

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ МОДИФИКАЦИИ СУЛЬФОКАТИОНООБМЕННОЙ МЕМБРАНЫ НА РАЗВИТИЕ ЭЛЕКТРОКОНВЕКТИВНОЙ НЕСТАБИЛЬНОСТИ ПРИ СВЕРХПРЕДЕЛЬНЫХ ТОКОВЫХ РЕЖИМАХ

© 2015 Э. М. Акберова, В. И. Васильева, М. Д. Малыхин

Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394006 Воронеж, Россия
e-mail: elmara_09@inbox.ru

Поступила в редакцию 24.07.2015 г.

Аннотация. Измерены вольтамперные характеристики (ВАХ) в 0.02 М растворе NaCl сульфокатионообменной мембраны МК-40 после температурной модификации. После термообработки мембраны, вызывающей увеличение микрорельефа и доли проводящей поверхности, установлены рост предельной диффузионной плотности тока, уменьшение длины плато ВАХ и степени поляризации электрообменной системы, при которой наступает нестабильный режим электроконвекции.

Ключевые слова: сульфокатионообменная мембрана, вольтамперная характеристика, электроконвективная нестабильность.

ВВЕДЕНИЕ

Из современных теоретических представлений [1—3] и результатов экспериментальных исследований [4—11] следует, что на интенсивность электроконвекции в растворе на границе с ионообменной мембраной влияют свойства поверхности мембраны: электрическая и геометрическая неоднородность, природа фиксированных групп, гидрофобность. Рост доли проводящей фазы и увеличение гидрофобности поверхности, более выраженный микрорельеф мембран облегчают возникновение и развитие электроконвективной нестабильности в интенсивных токовых режимах [1, 3, 5, 11, 12]. С увеличением каталитической активности ионогенных групп по отношению к гетеролитической реакции диссоциации воды установлено ослабление электроконвективного перемешивания раствора на границе с коммерческими и экспериментальными образцами мембран [13].

В случае работы при повышенных температурах и высоких плотностях тока главное значение приобретают процессы изменения химического состава, морфологии и микрорельефа в результате термодеструкции поверхностного слоя мембран [13—18]. Известно, что после длительного нахождения большинства ионообменных мембран в водных растворах электролитов при повышенных

температурах наблюдается ухудшение их селективности [19, с. 125] вследствие потери ионогенных групп и возрастания влагоемкости [20, 21], увеличение электропроводности [20, 22] из-за структурных изменений [5, 15, 22—26].

Целью работы явилось исследование влияния изменений свойств поверхности сульфокатионообменной мембраны в результате температурного воздействия на ее электрохимическое поведение при интенсивных токовых режимах.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектом исследования была выбрана серийно выпускаемая в промышленном масштабе (ООО «Щекиноазот», Россия) гетерогенная катионообменная мембрана МК-40, которая является композитом сульфокатионообменника КУ-2 с полиэтиленом и армирующими волокнами из капрона. При температурной модификации мембраны образцы термостатировали при температурах 60 °С и 100 °С в дистиллированной воде в течение 50 ч.

Эксперименты по изучению развития электроконвекции были выполнены в семисекционной электродиализной ячейке с чередующимися катионообменными и анионообменными мембранами. Исследуемый мембранный канал состоял из одно-

типных катионообменных мембран МК-40. Высота мембранного канала l составляла $4.1 \cdot 10^{-2}$ м, ширина $1.8 \cdot 10^{-2}$ м, межмембранное расстояние $h=2.0 \cdot 10^{-3}$ м. Раствор 0.02М хлорида натрия в исследуемую секцию подавался со скоростью $1.3 \cdot 10^{-3}$ м ($Re=3$). Электродиализ проводили в гальваностатическом режиме при горизонтальной ориентации электролизатора в гравитационном поле (устойчивая концентрационно-температурная стратификация).

Для визуализации электроконвективной неустойчивости на границе мембрана-раствор использовали метод лазерной интерферометрии на основе установки по схеме Маха-Цендера [27]. Размер области конвективной неустойчивости d определялся как расстояние от поверхности мембраны до точки в растворе, на котором интерференционная полоса и, соответственно, концентрационный профиль имели нестационарный, колебательный характер.

При измерении вольтамперной характеристики исследуемой мембраны использовались два хлоридсеребряных зонда, расположенные по обе стороны мембраны на расстоянии 1 мм от ее поверхности. Предельная диффузионная плотность тока i_{lim} определялась по первому изменению наклона вольтамперной кривой. Сопротивление мембранной системы R на различных участках ВАХ определялось по их наклону в координатах $i—f(\varphi)$. При построении ВАХ вместо суммарного скачка потенциала $\Delta\varphi$ использовали величину приведенного скачка потенциала $\Delta\varphi'$:

$$\Delta\varphi' = \Delta\varphi - iR_{ef}, \quad (1)$$

где $\Delta\varphi$ — скачок потенциала, i — плотность тока, R_{ef} — эффективное сопротивление мембранной системы, определяемое по наклону начального участка вольтамперной кривой при $i \rightarrow 0$.

Для измерения локальной температуры в растворе на границе с мембраной была использована дифференциальная хромель-алюмелевая термопара, изготовленная по описанной в [28] методике. Градуировочная зависимость величины ТЭДС от температуры имела линейный характер $E = 0.0427 \cdot T$ в диапазоне температур от 0 до 100 °С. Минимально определяемая разность температур составила 0.02 °С.

Характеристику морфологии поверхности мембран проводили методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с регулируемым давлением в камере с исследуемым образцом, что позволило исследовать в низковакуумном режиме поверхность мембраны в набухшем состоянии

[24—26]. Количественная оценка доли пор P и проводящей поверхности S_c (ионообменный материал плюс пространство между зерном ионита и инертным связующим) проводилась с помощью авторского программного комплекса [24, 29], в котором реализованы методы цифровой обработки электронно-микроскопических фотографий мембран, позволяющие проводить автоматизированный анализ их морфологии. Долю проводящей поверхности определяли по формуле $S_c = (\sum S_i / S) \cdot 100 \%$, где $\sum S_i$ — суммарная площадь проводящей поверхности, S — площадь сканируемого участка. Под размером проводящей поверхности понимали эффективный радиус моделируемого программой участка круглой формы по площади эквивалентного реальной площади проводящей поверхности произвольной формы. Долю P и средневзвешенное значение радиуса пор r на поверхности мембран рассчитывали аналогичным образом.

Микрорельеф поверхности мембран исследовали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на микроскопе SolverP47 Pro (Россия, Зеленоград) в полуконтактном режиме на сухих образцах [26]. Сканирование осуществляли кантилевером типа NSG20 длиной 90 ± 5 мкм с резонансной частотой 260—630 кГц и радиусом кривизны острия зонда 10 нм. Эксперименты проводили на воздухе при температуре 25 ± 1 °С. Обработка полученных АСМ-изображений осуществлялась с помощью программного обеспечения ACM Solver P47 Pro Nova RC1. Проводился анализ амплитудных среднестатистических параметров шероховатости поверхности в соответствии с международными стандартами ISO 4287/1 и ANSI B. 46.1. Для сравнения экспериментальных данных был рассчитан фактор шероховатости f_r , представляющий собой отношение истинной площади к геометрической площади поверхности [30].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование физико-химических свойств сульфокатионообменной мембраны МК-40 с низкой каталитической активностью в реакции диссоциации воды достаточно термостабильных фиксированных сульфогрупп до и после термообработки показало, что температурное воздействие приводит к частичной потере (15 %) обменной емкости в результате реакции термического десульфирования [20, 22].

Микроскопические данные (рис. 1, табл. 1) указывают на изменение доли проводящей поверхности и микрорельефа образцов сульфокатионообменной мембраны после температурного воздействия. После термообработки в воде визуализировано образование крупных полостей на границах между частицами ионообменной смолы и полиэтилена (рис. 1). Результаты количественной оценки порового состава набухших образцов мембраны МК-40 свидетельствуют о росте доли поверхностной пористости более чем в три раза. Такое изменение структуры сопровождается ростом величин средневзвешенного радиуса макропор. После кипячения в воде увеличение размера пор составляет для мембраны МК-40 1.5 раза. При этом выявлено увеличение на 20 % как доли, так и средневзвешенного радиуса ионообменных участков на поверхности. Методом АСМ после термообработки

мембраны при 100 °С установлен более выраженный рельеф поверхности: размах высот R_y и средняя арифметическая шероховатость R_a возросли более чем в полтора раза (площадь сканирования 40×40 мкм), фактор шероховатости f_r увеличился на 7—10 %. Отдельные макронеоднородности рельефа имели размах высот $(1—2) \cdot 10^{-6}$ м.

Увеличение после температурного воздействия доли проводящей поверхности мембраны МК-40 с низкой каталитической активностью в реакции диссоциации воды фиксированных сульфогрупп приводит к росту предельной диффузионной плотности тока и сокращению длины плато предельного тока, уменьшению потенциала наступления сверхпредельного состояния, значительному падению сопротивления мембранной системы в области плато (R_2) и третьего участка (R_3) ВАХ (рис. 2, табл. 1).

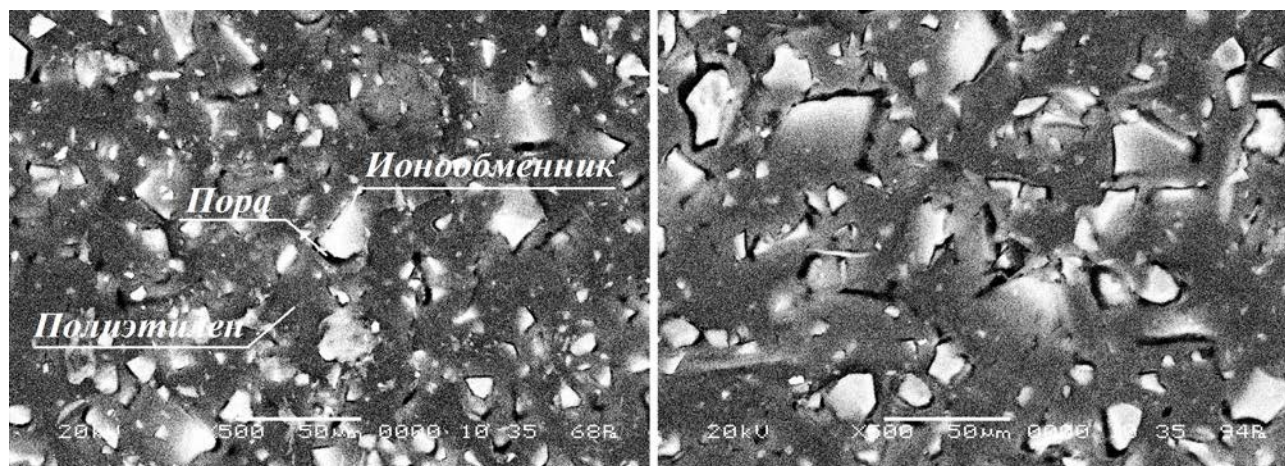


Рис. 1. РЭМ-изображения поверхности набухших образцов мембраны МК-40: кондиционированный образец (а), после нагревания в воде при 100 °С в течение 50 ч (б)

Таблица 1. Характеристики ВАХ и структурные параметры мембраны МК-40 после термообработки в воде при 100 °С в течение 50 ч

Образцы мембран	i_{lim} , мА/см ²	$\Delta\phi_{plat}$, В	R_1 , Ом·см ²	R_2 , Ом·см ²	R_3 , Ом·см ²	S_c , %	P , %	f_r
кондиционированный	1.47	2.05	214	3286	682	14.8±0.9	1.9±0.2	1.01
после термообработки	1.70	1.85	231	1857	375	20.8±0.9	6.5±0.3	1.08

Интерферограммы и результаты измерения характеризующей степень развития электроконвекции толщины области конвективной неустойчивости (рис. 3) являются прямым доказательством более интенсивного электроконвективного перемешивания раствора на границе с термомодифицированным образцом мембраны МК-40, облада-

ющим большей долей проводящей поверхности и более выраженным рельефом. Сравнение размеров области конвективной неустойчивости для образцов мембраны после обработки в воде при разной температуре в течение 50 ч показало, что масштаб конвективного перемешивания раствора на границе с мембраной увеличивается с ростом

температуры воздействия. Подтверждением усиления электроконвекции служит факт менее значительного джоулева разогрева раствора проходящим током на межфазной границе с сульфокатионообменной мембраной после термообработки (рис. 4).

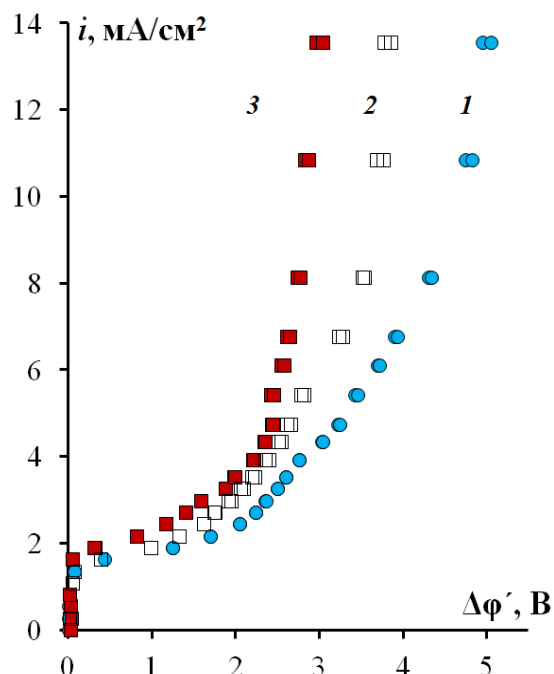


Рис. 2. ВАХ катионообменной мембраны МК-40 при $C_0(\text{NaCl})=2.0 \cdot 10^{-2} \text{M}$, $V=1.3 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$, $h=2 \cdot 10^{-3} \text{ м}$. Образцы мембран: после кондиционирования (1), после термообработки в воде при 60° (2) и 100°C (3) в течение 50 ч

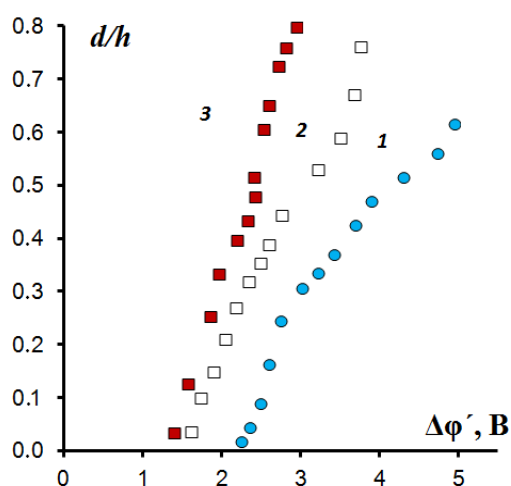


Рис. 3. Нормированная на межмембранное расстояние h толщина области конвективной неустойчивости d в растворе на границе с катионообменной мембраной МК-40 при $C_0(\text{NaCl})=2.0 \cdot 10^{-2} \text{M}$, $V=1.3 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$, $h=2 \cdot 10^{-3} \text{ м}$. Образцы мембран: после кондиционирования (1), после термообработки в воде при 60° (2) и 100°C (3) в течение 50 ч

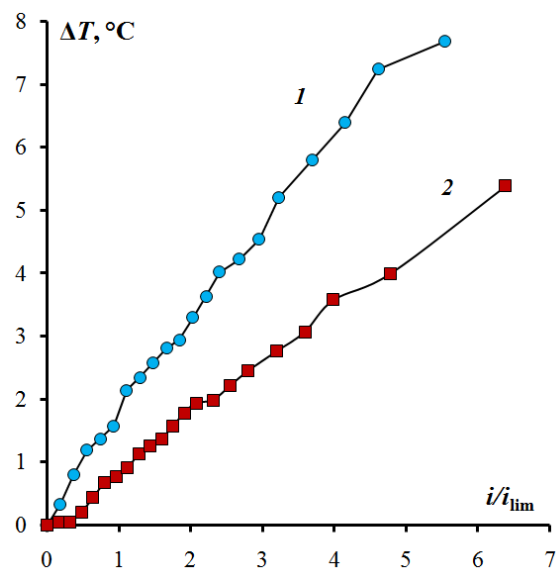


Рис. 4. Изменение локальной температуры в растворе на границе с мембраной МК-40 при $C_0(\text{NaCl})=2.0 \cdot 10^{-2} \text{M}$, $V=1.3 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$, $h=2 \cdot 10^{-3} \text{ м}$, $y=2.6 \cdot 10^{-2} \text{ м}$. Образцы мембраны: после кондиционирования (1), после термообработки в воде 100°C (2)

Структурные изменения сульфокатионообменной мембраны в результате температурной модификации являются причиной интенсификации массопереноса противоионов вследствие усиления электроконвективного перемешивания раствора на межфазной границе. Установлено, что потоки ионов натрия через мембрану МК-40 после термохимического воздействия значительно больше, чем через кондиционированную мембрану (рис. 5). Особенно эффективен рост интенсивности массопереноса в области токов и потенциалов, соответствующих области неустойчивой электроконвекции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изменения структуры (морфологии и микрорельефа) поверхности сульфокатионообменной мембраны МК-40 после температурной модификации определяют характеристики ВАХ и условия возникновения электроконвективной неустойчивости, возникающей на границе мембрана — раствор при интенсивных токовых режимах. Установлено уменьшение потенциалов возникновения и рост толщины области электроконвективной неустойчивости с увеличением микрорельефа и доли проводящей поверхности катионообменной мембраны МК-40 в результате температурной модификации. Выявлен преобладающий характер электроконвективного механизма транспорта,

определяющий увеличение скорости массопереноса противоионов через сульфокатионообменную мембрану после термообработки.

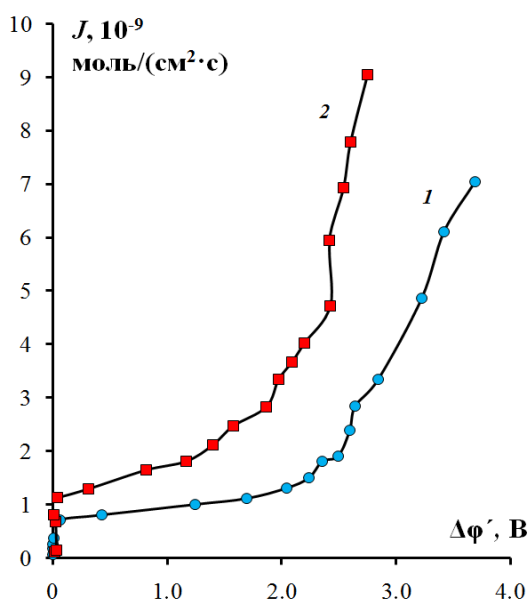


Рис. 5. Потоки ионов натрия через катионообменную мембрану МК-40 при электродиализе раствора хлорида натрия: $C_0(\text{NaCl})=2.0 \cdot 10^{-2}$ М, $V=1.3 \cdot 10^{-3}$ м/с, $h=2 \cdot 10^{-3}$ м. Образцы мембран: после кондиционирования (1), после термообработки в воде при 100 °С в течение 50 ч (2)

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект № 15-08-05031).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Rubinstein I., Maletzki F. // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II*, 1991, vol. 87, № 13, pp. 2079—2087.
- Rubinstein I., Zaltzman B., Kedem O. // *J. Membr. Sci.*, 1997, vol. 125, pp.17—21.
- Urtenov M. K., Uzdenova A. M., Kovalenko A. V., Nikonenko V. V., Pismenskaya N. D., Vasil'eva V. I., Sistat P., Pourcelly G. // *J. Membr. Sci.*, 2013, vol. 447, pp. 190—202.
- Заболоцкий В. И., Никоненко В. В., Уртеннов М. Х., Лебедев К. А., Бугаков В. В. // *Электрохимия*, 2012, т. 48, № 7, с. 766—777.
- Письменская Н. Д., Никоненко В. В., Мельник Н. А., Пурсели Ж., Ларше К. // *Электрохимия*, 2012, т. 48, № 6, с. 677—697.
- Choi J.-H., Lee H.-J., Moon S.-H. // *J. Colloid Interface Sci.*, 2001, vol. 238, № 1, pp. 188—195.
- Ibanez R., Stamatialis D. F., Wessling M. // *J. Membr. Sci.*, 2004, vol. 239, № 1, pp. 119—128.
- Васильева В. И., Шапошник В. А., Заболоцкий В. И., Лебедев К. А., Петруня И. П. // *Сорбционные и хроматографические процессы*, 2005, т. 5, № 4, с. 545—560.
- Шапошник В. А., Васильева В. И., Григорчук О. В. // *Электрохимия*, 2006, т. 42, № 11, с. 1340—1345.
- Васильева В. И., Григорчук О. В., Ботова Т. С., Заболоцкий В. И., Лебедев К. А. // *Сорбционные и хроматографические процессы*, 2008, т. 8, вып. 3, с. 359—379.
- Жильцова А. В., Васильева В. И., Малыхин М. Д., Письменская Н. Д., Мельник Н. А. // *Вестник ВГУ, Серия: Химия, Биология, Фармация*, 2013, № 2, с. 35—38.
- Васильева В. И., Жильцова А. В., Акберова Э. М., Фатаева А. И. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2014, т. 16, № 3, с. 257—261.
- Васильева В. И., Жильцова А. В., Малыхин М. Д., Заболоцкий В. И., Лебедев К. А., Чермит Р. Х., Шарафан М. В. // *Электрохимия*, 2014, т. 50, № 2, с. 134—143.
- Hwang U.-S., Choi J.-H. // *Separation and Purification Technology*, 2006, vol. 48, pp. 16—23.
- Choi J.-H., Moon S.-H. // *J. Colloid Interface Sci.*, 2003, vol. 265, pp. 93—100.
- Sata T., Tsujimoto M., Yamaguchi T., Matsusaki K. // *J. Membr. Sci.*, 1996, vol. 112, pp. 161—170.
- Заболоцкий В. И., Чермит Р. Х., Шарафан М. В. // *Электрохимия*, 2014, т. 50, № 1, с. 45—52.
- Мельник Н. А., Шевцова К. А., Письменская Н. Д., Никоненко В. В. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2010, т. 12, № 3, с. 233—242.
- Гнусин Н. П., Гребенюк В. Д. *Электрохимия гранулированных ионитов*. Киев, Наукова думка, 1972, 178 с.
- Васильева В. И., Акберова Э. М., Шапошник В. А., Малыхин М. Д. // *Электрохимия*, 2014, т. 50, № 8, с. 875—883.
- Акберова Э. М., Малыхин М. Д. // *Сорбционные и хроматографические процессы*, 2014, т. 14, вып. 2, с. 232—239.
- Васильева В. И., Акберова Э. М., Демина О. А., Кононенко Н. А., Малыхин М. Д. // *Электрохимия*, 2015, т. 51, № 7, с. 711—721.
- Васильева В. И., Письменская Н. Д., Акберова Э. М., Небавская К. А. // *Журн. физ. химии*, 2014, т. 88, № 8, с. 1114—1120.
- Васильева В. И., Акберова Э. М., Жильцова А. В., Черных Е. И., Сирота Е. А., Агапов Б. Л. // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, 2013, № 9, с. 27—34.
- Васильева В. И., Битюцкая Л. А., Зайченко Н. А., Гречкина М. В., Ботова Т. С., Агапов Б. Л. // *Сорбционные и хроматографические процессы*, 2008, т. 8, вып. 2, с. 260—271.
- Васильева В. И., Кранина Н. А., Малыхин М. Д., Акберова Э. М., Жильцова А. В. // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, 2013, № 2, с. 51—61.

27. Vasil'eva V. I., Shaposhnik V. A., Grigorchuk O. V., Petrunya I. P. // *Desalination*, 2006, vol. 192, № 1—3, pp. 408—414.

28. Берг Л. Г. *Введение в термографию*. Москва, Изд-во АН СССР, 1961, 370 с.

29. Сирота Е. А., Крапина Н. А., Васильева В. И., Мальных М. Д., Селеменев В. Ф. // *Вестник ВГУ, Серия: Химия. Биология. Фармация*, 2011, № 2, с. 53—59.

30. Трасатти С., Петрий О. А. // *Электрохимия*, 1993, т. 29, № 4, с. 557—575.

INFLUENCE OF TEMPERATURE MODIFICATION OF SULFOCATION-EXCHANGE MEMBRANE ON ELECTROCONVECTIVE INSTABILITY DEVELOPMENT AT OVERLIMITING CURRENT REGIMES

© 2015 E. M. Akberova, V. I. Vasil'eva, M. D. Malykhin

Voronezh State University, Universitetskaya sq., 1, 394006 Voronezh, Russia
e-mail: elmara_09@inbox.ru

Received 24.07.2015

Abstract. The membrane surface structure (morphology and microrelief) defines the CVC characteristics and conditions of the electroconvective instability area development at the membrane — solution boundary at intensive current regimes. Therefore, the aim of the work was to study the influence in the surface properties changes of the sulfocation-exchange membrane as a result of the temperature effect on its electrochemical behavior under intensive current regimes. There were visualized differences in the surface microstructure of the cation-exchange MK-40 membrane swollen samples after the chemical conditioning and the temperature effect by scanning electron microscopy. It was established increase in the membrane surface macroporosity and conductive phase fraction after heating in water. Using atomic force microscopy after membrane heat treatment it was found more expressed relief: f_r roughness factor increased by 7—10 %, some relief macroinhomogeneities had heights range $(1—2) \cdot 10^{-6}$ m. There were measured the current-voltage characteristics of the sulfocation-exchange MK-40 membrane after the temperature modification, and revealed an increase in the limiting diffusion current density and reducing the limiting current plateau length, reducing the potential of overlimiting state development. By laser interferometry it was established the growth of the electroconvective instability area thickness at the membrane — solution boundary with increase in the microrelief and conducting surface fraction of cation-exchange MK-40 membrane as a result of the temperature modification. Confirmation of electroconvection gain is the fact of less significant solution Joule heating by current at the interface with sulfocation-exchange membrane after heat treatment. It was revealed the predominant character of electroconvective transport mechanism that determines the increase in the mass flow rate through the cation-exchange MK-40 membrane after the temperature effect.

Keywords: sulfocation-exchange membrane, current-voltage characteristic, electroconvective instability.

REFERENCES

1. Rubinstein I., Maletzki F. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II*, 1991, vol. 87, no. 13, pp. 2079—2087. DOI: 10.1039/FT9918702079

2. Rubinstein I., Zaltzman B., Kedem O. *J. Memb. Sci.*, 1997, vol. 125, pp. 17—21. DOI: 10.1016/S0376—7388(96)00194—9

3. Urtenov M. K., Uzenova A. M., Kovalenko A. V., Nikonenko V. V., Pismenskaya N. D., Vasil'eva V. I., Sistat P., Pourcelly G. *J. Memb. Sci.*, 2013, vol. 447, pp. 190—202. DOI: 10.1016/j.memsci.2013.07.033

4. Zabolotskii V. I., Nikonenko V. V., Urtenov M. Kh., Lebedev K. A., Bugakov V. V. *Russ. J. Electrochem.*, 2012, vol. 48, no. 7, pp. 692—703. DOI: 10.1134/S102319351206016X

5. Pis'menskaya N. D., Nikonenko V. V., Mel'nik N. A., [et al.] *Russ. J. Electrochem.*, 2012, vol. 48, no. 6, pp. 610—628. DOI: 10.1134/S1023193512060092

6. Choi J.-H., Lee H.-J., Moon S.-H. *J. Colloid Interface Sci.*, 2001, vol. 238, no. 1, pp. 188—195. DOI: 10.1006/jcis.2001.7510

7. Ibanez R., Stamatialis D. F., Wessling M. *J. Membr. Sci.*, 2004, vol. 239, no. 1, pp. 119—128. DOI:10.1016/j.memsci.2003.12.032
8. Vasil'eva V. I., Shaposhnik V. A., Zabolotskii V. I., Lebedev K. A., Petrunya I. P. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2005, vol. 5, no. 4, pp. 545—560. Available at: <http://www.sorpchrom.vsu.ru/articles/abs-20050411.pdf>
9. Shaposhnik V. A., Vasil'eva V. I., Grigor-chuk O. V. *Russ. J. Electrochem.*, 2006, vol. 42, no. 11, pp. 1202—1207. DOI:10.1134/S1023193506110061
10. Vasil'eva V. I., Grigorichuk O. V., Botova T. S., Zabolotskii V. I., Lebedev K. A. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2008, vol. 8, no. 3, pp. 359—379. Available at: <http://www.sorpchrom.vsu.ru/articles/20080301.pdf>
11. Zhil'tsova A. V., Vasil'eva V. I., Malykhin M. D., Pis'menskaya N. D., Mel'nik N. A. *Vestnik VGU, Seriya: Himiya, Biologiya, Farmaciya*, 2013, no. 2, pp. 35—38. Available at: http://www.vestnik.vsu.ru/program/view/view.asp?sec=chembio&year=2013&num=02&f_name=2013-02-06
12. Vasil'eva V. I., Zhil'tsova A. V., Akberova E. M., Fataeva A. I. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy*, 2014, vol. 16, no. 3, pp. 257—261. Available at: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_16_3_2014_003.pdf
13. Vasil'eva V. I., Zhiltsova A. V., Malykhin M. D., Zabolotskii V. I., Lebedev K. A., Chermit R. Kh., Shara-fan M. V. *Russ. J. Electrochem.*, 2014, vol. 50, no. 2, pp. 120—128. DOI:10.1134/S1023193514020062
14. Hwang U.-S., Choi J.-H. *Separation and Purification Technology*, 2006, vol. 48, no. 1, pp. 16—23. DOI:10.1016/j.seppur.2004.11.014
15. Choi J.-H., Moon S.-H. *J. Colloid Interface Sci.*, 2003, vol. 265, pp. 93—100. DOI:10.1016/S0021—9797(03)00136-X
16. Sata T., Tsujimoto M., Yamaguchi T., Matsusa-ki K. *J. Membr. Sci.*, 1996, vol. 112, pp. 161—170. DOI:10.1016/0376-7388(95)00292-8
17. Zabolotskii V. I., Chermit R. Kh., Shara-fan M. V. *Russ. J. Electrochem.*, 2014, vol. 50, no. 1, pp. 38—45. DOI:10.1134/S102319351401011X
18. Mel'nik N. A., Shevtsova K. A., Pis'menskaya N. D., Nikonenko V. V. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy*, 2010, vol. 12, no. 3, pp. 233—242. Available at: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_12_3_2010_005.pdf
19. Gnusin N. P., Grebenyuk V. D. *Elektrokhimiya granulirovannykh ionitov* [Electrochemistry granular ion exchang-ers]. Kiev, Naukova dumka Publ., 1972, 178 p.
20. Vasil'eva V. I., Akberova E. M., Shaposhnik V. A., Malykhin M. D. *Russ. J. Electrochem.*, 2014, vol. 50, no. 8, pp. 789—797. DOI:10.1134/S102319351408014X
21. Akberova E. M., Malykhin M. D. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2014, vol. 14, no. 2, pp. 232—239. Available at: <http://www.sorpchrom.vsu.ru/arti-cles/20140207.pdf>
22. Vasil'eva V. I., Akberova E. M., Demina O. A., Kononenko N. A., Malykhin M. D. *Russ. J. Electrochem.*, 2015, vol. 51, no. 7, pp. 627—637. DOI: 10.1134/S1023193515070101
23. Vasil'eva V. I., Pismenskaya N. D., Akbero-va E. M., Nebavskaya K. A. *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2014, vol. 88, no. 8, pp. 1293—1299. DOI:10.1134/S0036024414080317
24. Vasil'eva V. I., Akberova E. M., Zhiltsova A. V., Chernykh E. I., Sirota E. A., Agapov B. L. *J. of Surface Investigation. Xray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 2013, vol. 7, no. 5, pp. 833—840. DOI:10.1134/S1027451013050194
25. Vasil'eva V. I., Bityutskaya L. A., Zaychenko N. A., Grechkina M. V., Botova T. S., Agapov B. L. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2008, vol. 8, no. 2, pp. 260—271. Available at: <http://www.sorpchrom.vsu.ru/arti-cles/20080210.pdf>
26. Vasil'eva V. I., Kranina N. A., Malykhin M. D., Akberova E. M., Zhiltsova A. V. *J. of Surface Investigation. Xray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 2013, vol. 7, no. 1, pp. 144—153. DOI:10.1134/S1027451013010321
27. Vasil'eva V. I., Shaposhnik V. A., Grigorichuk O. V., Petrunya I. P. *Desalination*, 2006, vol. 192, no. 1—3, pp. 408—414. DOI:10.1016/j.desal.2005.06.055
28. Berg L. G. *Vvedenie v termografiyu* [Introduction to thermography]. Moscow, Izd-vo AN SSSR Publ., 1961, 370 p.
29. Sirota E. A., Kranina N. A., Vasil'eva V. I., Malykh-in M. D., Selemenov V. F. *Vestnik VGU, Seriya: Himiya, Biologiya, Farmaciya*, 2011, no. 2, pp. 53—59. Available at: http://www.vestnik.vsu.ru/program/view/view.asp?sec=chembio&year=2011&num=02&f_name=2011-02-08
30. Trasatti S., Petriy O. A. *Elektrokhimiya* [Russian Journal of Electrochemistry], 1993, vol. 29, no. 4, pp. 557—575.

Акберова Эльмара Маликовна — ведущий инженер, кафедра аналитической химии, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2208828, e-mail: elmara_09@inbox.ru

Васильева Вера Ивановна — д. х. н., профессор, кафедра аналитической химии, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2208828, e-mail: viv155@mail.ru

Малыхин Михаил Дмитриевич — к. х. н., старший научный сотрудник, кафедра аналитической химии, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2208828

Akberova Elmara M. — Leading Engineer, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University; ph.: +7(473) 2208828, e-mail: elmara_09@inbox.ru

Vasil'eva Vera I. — Dr. Sci. (Chem.), Professor, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University; ph.: +7(473) 2208828, e-mail: viv155@mail.ru

Malykhin Mikhail D. — Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University; ph.: +7(473) 2208828