестник МГТУ. 2011. Т. 14. № 4. С. 774–777.
2. Метелкин А.И., Русакова Н.Т. Титановое дубление. М.: Легкая индустрия, 1980. 152 с.
3. Кленовская Н.В., Богомолов В.Г., Баяндин М.В., Галушкина Т.А., Кленовский Д.В., Чепыгова О.И., Герасимова Л.Г., Чиж Л.Е., Голубева Е.И. Альтернативный метод дубления кож для верха обуви // Кожевенно-обувная промышленность. 2013. № 2. С. 28–31.
4. Дубиновский М.З., Дубиновский А.М. Проблемы экологической чистоты в технологии кожи // Кожевенно-обувная промышленность. 2014. № 2. С. 33–36.
5. А.с. 1068480 СССР, МКИ³ C14C 3/04. Способ получения комплексного минерального дубителя / Мадиев У.К., Турарова А.С., Страхов И.П., Рахметбаев К., Айтуленова К.Т., Кожажулов О.К., Тогузбаев К.У.; Джамбульский технологический институт легкой и пищевой промышленности. – № 3459359/28-12; заявл. 31.03.82; опубл. 23.01.84, Бюл. № 3.
6. Nicolais L., Meo M., Milella E. Composite Materials. Springer-Verlag London. 2011. 218 p.
7. Герасимова Л.Г., Маслова М.В. Поведение растворов сульфата титана (IV) в гидротермальных условиях // Журнал неорганической химии. 2012. Т. 57. № 3. С. 362–369.
8. Gerasimova L.G., Shchukina E.S., Ohrimenko R.F., Maslova M.V. On the behavior of titanium (IV) sulfate in aqueous media used in leather tanning. Russian Journal of Applied Chemistry. 2013. Т. 86. № 3. P. 453–457.
9. Карапетьянц М.Х. Химическая термодинамика. М.: Химия, 1975. 584 с.
10. Ivanovici S., Kickelbick G. Synthesis of hybrid polysiloxane-MO₂ (M = Si, Ti, Zr) nanoparticles through a sol-gel route. Journal of Sol-Gel Science and Technology. 2008. Vol. 46, Issue 3. P. 273–280.
11. Motov D.L., Godneva M.M. Fluoric, Sulfatic and Fluorosulfatic Compounds of Group IV Elements: Forming and Properties. SPb.: Nauka, 2009. 307 p.
12. Дубиновский М.З., Чистякова Н.В. Технология кожи: учеб. для техникумов. М.: Легпромбытгиздат, 1991. 320 с.
13. Fang J., Shi F., Bu J, et al. One-step synthesis of bifunctional TiO₂ catalysts and their photocatalytic activity. J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. Is. 17. P. 7940–7948.
14. Кобулей О.П., Стрелко В.В., Псарева Т.С., Барань Ш. Структурные и электроповерхностные характеристики ксерогеля диоксида титана полученного золь-гель методом // Коллоидный журнал. 2016. Т. 78. № 2. С. 146–151.
15. Пат. 2509810 РФ, МПК C14C 3/04 (2006.01). Способ получения минерального дубителя / Герасимова Л.Г., Николаев А.И., Кузьмич Ю.В., Маслова М.В., Шукина Е.С., Баяндин М.В., Кленовский Д.В.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кол. науч. центра РАН. – № 2012154680/13; заявл. 17.12.2012.; опубл. 20.03.2014, Бюл. № 8.