



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 66.081.6

Научная специальность ВАК - 1.4.6 Электрохимия

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13023>

Сопряженные явления концентрационной поляризации в системах с анионообменными мембранами до и после их участия в электродиализе тартрат-содержащих растворов

О. А. Юрченко[✉], К. В. Солонченко, Н. Д. Письменская

ФГБОУ ВО Кубанский государственный университет,
Ставропольская 149, Краснодар 350040, Российская Федерация

Аннотация

Цель статьи: Гомогенная анионообменная мембрана ASE и гетерогенная анионообменная мембрана МА-41П исследованы в 20±1 мМ растворах $\text{Na}_x\text{H}_{(2-x)}\text{T}$ с pH 2.5 и 9.0, где Т – это кислотный остаток винной кислоты. Оптические изображения и краевые углы смачивания поверхностей мембран, а также их вольт-амперные кривые и pH обессоливаемых растворов измерены до и после использования ASE и МА-41П в электродиализе.

Экспериментальная часть: Установлено, что в случае щелочного раствора закономерности развития концентрационной поляризации не отличаются от хорошо известных для сильных электролитов. В кислом растворе способность тартратов к участию в реакциях протонирования-депротонирования является причиной увеличения в 4–5 раз эмпирического предельного тока по сравнению с теоретическим предельным током, рассчитанным в рамках конвективно-диффузионной модели. Рассмотрены механизмы переноса тартратов через анионообменные мембраны, если обессоливаемый раствор в основном содержит молекулы винной кислоты.

Выводы: Показано, что длительная (около 50 ч) эксплуатация в интенсивных токовых режимах приводит к появлению большого количества каверн на поверхности ASE и к увеличению доли ионообменного материала на поверхности МА-41П. Поверхности обеих мембран становятся более гидрофобными. Анализ вольт-амперных кривых позволяет предположить, что электрохимическая деструкция поверхности ASE и специфические взаимодействия тартратов со слабоосновными фиксированными группами обеих мембран приводят к ослаблению генерации протонов и влияют на развитие электроконвекции.

Ключевые слова: электродиализ, тартраты, анионообменные мембраны, вольт-амперные кривые, предельный ток, электроконвекция, каталитическая диссоциация воды

Источник финансирования: Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда и Кубанского научного фонда в рамках проекта № 24-29-20097

Для цитирования: Юрченко О. А., Солонченко К. В., Письменская Н. Д. Сопряженные явления концентрационной поляризации в системах с анионообменными мембранами до и после их участия в электродиализе тартрат-содержащих растворов. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2025;27(3): 464–477. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13023>

For citation: Yurchenko O. A., Solonchenko K. V., Pismanskaya N. D. Coupled phenomena of concentration polarization in systems with anion-exchange membranes before and after their participation in electrodialysis of tartrate-containing solutions. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(3): 464–477. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13023>

✉ Юрченко Олеся Алексеевна, e-mail: olesia93rus@mail.ru

© Юрченко О. А., Солонченко К. В., Письменская Н. Д., 2025



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Электродиализ (ЭД), все шире применяются для извлечения винной кислоты из отходов пищевых производств [1, 2, 3], получения винной кислоты из ее солей [4], коррекции pH винома-териалов [5], тартратной стабилизации вина [6]. Электродиализная стабилизация подразумевает извлечение анионов винной кислоты через анионообменные мембраны (АОМ) и катионов ка-лия через катионообменные мембраны (КОМ) камер обессоливания электродиализаторов в наложенном электрическом поле. Этот прием предотвращает выпадение винного камня при длительном хранении вина [7]. Систематиче-ские исследования в области применения ЭД в виноделии начались в 70-х годах прошлого века [8, 9, 10] и привели к разработке автоматизиро-ванной технологии [11, 2, 13] с использованием обычных мембранных пакетов, в которых чере-дуются катионо- и анионообменные мембраны [14] или обычного ЭД, совмещенного с электро-диализом с биполярными мембранами [15, 16]. Степень деминерализации вина в тракте обес-соливания контролируется по электропровод-ности, значение которой зависит от типа вина. Уменьшение электропроводности вина на 20 % соответствует снижению содержания винной кислоты на 10–15 %. Конкретные параметры ЭД тартратной стабилизации, как правило, подби-рают эмпирически для каждого типа вина [17]. Известно, что оптимальной концентрации ани-онов винной кислоты удастся достичь, если сни-зить электропроводность на 15–20 % для моло-дых вин, 5–15 % для старых вин [18] и 20–30 % для десертных вин [18, 19].

Существует несколько факторов, которые сдерживают широкое внедрение ЭД для пере-работки растворов, содержащих тартраты или различные формы других многоосновных кис-лот. Во-первых, это более низкие выходы по току и более высокие энергозатраты по сравне-нию с достигаемыми при электродиализе силь-ных электролитов (например, NaCl) [20, 21]. Во-вторых, это более быстрая деградация свойств широко применяемых анионообменных мем-бран в растворах многоосновных кислот или их солей [22, 23] по сравнению с растворами силь-ных электролитов. Оба этих фактора вызваны особенностями структуры и участием многоос-новных кислот в реакциях протонирования-де-протонирования с водой.

Винная кислота (2,3-дигидроксипентандиовая кислота, согласно номенклатуре IUPAC, $C_4H_6O_6$)

является достаточно крупной молекулой, кото-рая содержит две гидроксильные и две карбок-сильные группы (рис. 1).

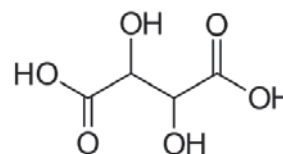
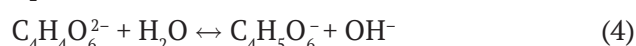
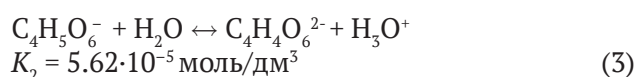
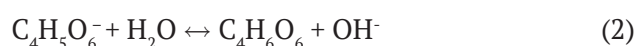
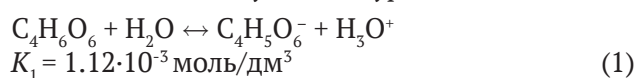


Рис. 1. Структурная формула винной кислоты [24]

Структура винной кислоты (H_2T , где T – кис-лотный остаток) предопределяет высокую сте-пень гидратации ее анионов (числа их гидрата-ции равны 14 ± 3 [24]), а также возможные сте-рические затруднения при переносе таких ио-нов через АОМ [25]. Кроме того, не исключены специфические взаимодействия карбоксиль-ных групп с первичными и вторичными ами-нами, являющимися фиксированными группа-ми мембран. Такие взаимодействия, а именно, образование «связанных частиц», характерно для многоосновных оксикислот [26]. Оно выз-вано не только электростатическими взаимо-действиями, но и формированием водородных связей, а также донорно-акцепторным обо-щественным протонами между карбоксильны-ми группами кислот и слабоосновными амино-группами [27]. Образование «связанных частиц» объясняет наблюдаемую многими исследова-телями сорбцию анионообменными мембранами анионов многозарядных кислот, в том числе тар-тратов [22, 23].

Реакции протонирования-депротонирова-ния, значения равновесных констант которых нетрудно найти в справочной литературе [27], описываются следующими уравнениями:



Расчеты с использованием этих констант дают распределение мольных долей различных форм винной кислоты в зависимости от pH рас-твора (рис. 2). Из этих зависимостей следует, что электрический заряд тартратов чрезвычайно чувствителен к pH среды.

Целью данного исследования является срав-нительный анализ развития концентрационной

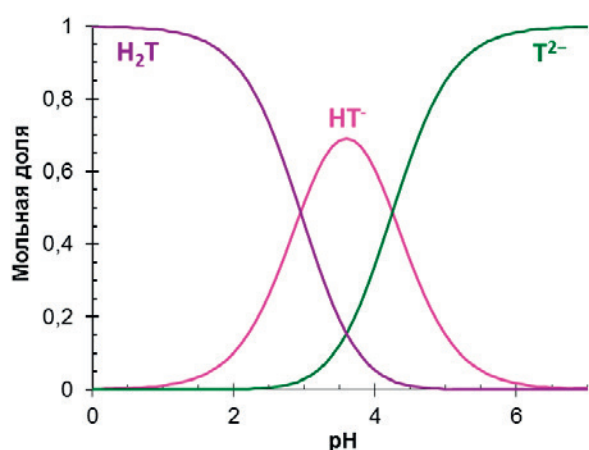


Рис. 2. Распределение мольных долей различных форм винной кислоты в зависимости от pH раствора

поляризации в системах анионообменная мембрана/раствор $\text{Na}_x\text{H}_{(2-x)}\text{T}$ с pH 2.5 или 9.0 в зависимости от характеристик поверхности мембран, а также оценка влияния на это развитие долговременной эксплуатации мембран в этих растворах.

Для исследований выбраны гомогенная мембрана ASE (Astom, Япония) и гетерогенная мембрана МА-41П (ООО Шекиноазот, Россия). Исследования выполнены с использованием «свежих» образцов мембран и тех образцов, которые функционировали в лабораторном ЭД аппарате при извлечении тартратов из растворов $\text{Na}_x\text{H}_{(2-x)}\text{T}$ в допредельных и сверхпредельных токовых режимах.

2. Объекты и методы

2.1. Растворы

Эксперименты были выполнены в 20 ± 1 mM растворах $\text{Na}_x\text{H}_{(2-x)}\text{T}$. Их готовили из порошка

винной кислоты (Вектон, Россия) и дистиллированной воды (сопротивление 1 МОм·см, pH 5.6 ± 0.1). Значения pH корректировали с использованием 100 ± 1 mM раствора NaOH (Вектон, Россия). Значения суммарной молярной концентрации тартратов в приготовленных растворах проверяли с помощью хроматографической системы DIONEX ICS-3000 (США) с кондуктометрическим детектором и блоком подавления фонового сигнала. Электропроводность растворов определяли при 25°C кондуктометром Эксперт-002 (ООО «Эконикс-Эксперт», Россия). Распределение различных форм винной кислоты в зависимости от pH раствора рассчитывали с учетом равновесных констант диссоциации винной кислоты по 1-й и 2-й ступеням [28]. Основные характеристики растворов представлены в табл. 1.

2.2. Мембраны

Некоторые из свойств анионообменных мембран производства Astom, Япония (ASE), и ООО Шекиноазот, Россия (МА-41П) представлены в статьях [28, 29] и суммированы в табл. 2. Из данных ИК-Фурье спектроскопии [30] следует, что ионообменный материал «свежей» псевдогомогенной мембраны ASE практически не содержит слабоосновных фиксированных групп. Электрохимическое поведение гетерогенной мембраны МА-41П в растворах NaCl также указывает на их отсутствие, по крайней мере, до эксплуатации этой мембраны в интенсивных токовых режимах [30]. Мембраны армированы тканями из капрона (МА-41П) [31] или смеси полиэтилена и полипропилена (ASE) [32]. Отсутствие макропор обеспечивает низкое значение объемной доли межгелевого пространства (f_2) ASE (табл. 2). На-

Таблица 1. Некоторые характеристики 20 ± 1 mM растворов $\text{Na}_x\text{H}_{(2-x)}\text{T}$

pH	Электропроводность, $\text{мкСм} \cdot \text{см}^{-1}$	H_2T , %	HT^- , %	T^{2-} , %
2.5 ± 0.1	1525 ± 5	73.5 ± 0.1	26.0 ± 0.1	0.5 ± 0.1
9.0 ± 0.1	3570 ± 5	0	0.1 ± 0.1	99.9 ± 0.1

Таблица 2. Некоторые из свойств исследуемых анионообменных мембран

Мембрана	Тип	Ионообменная матрица	Фиксированные группы	Q , $\text{ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$	f_2^{**}	Θ^{***}
ASE	гомогенная	ПС+ДВБ	$-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$	1.93	0.06	1.0
МА-41П	гетерогенная			0.92	0.26	0.25

* Обменная емкость набухшей мембраны; погрешность определения $\pm 0.05 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$

** Объемная доля межгелевого пространства в растворах NaCl; погрешность определения ± 0.02 .

*** Доля проводящей поверхности; погрешность определения ± 0.02 .

ПС+ДВБ – полистирол, сшитый дивинилбензолом

против, мембрана МА-41П характеризуется достаточно высоким значением f_2 , вследствие наличия в ней макропор между нитями армирующего материала и ионообменным композитом, а также между инертным наполнителем и гранулами смолы. Кроме того, смола АВ-17-2, которая входит в состав МА-41П, содержит всего 2 % ДВБ.

Гетерогенные мембраны МК-40 и МА-41 (ООО Щекиноазот, Россия) являются вспомогательными. Они содержат сульфонатные фиксированные группы (МК-40) и четвертичные амины (МА-41). Характеристики этих мембран детально описаны в статьях [33, 34]. Перед экспериментами все мембраны прошли солевую подготовку [35], затем они были разделены на 2 образца, каждый из которых был уравновешен с 20 ± 1 мМ раствором $\text{Na}_x\text{H}_{(2-x)}\text{T}$, имеющим рН 2.5 или 9.0.

2.3. Методы

Поверхность набухших мембран была визуализирована с использованием оптического микроскопа SOPTOP CX40M (Yuyao, Zhejiang, P.R., Китай). Мембрана МА-41П была предварительно вымочена 12 часов в растворе, содержащем антоцианы, для увеличения контрастности выходов анионообменной смолы на поверхность инертного наполнителя, полиэтилена.

Краевые углы смачивания поверхности набухших мембран были измерены методом лежащей капли по методике, детально описанной в [36].

Вольтамперные характеристики исследуемых мембран изучали в проточной четырехкамерной электродиализной ячейке, которая неоднократно описана во многих статьях, например, в [37]. Принципиальная схема этой ячейки показана на рис. 3. Через все камеры ЭД ячейки прокачивается один из растворов, представленных в табл. 1. Средняя линейная скорость раствора в камерах (V) равна 0.40 ± 0.01 см·с⁻¹. Межмембранные расстояния (h), длина пути обессоливания раствора (L) и поляризуемая площадь мембран (S) равны 6.6 ± 0.1 мм, 20 ± 1 мм и 400 ± 2 мм² соответственно. Капилляры Лuggина подведены к геометрическим центрам поверхностей исследуемой анионообменной мембраны (*АОМ). Расстояние между их кончиками и поверхностью составляет около 0.8 мм. Капилляры соединены с микроемкостями, в которых находятся измерительные Ag/AgCl электроды EVL-1M3.1 (Gomel, Беларусь). Они соединены с электрохимической станцией Autolab PGSTAT-100 Metrohm Autolab B.V. (Kanaalweg, Нидерланды). Эта же станция задей-

ствована для поляризации мембранного пакета ЭД ячейки через поляризующие платиновые электроды. Скорость развертки плотности тока составляет $2.3 \cdot 10^{-3}$ мА см⁻² с⁻¹. Параллельно с получением вольт-амперных характеристик через равные промежутки времени идет измерение рН на входе и выходе камеры обессоливания. Для измерений применены комбинированные электроды, которые погружены в проточные микроемкости и соединены с рН метрами Expert-001 (ООО «Эконикс-Эксперт», Россия).

Все измерения выполнены до и после осуществления электродиализного обессоливания 20 ± 2 мМ растворов $\text{Na}_x\text{H}_{(2-x)}\text{T}$ с рН 2.5 или 9.0. Во время электродиализа мембраны функционировали при плотностях тока от 0 до 2.0 мА·см⁻² в течение 10 часов.

Приведенные вольтамперные характеристики (ВАХ) построены в координатах $i - \Delta\phi'$ [38]. Значение приведенного скачка потенциала, $\Delta\phi'$, определяли из измеренных значений скачков потенциала, $\Delta\phi$:

$$\Delta\phi' = \Delta\phi - IR_{\text{ef}} \quad (5)$$

Здесь I – это задаваемая сила тока, R_{ef} – эффективное омическое сопротивление мембраны и

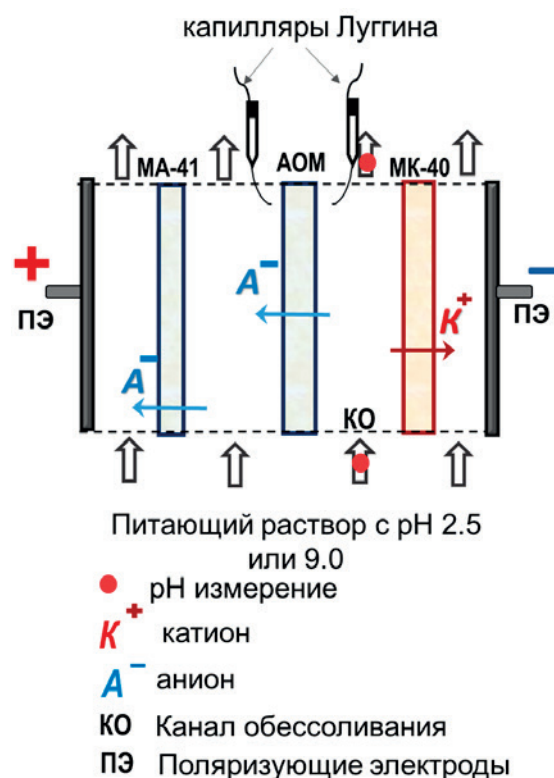


Рис. 3. Принципиальная схема лабораторной электродиализной ячейки

раствора, находящегося между капиллярами Луггина. Его находили из вольтамперной характеристики, как $d\varphi/dI$ при $I \rightarrow 0$.

Теоретический предельный ток $i_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$ оценивали по уравнению Левека, полученному в рамках конвективно-диффузионной модели [39]:

$$i_{\text{lim}}^{\text{Lev}} = \frac{z_1 F D c_1}{h(t_A - T_A)} \left[1.47 \left(\frac{h^2 V_0}{LD} \right)^{1/3} \right] \quad (6)$$

Здесь D – это коэффициент диффузии электролита; z_1 и c_1 – это зарядовое число и концентрация противоиона (HT^- для раствора с pH 2.5 и T^{2-} для раствора с pH 9.0); t_A – число переноса

коиона (катион Na^+) при бесконечном разбавлении. Число переноса коиона в АОМ, T_A , считается равным нулю из-за низких концентраций электролита в камерах обессоливания и концентрирования. Для 20 ± 1 mM растворов $\text{NaH}_{x(2-x)}\text{T}$ с pH 2.5 и 9.0 рассчитанные значения $i_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$ равны 0.56 и 4.10 mA cm^{-2} соответственно.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Оптические изображения и краевые углы смачивания поверхностей мембран

На рис. 4 показаны оптические изображения поверхностей набухших исследованных мембран до и после ЭД. В табл. 3 представлены краевые

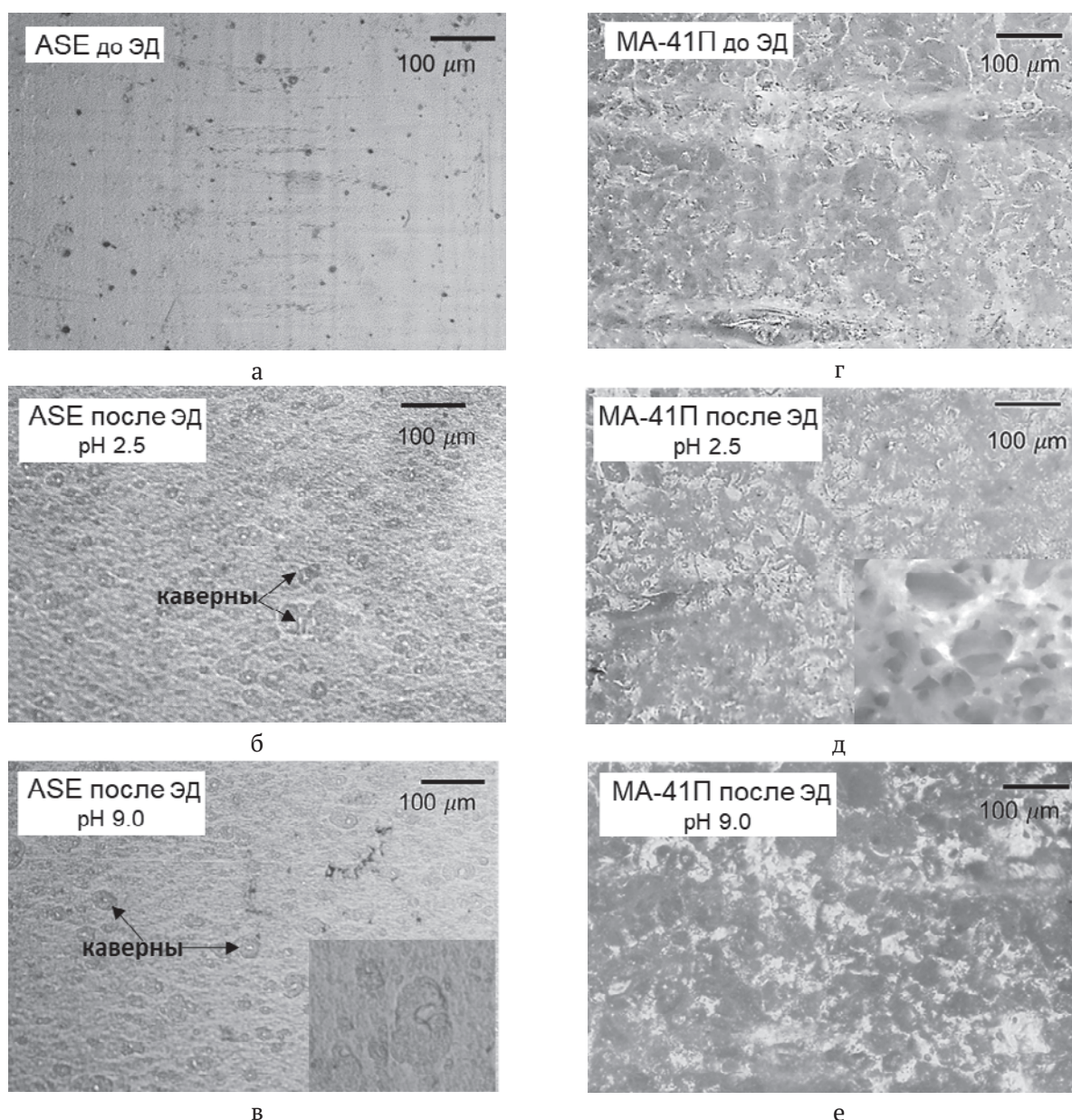


Рис. 4. Оптические изображения поверхностей мембран ASE (а, б, в) и MA-41П (г, д, е) до и после ЭД

Таблица 3. Краевые углы смачивания поверхностей мембран до и после их использования для ЭД извлечения тартратов

Мембрана	Раствор $\text{Na}_x\text{H}_{(2-x)}\text{T}$ с pH 2.5		Раствор $\text{Na}_x\text{H}_{(2-x)}\text{T}$ с pH 9.0	
	До ЭД	После ЭД	До ЭД	После ЭД
ASE	$33 \pm 2^\circ$	$31 \pm 3^\circ$	$35 \pm 2^\circ$	$45 \pm 3^\circ$
МА-41П	$60 \pm 4^\circ$	$69 \pm 2^\circ$	$61 \pm 4^\circ$	$68 \pm 2^\circ$

вые углы смачивания поверхностей исследуемых мембран до и после их использования в ЭД. Во время осуществления ЭД эти поверхности были обращены в камеру обессоливания.

Поверхность «свежей» (не использованной в ЭД) мембраны ASE является практически однородной (рис. 4а). Небольшие выпуклости ионообменного материала наблюдаются над волокнами армирующей ткани. Другие неровности составляют не более нескольких микрометров. По-видимому, эти геометрические неоднородности вызваны особенностями изготовления мембран пастовым методом. Геометрия поверхности ASE после ЭД претерпевает существенные изменения. На оптических изображениях (рис. 4б, в) отчетливо визуализируются каверны. Они равномерно распределены по поверхности мембран и достигают нескольких десятков мкм в диаметре. Причем в случае контакта мембран с кислым раствором (pH 2.5) количество таких каверн увеличивается в сравнении с щелочным раствором (pH 9.0). Внешний вид этих каверн не отличается от наблюдавшихся на поверхности мембран AMX и AMX-sb [40], которые выпускались Astom перед переходом на производство ASE. Этот факт, а также результаты ИК-спектроскопии [30] позволяют предположить, что предшествующие (AMX) и новые (ASE) мембраны содержат одни и те же ионообменные материалы. Именно они подвергаются электрохимической деструкции при эксплуатации мембран в интенсивных токовых режимах. Другими словами, смена инертного наполнителя и армирующего материала похоже не привела к заметному снижению электрохимической деградации поверхности ASE по сравнению с AMX при ЭД переработке тартрат-содержащих растворов.

Поверхность «свежих» гетерогенных мембран МА-41П состоит из инертного связующего (полиэтилен низкого давления) и выходов гранул анионообменной смолы (рис. 4г) и является более шероховатой в сравнении с поверхностью «свежей» мембраны ASE. Кое-где наблюдаются выходы нитей армирующей ткани на поверхность МА-41П. Использование мембраны в ЭД переработке тартрат-содержащих растворов

не приводит к появлению каких-либо каверн, по крайней мере, при увеличениях, доступных для оптической микроскопии (рис. 4д, е). Вместе с тем линейные размеры выходов гранул смолы на поверхность растут. Особенно заметный рост этих линейных размеров и увеличение доли проводящей поверхности на 27 % в сравнении со «свежей» мембраной наблюдается после ЭД в растворах $\text{Na}_x\text{H}_{(2-x)}\text{T}$ с pH 9.0. По-видимому, причина изменения линейных размеров гранул смолы (и мембран МА-41П) аналогична той, которая была выявлена нами при изучении мембран МА-41, которые длительное время находились в тартрат-содержащих растворах [41]. Это растяжение ионообменной матрицы при внедрении в ее поры сильно гидратированных [25] анионов. При замене раствора $\text{Na}_x\text{H}_{(2-x)}\text{T}$ с pH 2.5 на раствор с pH 9.0 электрический заряд анионов винной кислоты увеличивается. Это увеличение должно способствовать усилению их гидратации и, соответственно, росту линейных размеров гранул смолы.

Заметим, что ЭД эксплуатация ASE в растворе $\text{Na}_x\text{H}_{(2-x)}\text{T}$ с pH 2.5 не приводит к каким-либо заметным изменениям краевого угла смачивания, θ , их поверхности в сравнении со «свежей» мембраной (табл. 3). В случае раствора с pH 9.0 рост краевого угла смачивания поверхности ASE после ЭД существенно превышает ошибку измерений. Поверхности мембраны МА-41П становятся более гидрофобными после ЭД как кислого, так и щелочного раствора. Наблюдаемые изменения гидрофильно/гидрофобного баланса, вероятнее всего, вызваны потерей электрического заряда частью фиксированных групп, находящихся на поверхностях исследуемых мембран. Можно предположить, что в процессе эксплуатации в интенсивных токовых режимах часть четвертичных аминов превращается в слабоосновные аминогруппы. Это явление описано во многих исследованиях, например, в статье [42]. В щелочных растворах эти группы депротонируются и теряют электрический заряд [43]. В кислых растворах они образуют «связанные частицы» с анионами НТ⁻, которые имеют нулевой электрический заряд [30]. В случае мембраны ASE после

ЭД в кислом тартрат-содержащем растворе на гидрофильно/гидрофобный баланс поверхности, по-видимому действуют два разнонаправленных фактора. С одной стороны, снижение электрического заряда поверхности должно способствовать росту измеряемого угла смачивания. С другой стороны, увеличение параметров шероховатости этой поверхности должно приводить к уменьшению этого угла [43], если значение θ самого материала не превышает 90° .

3.2. Вольтамперные характеристики мембран ASE и МА-41П обессоливаемых растворов

Раствор $\text{Na}_x\text{H}_{(2-x)}\text{T}$ с pH 9.0

Рис. 5 демонстрирует вольтамперные характеристики мембран ASE и МА-41П, полученные в 20 мМ растворе $\text{Na}_x\text{H}_{(2-x)}\text{T}$ с pH 9.0, а также разницу pH на входе и выходе канала обессоливания лабораторного электродиализатора, измеренную параллельно с получением ВАХ мембран. Эти данные получены с использованием

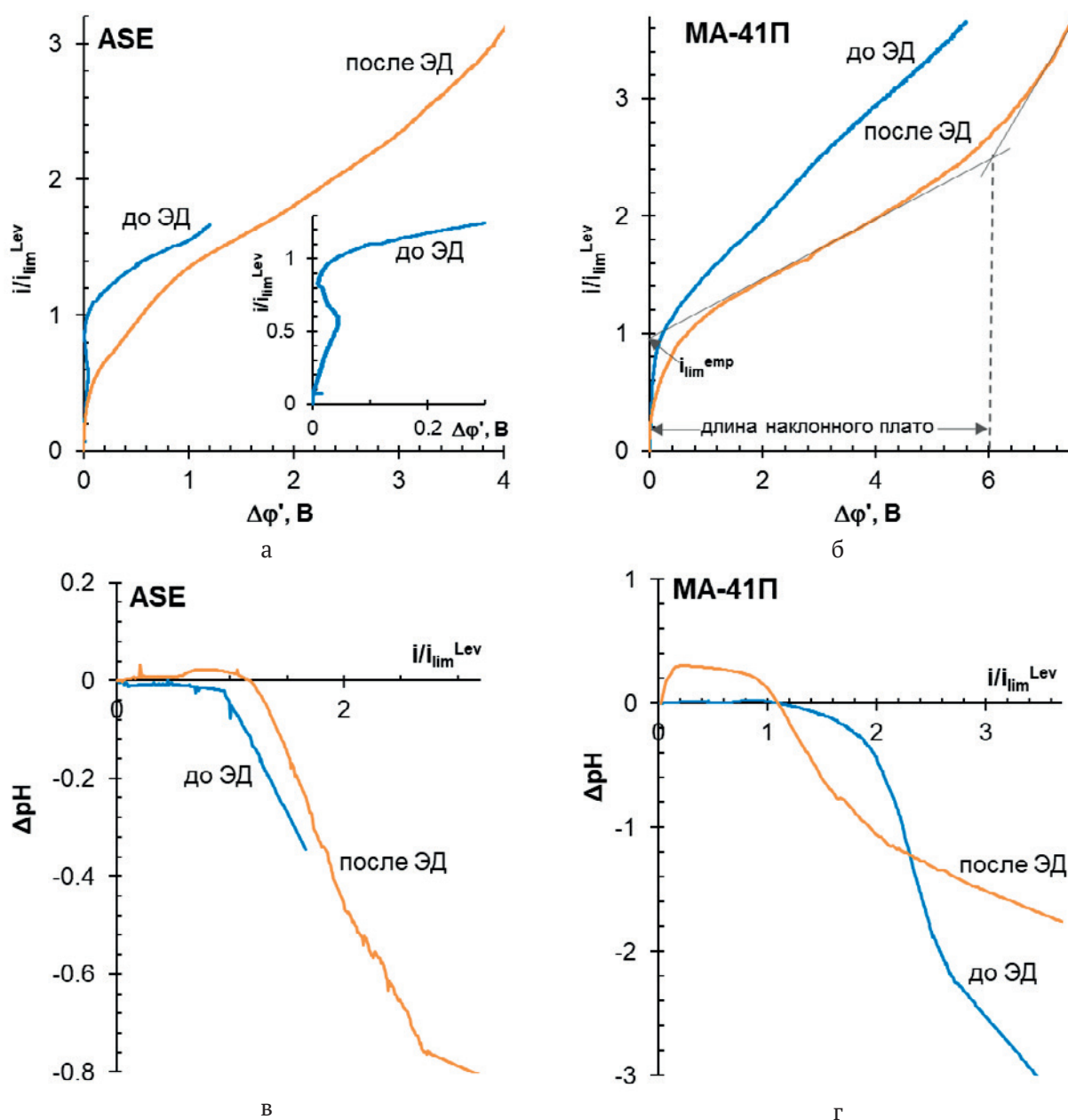


Рис. 5. Вольтамперные характеристики мембран ASE (а) и МА-41П (б), полученные в 20 мМ растворе $\text{Na}_x\text{H}_{(2-x)}\text{T}$ с pH 9.0, а также разницу pH на входе и выходе канала обессоливания лабораторного электродиализатора, измеренная параллельно с получением ВАХ мембран ASE (в) и МА-41П (г). Пояснения – в тексте

«свежих» мембран (обозначены «до ЭД»), а также мембран, использованных при электродиализной переработке тех же растворов (обозначены «после ЭД»). В табл. 4 суммированы результаты графической обработки ВАХ. Процедура определения эмпирического предельного тока, $i_{\text{lim}}^{\text{emp}}$, и «длины» наклонного плато ВАХ показана на рис. 5б.

Заметим, что при pH 9.0 раствор $\text{Na}_x\text{H}_{(2-x)}\text{T}$ содержит лишь следовые количества анионов HT^- и практически 100 % анионов T^{2-} (рис. 2, табл. 1). Благодаря доннановскому исключению протонов, образовавшихся в результате автопротолиза воды, внутренний раствор АОМ имеет еще более высокий pH, чем внешний раствор. В этих условиях и в обедненном растворе, и в мембране анионы T^{2-} не претерпевают каких-либо изменений. Поэтому механизмы их переноса (рис. 6а), а также развития концентрационной поляризации не отличаются от известных для сильных электролитов.

Увеличение задаваемой плотности тока вызывает постепенное снижение концентрации

электролита (Na_2T) в обедненном растворе у поверхности мембраны. Это снижение вызвано диффузионными ограничениями доставки электролита из глубины раствора к границе с АОМ. Предельное состояние достигается, когда концентрация Na_2T в растворе у межфазной границы становится бесконечно малой в сравнении с глубиной раствора в камере обессоливания. Такому состоянию соответствует значение $i_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$, найденное в рамках конвективно-диффузионной модели по уравнению (4). В случае «свежей» мембраны ASE значение $i_{\text{lim}}^{\text{emp}}$ превышает $i_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$ на 18 % (рис. 5а, табл. 4), а на начальном участке ВАХ наблюдается характерное снижение проводимости (вкладка на рис. 5а). Эти данные указывают на наличие у поверхности ASE электроконвекции Духина–Мищук, которая развивается в беспороговом режиме [44, 45]. Небольшие электроконвективные (ЭК) вихри доставляют к поверхности более концентрированный раствор, отодвигая наступление предельного состояния ($i_{\text{lim}}^{\text{emp}}$) в область более высоких плотно-

Таблица 4. Значения эмпирических предельных токов и длин участка «наклонного плато», найденных графической обработкой ВАХ

Значение pH раствора $\text{Na}_x\text{H}_{(2-x)}\text{T}$	Параметр	ASE		МА-41П	
		До ЭД	После ЭД	До ЭД	После ЭД
9.0	$i_{\text{lim}}^{\text{emp}}/i_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$	1.18	0.98	1.08	0.95
	«длина» плато, В	1.09	3.30	2.09	6.01
2.5	$i_{\text{lim}}^{\text{emp}}/i_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$	3.55	4.13	4.95	3.56
	«длина» плато, В	0.56	1.24	2.14	2.63

* Погрешность определения $i_{\text{lim}}^{\text{emp}}$ составляет $\pm 3\%$

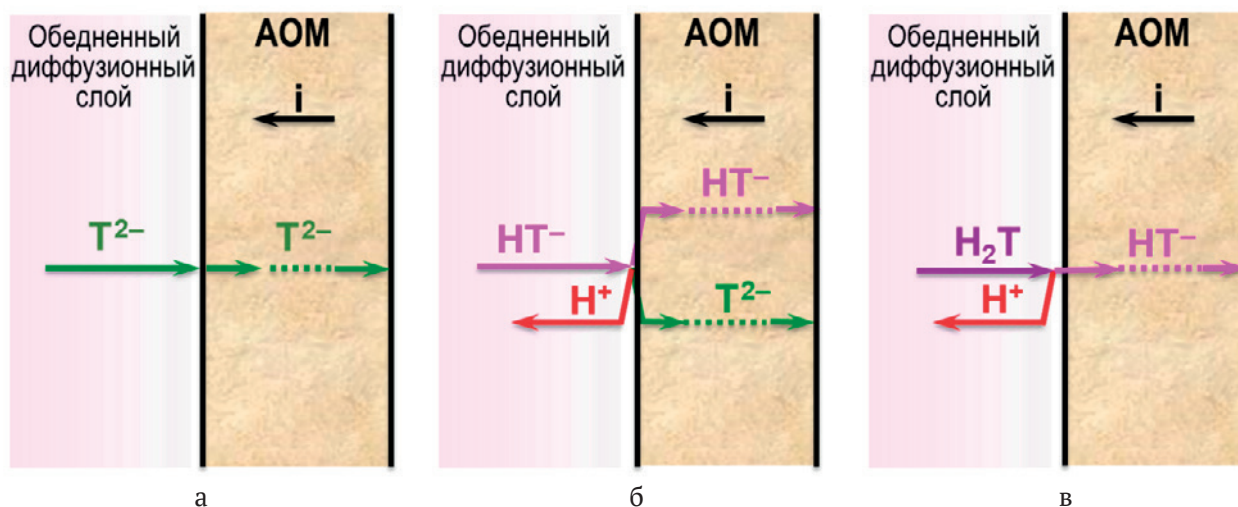


Рис. 6. Схематичное представление механизмов переноса анионов T^{2-} (а), HT^- (б) и H_2T (в) в анионообменной мембране и прилегающем к ней обедненном растворе в наложенном электрическом поле

стей тока. При более высоких плотностях задаваемого тока дефицит носителей электрического заряда в примембранном обедненном растворе вызывает существенный рост скачка потенциала (участок наклонного плато ВАХ). Известно, что наклон плато ВАХ может быть обусловлен развитием каталитической диссоциации воды с участием фиксированных групп мембраны (КДВ) и электроконвекции Рубинштейна–Зальцмана [46, 47]. Оба они развиваются в пороговом режиме. По оценкам, сделанным в [38] для питающих растворов с концентрацией электролита 20 мМ, критический на начало КДВ скачок приведенного скачка потенциала равен около 0.3 В.

Действительно, после достижения этого значения наблюдается подкисление обессоливаемого раствора (рис. 5в), которое нарастает с увеличением задаваемого тока. Несмотря на постоянное поступление в примембранный раствор протонов, которые являются продуктами КДВ, после достижения порогового значения $\Delta\phi'$, равного «длине» наклонного плато, прирост скачка потенциала с увеличением задаваемой плотности тока существенно сокращается. Этому сверхпредельному участку ВАХ соответствует формирование крупных кластеров ЭК вихрей по механизму Рубинштейна–Зальцмана [47, 48].

В случае мембраны МА-41П (рис. 5б) имеет место аналогичный сценарий развития концентрационной поляризации. Его особенности по сравнению с мембраной ASE вызваны как электрической, так и геометрической неоднородностью поверхности МА-41П. В предшествующих исследованиях [31] нами показано, что параметры гетерогенности этой мембраны являются оптимальными для развития обоих типов электроконвекции. Поэтому, имея лишь 25 % проводящей поверхности, МА-41 демонстрирует $i_{\text{lim}}^{\text{emp}}$, который равен $i_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$ в пределах ошибки измерений. Как и в случае ASE, каталитическая диссоциация воды начинается при достижении критических значений приведенного скачка потенциала (рис. 5г). Однако интенсивная доставка электролита кластерами ЭК вихрей к поверхности МА-41П отодвигает интенсивное подкисление обессоливаемого раствора в область более высоких значений $i/i_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$. При прочих равных условиях локальные значения плотностей тока в области выходов анионообменной смолы на поверхность МА-41П оказываются выше, чем в случае ASE. Поэтому обессоленный раствор подкисляется сильнее, а регистрируемые приведенные скачки потенциала имеют более

высокие значения для гетерогенной мембраны в сравнении с гомогенной [31].

После осуществления ЭД переработки раствора $\text{Na}_x\text{H}_{(2-x)}\text{T}$ с pH 9.0 значение эмпирического предельного тока снизилось на 17 %, в то время как «длина» наклонного плато выросла в 3.0 раза для мембраны ASE по сравнению со «свежим» образцом. Для мембраны МА-41П эти параметры составили 12 % и 3.0 раза соответственно (рис. 5а, б, табл. 4). Разница pH на входе и выходе канала обессоливания уменьшилась для обеих исследованных мембран (рис. 5г, д). Причины этих изменений уже обсуждались в разделе 3.1. С одной стороны, специфические взаимодействия тартратов со слабоосновными фиксированными группами на поверхности мембран ослабили влияние этих каталитически активных групп (первичные и вторичные амины) на генерацию ионов H^+ , OH^- . С другой стороны, эти взаимодействия, по-видимому, привели к уменьшению электрического заряда поверхности. Результатом его уменьшения стало ослабление электроконвекции, развивающейся по механизму Духина–Мишук. Наиболее наглядно ослабление этого вида ЭК проявляется на ВАХ мембраны ASE, применявшейся в ЭД. Напомним, что в случае «свежей» мембраны ВАХ содержит участок снижения значения приведенного скачка потенциала по сравнению с достигнутым при $i \approx 0.5i_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$ (рис. 5а). На ВАХ той же мембраны после ЭД наблюдается лишь замедление роста $\Delta\phi'$ при $0.6i_{\text{lim}}^{\text{Lev}} < i < 1.1i_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$.

По-видимому, изменение заряда поверхности негативно влияет и на плотность пространственного заряда, от величины которой зависит степень развития электроконвекции Рубинштейна–Зальцмана. В результате пороговые скачки потенциала, при которых отдельные ЭК вихри сливаются в крупные кластеры, отодвигаются в область более высоких значений $\Delta\phi'$. Причем для обеих мембран «удлинение» наклонного плато, являющееся индикатором этого явления, имеет место несмотря на то, что гидрофобность поверхностей ASE и МА-41П после ЭД растет. Другими словами, облегчение проскальзывания ЭК вихрей вдоль поверхности мембран оказывает меньшее влияние на степень развитие электроконвекции, чем изменение структуры двойного электрического слоя и области пространственного заряда, которое вызвано специфическими взаимодействиями тартратов с фиксированными группами на поверхности мембран.

Раствор $\text{Na}_x\text{H}_{(2-x)}\text{T}$ с pH 2.5

Вольтамперные характеристики мембран ASE и МА-41П, полученные в 20 мМ растворе $\text{Na}_x\text{H}_{(2-x)}\text{T}$ с pH 2.5 показаны на рис. 7. Результаты их графической обработки суммированы в табл. 4. Изменения pH обессоливаемых растворов, вызванные явлениями, развивающимися на границе АОМ/обедненный раствор, оказываются незначительными на фоне достаточно высокой концентрации протонов в ядре потока. Их не удается зафиксировать на зависимостях $\Delta\text{pH} - i$. Поэтому эти зависимости исключены из обсуждения.

Напомним, что питающий раствор $\text{Na}_x\text{H}_{(2-x)}\text{T}$ с pH 2.5 содержит только 26.5 % тартрат-анионов. Причем, в подавляющем большинстве – это анионы HT^- . Остальные тартраты находятся в молекулах винной кислоты, которые не должны участвовать в переносе электрического заряда. Тот факт, что для «свежих» мембран значения $i_{\text{lim}}^{\text{emp}}$ превышают значения $i_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$ в 3.55 (ASE) и 4.95 (МА-41П) раз позволяет говорить о механизмах массопереноса, которые вызваны участием различных форм винной кислоты в реакциях протонирования-депротонирования. Действительно, влияние этих реакций на перенос анионов HT^- изучено и экспериментальными методами, и с использованием математического моделирования. Эти результаты обобщены в статье [38], а механизм переноса HT^- , который

получил название «диссоциация кислоты» (ДК), схематично представлен на рис. 6б. Анионы HT^- участвуют в реакциях протонирования-депротонирования в соответствии с уравнениями (1) и (2), представленными во Введении. Эти реакции протекают и в растворе, и в АОМ. Вместе с тем, в АОМ имеет место доннановское исключение коионов [48]. Поэтому протоны, являющиеся одним из продуктов реакций (1), (3), исключаются из мембраны, а АОМ обогащается двухзарядными анионами T^{2-} . Удвоение электрического заряда противоионов в мембране и постоянное поступление протонов в примембранный обедненный раствор приводят к увеличению плотности тока без существенного приращения скачка потенциала. Значение $\Delta\phi'$ начинает расти только при насыщении АОМ анионами T^{2-} . В этом случае скорость поступления протонов в обедненный раствор перестает увеличиваться с увеличением задаваемой плотности тока. Поэтому поступающие протоны не могут скомпенсировать рост сопротивления примембранного раствора, который вызван диффузионными ограничениями доставки противоионов (HT^-) из глубины обессоливаемого раствора к поверхности мембраны. Теоретические оценки показывают, что при максимально возможной концентрации однозарядных анионов в питающем растворе, которой соответствует pH 3.6 (рис. 1), можно ожидать увеличения $i_{\text{lim}}^{\text{emp}}$ в 2.2 раза по сравнению с предельным током $i_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$. Более высокие значения

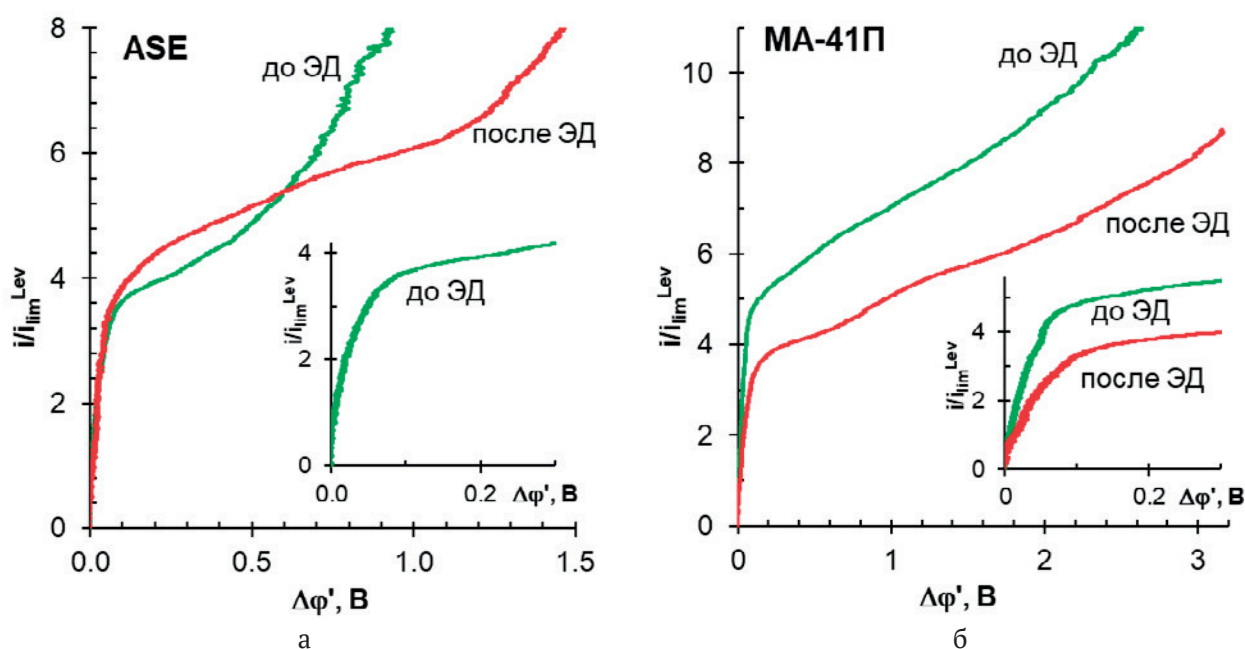


Рис. 7. Вольтамперные характеристики мембран ASE (а) и МА-41П (б), полученные в 20 мМ растворе $\text{Na}_x\text{H}_{(2-x)}\text{T}$ с pH 2.5. Пояснения в тексте

регистрируемых эмпирических предельных токов (рис. 7, табл. 4) свидетельствуют о том, что через анионообменные мембраны переносятся не только анионы, которые изначально содержит питающий раствор. Источником дополнительных анионов HT^- , по-видимому, являются молекулы винной кислоты, находящиеся в примембранном обедненном растворе. По аналогии с результатами математического моделирования [49] и экспериментального исследования [50] переноса слабой уксусной кислоты в мембранных системах можно предложить следующую схему (рис. 6в). Диссоциация H_2T у поверхности АОМ стимулируется постоянным отводом образующихся протонов и анионов HT^- из зоны реакции под действием внешнего электрического поля. В соответствии с результатами математического моделирования [50] можно ожидать, что степень диссоциации H_2T будет тем выше, чем ближе молекулы винной кислоты будут находиться к поверхности АОМ и чем выше будут значения задаваемой плотности тока. Схожую гипотезу высказали Martí-Calatayud и соавторы [51]. Они предприняли ЭД разделение лимонной кислоты и нитрат-анионов и обнаружили усиление переноса цитратов через АОМ по мере снижения в обессоливаемом растворе нитратов. По-видимому, из питающего обедненного раствора в АОМ вначале переносятся анионы HT^- . По мере истощения носителей заряда в примембранном растворе у поверхности АОМ нарастает необратимая диссоциация кислоты. Наблюдаемые нами значения $i_{\text{lim}}^{\text{emp}}$ могут определяться, по крайней мере, двумя факторами: значениями кинетических констант реакций протонирования-депротонирования винной кислоты и скоростью доставки молекул H_2T из глубины раствора к границе АОМ/обедненный раствор. Кинетические константы зависят от значений равновесных констант диссоциации кислоты по первой и второй ступени и от скорости отвода продуктов из зоны реакции. Скорость доставки молекул H_2T к границе АОМ будет зависеть от скорости прокачки раствора в камеру обессоливания (толщины обедненного диффузионного слоя), а также от степени реализации электроконвекции по механизму Духина-Мищук. Характеристики поверхности МА-41П являются более благоприятными для развития этого вида ЭК [31] по сравнению с ASE. Тот факт, что в случае МА-41П, регистрируемые значения $i_{\text{lim}}^{\text{emp}}$ в случае «свежей» мембраны оказываются выше, чем в случае ASE, позволяет предположить, что в условиях проведения экс-

перимента электроконвективная доставка кислоты к поверхности АОМ имеет решающее значение. К сожалению, в кислых растворах влияние ЭК Духина-Мищук на форму ВАХ маскируется поступлением в обедненный раствор протонов, которые генерируются по механизму ДК (вкладки на рис. 7). Поэтому в дальнейшем эту гипотезу планируется проверить, осуществив математическое моделирование.

Заметим, что «длина» наклонного плато на ВАХ, полученных в растворе с pH 2.5 на «свежих» мембранах ASE и МА-41П, уменьшается почти в 2 раза по сравнению с раствором, имеющим pH 9.0. Интенсивные осцилляции скачка потенциала на сверхпредельном участке ВАХ указывают на формирование кластеров ЭК вихрей по механизму Рубинштейна-Зальцмана. Причины интенсификации этого вида электроконвекции в кислых растворах пока не вполне понятны.

Длительная эксплуатация мембран при электродиализной переработке раствора $\text{Na}_x\text{H}_{(2-x)}\text{T}$ с pH 2.5 по-разному сказывается на ВАХ исследованных мембран. В случае мембраны ASE эмпирический предельный ток увеличивается на 16 %, а «длина» наклонного плато растет в 2.2 раза по сравнению со «свежим» образцом. Поведение мембраны МА-41П после ЭД является иным. Эмпирический предельный ток снижается на 28 %, а «длина» наклонного плато увеличивается только на 20 %.

Увеличению $i_{\text{lim}}^{\text{emp}}$ в случае ASE могла способствовать ЭК Духина-Мищук. Ее усиление, скорее всего, вызвано появлением многочисленных каверн на поверхности этой мембраны после ЭД. Аналогичный эффект наблюдался нами в случае длительной эксплуатации мембран АМХ и АМХ-sb [41], которые недавно были сняты с производства и заменены фирмой Astom на ASE [52]. Известно [46], что чрезмерное развитие ЭК по механизму Духина-Мищук может отодвинуть формирование кластеров ЭК вихрей по механизму Рубинштейна-Зальцмана в область более высоких потенциалов. Именно это, по-видимому, произошло в случае мембраны ASE. Заметная гидрофобизация поверхности МА-41П (табл. 4) является индикатором частичной потери электрического заряда ее фиксированными группами. По-видимому, изменение структуры двойного электрического слоя вызвало ослабление ЭК Духина-Мищук и уменьшило количество молекул винной кислоты, доставляемых к проводящей поверхности этой мембраны.

4. Заключение

Вольтамперометрия, совмещенная с оптической визуализацией и измерением краевых углов смачивания поверхности набухших мембран, является весьма информативным методом изучения механизмов массопереноса различных форм винной кислоты.

В том случае, если питающий раствор $\text{Na}_x\text{H}_{(2-x)}\text{T}$ (Т – это кислотный остаток винной кислоты) преимущественно содержит двухзарядные анионы T^{2-} , механизмы переноса этих ионов через анионообменные мембраны (АОМ) не отличаются от хорошо известных механизмов переноса сильных электролитов. Наличие геометрической неоднородности и высокий электрический заряд поверхности гомогенной мембраны (ASE, Astom, Япония) или оптимальные параметры электрической неоднородности гетерогенной мембраны (МА-41П, ООО Щекиноазот) стимулируют электроконвекцию и сверхпределный массоперенос.

Если питающий раствор $\text{Na}_x\text{H}_{(2-x)}\text{T}$ содержит 26.5 % анионов и 73.5 % молекул кислоты, механизмы переноса тартратов в мембранных системах становятся более сложными. Независимо от свойств поверхностей АОМ эмпирические предельные токи, $i_{\text{lim}}^{\text{emp}}$, которые определяют графической обработкой вольтамперных характеристик, оказываются в несколько раз выше тех, которые могут быть обусловлены переносом тартрат-анионов, находящихся в питающем растворе. Причиной наблюдаемого роста $i_{\text{lim}}^{\text{emp}}$ может быть необратимая диссоциация винной кислоты в обедненном растворе у поверхности АОМ. Она обусловлена непрерывным отводом протонов и анионов HT^- из зоны реакции в наложенном электрическом поле.

Длительное участие в электродиализной переработке растворов $\text{Na}_x\text{H}_{(2-x)}\text{T}$ с pH 2.5 или 9.0 влияет на гидрофильно/гидрофобный баланс и морфологию поверхностей ASE и МА-41П, а также степень развития электроконвекции в прилегающем к ним обедненном растворе. Зависимость регистрируемых в кислых растворах значений $i_{\text{lim}}^{\text{emp}}$ от условий, влияющих на развитие электроконвекции, позволяет предположить, что необратимая диссоциация винной кислоты лимитируется ее доставкой к поверхности анионообменной мембраны.

Заявленный вклад авторов

Юрченко О. А. – идея, написание текста, итоговые выводы. Солонченко К. В. – подбор и сис-

тематизация материала, проведение исследования научное редактирование текста. Письменная Н. Д. – написание текста, концепция обзора, итоговые выводы.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Andrés L. J., Riera F. A., Alvarez R. Recovery and concentration by electrodialysis of tartaric acid from fruit juice industries waste waters. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 1997;70(3): 247–252. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1097-4660\(199711\)70:3<247::aid-jctb763>3.0.co;2-8](https://doi.org/10.1002/(sici)1097-4660(199711)70:3<247::aid-jctb763>3.0.co;2-8)
2. Ioannidou S. M., Filippi K., Kookos I. K., Koutinas A., Ladakis D. Techno-economic evaluation and life cycle assessment of a biorefinery using winery waste streams for the production of succinic acid and value-added co-products. *Bioresource Technology*. 2022;348: 126295. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126295>
3. Ncube A., Fiorentino G., Colella M., Ulgiati S. Upgrading wineries to biorefineries within a Circular Economy perspective: An Italian case study. *Science of the Total Environment*. 2021;775: 145809. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145809>
4. Liu G., Wu D., Chen G., Halim R., Liu J., Deng H. Comparative study on tartaric acid production by two-chamber and three-chamber electro-electrodialysis. *Separation and Purification Technology*. 2021;263: 118403. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118403>
5. El Rayess Y., Castro-Muñoz R., Cassano A. Current advances in membrane processing of wines: A comprehensive review. *Trends in Food Science and Technology*. 2024;147: 104453. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2024.104453>
6. Cabrita M. J., Garcia R., Catarino S. *Recent developments in wine tartaric stabilization*. Recent Advances in Wine Stabilization and Conservation Technologies. New York: Nova Publishers; 2016. Режим доступа: <http://hdl.handle.net/10174/19263>
7. Thoukis G. *Chemistry of wine stabilization: a review*. Washington: Chemistry of Wine Making, American Chemical Society; 1974. Режим доступа: <http://jklis.prv.pl/1.pdf>
8. Audinos R., Roson J. P., Jouret C. Application de l'électrodialyse à l'élimination de certains composants du jus de raisin et du vin essais de laboratoire. *OENO One Vin*. 1979;13: 229–239. <https://doi.org/10.20870/oeno-one.1979.13.3.1402>
9. Paronetto L., Braido A. *Some tests on tartrate stabilization of musts and wines by electrodialysis*. Vignevin. 1977;4: 9–15. Режим доступа: <https://agris.fao.org/search/en/providers/123819/records/64735a0753aa8c896307d146>
10. Wucherpfennig K. Stabilization of grape juice and wine against tartar by means of electrodialysis. In: *Proceedings of the International Symposium on Separation Processes "Membr. Ion-Exch. Freeze-Cone. Food Ind."* A.P.R.I.A., Paris; 1975. 5–9.

11. Escudier J. L. Stabilisation tartrique des vins par membranes: resultats et developpements technologiques. In: *Proceedings of 11 eme Colloque Viticole et Oenologique Montpellier, France*; 1997.
12. Moutounet M., Escudier J.-L., Saint-Pierre B. In: *Les Acquisitions Récents dans les Traitements Physiques du Vin* (ed. B. Donèche). Paris: Tec. et Doc., Lavoisier. 1994. Режим доступа: https://www.researchgate.net/profile/Jean-Louis-Escudier-2/publication/304496184_Determination_du_degre_d'instabilite_tartrique_DIT_principes_et_applications/links/6570e65ad21eb37cd4fa251d/Determination-du-degre-d'instabilite-tartrique-DIT-principes-et-applications?_cf_chl_tk=5z9Ff3qrXe_gnwCwDxEsImpb5Zas.oJ1GrbxdZc92I8-1733311140-1.0.1.1-XOzdBDi8lnhM_m0ht2lVWq1SshEy93VpyvVInJYRXZ2c
13. Wollan D. Membrane and other techniques for the management of wine composition. *Managing Wine Quality*. 2021; 183–212. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-102065-4.00032-8>
14. Gonçalves F., Fernandes C., Cameira dos Santos P., De Pinho M. N. Wine tartaric stabilization by electrodialysis and its assessment by the saturation temperature. *Journal of Food Engineering*. 2003;59(2-3): 229–235. [https://doi.org/10.1016/s0260-8774\(02\)00462-4](https://doi.org/10.1016/s0260-8774(02)00462-4)
15. El Rayess Y., Achcouthy S., Ghanem C., Rizk Z., Nehme N. Clarification and stabilization of wines using membrane processes. In: Recent advances in wine stabilization and conservation technologies. NY, USA, Hauppauge: Nova Science Publishers; 2016: 111–135.
16. Vecino X., Reig M., Gibert O., Valderrama C., Cortina J. L. Integration of monopolar and bipolar electrodialysis processes for tartaric acid recovery from residues of the winery industry. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. 2020;8(35): 13387–13399. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c04166>
17. Soares P. A. M. H., Gerales V., Fernandes C., Dos Santos P. C., De Pinho M. N. Wine tartaric stabilization by electrodialysis: prediction of required deionization degree. *American Journal of Enology and Viticulture*. 2020;60(2): 183–188. <https://doi.org/10.5344/ajev.2009.60.2.183>
18. Ribéreau-Gayon P., Glories Y., Maujean A., Dubourdieu D. *Handbook of enology: the chemistry of wine, stabilization and treatments*. 2nd ed. Volume 2: Dunod, Paris. 2006.
19. Gómez Benítez J., Palacios Macías V. M., Szekely Gorostiaga P., Veas López R., Pérez Rodríguez L. Comparison of electrodialysis and cold treatment on an industrial scale for tartrate stabilization of sherry wines. *Journal of Food Engineering*. 2003;58(4): 373–378. [https://doi.org/10.1016/s0260-8774\(02\)00421-1](https://doi.org/10.1016/s0260-8774(02)00421-1)
20. Fidaleo M., Ventriglia G. Application of design of experiments to the analysis of fruit juice deacidification using electrodialysis with monopolar membranes. *Foods*. 2022;11(12): 1770. <https://doi.org/10.3390/foods11121770>
21. Liu G., Wu D., Chen G., Halim R., Liu J., Deng H. Comparative study on tartaric acid production by two-chamber and three-chamber electro-electrodialysis. *Separation and Purification Technology*. 2021;263: 118403. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118403>
22. Zhang Y., Pinoy L., Meesschaert B., Van der Bruggen B. Separation of small organic ions from salts by ion-exchange membrane in electrodialysis. *AIChE Journal*. 2011;57(8): 2070–2078. <https://doi.org/10.1002/aic.12433>
23. Chandra A., Chattopadhyay S. Chain length and acidity of carboxylic acids influencing adsorption/desorption mechanism and kinetics over anion exchange membrane. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2020;589: 124395. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.124395>
24. Koga Y., Kondo T., Miyazaki Y., Inaba A. The effects of sulphate and tartrate ions on the molecular organization of water: towards understanding the Hofmeister series (VI). *Journal of Solution Chemistry*. 2012;41: 1388–1400. <https://doi.org/10.1007/s10953-012-9880-x>
25. Chandra A., Bhuvanesh E., Chattopadhyay S. A critical analysis on ion transport of organic acid mixture through an anion-exchange membrane during electrodialysis. *Chemical Engineering Research and Design*. 2022;178: 13–24. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2021.11.035>
26. Laucirica G., Pérez-Mitta G., Toimil-Molares M. E., Trautmann C., Marmisollé W. A., Azzaroni O. Amine-phosphate specific interactions within nanochannels: binding behavior and nanoconfinement effects. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2019;123(47): 28997–29007. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b07977>
27. Lide D. R. *CRC handbook of chemistry and physics* (Vol. 85). CRC Press; 2004.
28. Sugimoto Y., Ujike R., Higa M., Kakihana Y., Higa M. Power generation performance of reverse electrodialysis (RED) using various ion exchange membranes and power output prediction for a large RED stack. *Membranes*. 2022;12: 1141. <https://doi.org/10.3390/membranes12111141>
29. Pismenskaya N., Rybalkina O., Solonchenko K., Pasechnaya E., ... Nikonenko V. How chemical nature of fixed groups of anion-exchange membranes affects the performance of electrodialysis of phosphate-containing solutions? *Polymers*. 2023;15(10): 2288. <https://doi.org/10.3390/polym15102288>
30. Pismenskaya N.D., Pokhidnia E.V., Pourcelly G., Nikonenko V.V. Can the electrochemical performance of heterogeneous ion-exchange membranes be better than that of homogeneous membranes? *Journal of Membrane Science*. 2018;566: 54–68. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.08.055>
31. Монополярные мембраны. Режим доступа: <http://azotom.ru/monopolyarnye-membrany/>
32. Chen G. Q., Wei K., Hassanvand A., Freeman B. D., Kentish S. E. Single and binary ion sorption equilibria of monovalent and divalent ions in commercial ion exchange membranes. *Water Research*. 2020;175: 115681. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115681>
33. Kozaderova O. A., Kim K. B., Gadzhiev C. S., Niftaliev S. I. Electrochemical characteristics of thin heterogeneous ion exchange membranes. *Journal of Membrane Science*. 2020;604: 118081. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118081>
34. Васильева В. И., Мещерякова Е. Е., Фалина И. В., Кононенко Н. А., Бровкина М. А., Акберова Э. М. Влияние состава гетерогенных ионообменных мембран на их структуру и электротранспортные свойства. *Мембраны и мембранные технологии*. 2023;13(3): 163–171. <https://doi.org/10.31857/S2218117223030082>

35. Berezina N. P., Timofeev S. V., Kononenko N. A. Effect of conditioning techniques of perfluorinated sulphocationic membranes on their hydrophilic and electrotransport properties. *Journal of Membrane Science*. 2002;209(2): 509–518. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(02\)00368-X](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(02)00368-X)
36. Ponomar M., Krasnyuk E., Butylskii D., ... Pismenskaya N. Sessile drop method: critical analysis and optimization for measuring the contact angle of an ion-exchange membrane surface. *Membranes*. 2022;12: 765. <https://doi.org/10.3390/membranes12080765>
37. Rybalkina O. A., Sharafan M. V., Nikonenko V. V., Pismenskaya N. D. Two mechanisms of H⁺/OH⁻ ion generation in anion-exchange membrane systems with polybasic acid salt solutions. *Journal of Membrane Science*. 2022;651: 120449. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2022.120449>
38. Maletzki F., Rösler H. W., Staude E. Ion transfer across electrodialysis membranes in the overlimiting current range: stationary voltage current characteristics and current noise power spectra under different conditions of free convection. *Journal of Membrane Science*. 1992;71(1-2): 105–116. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(92\)85010-G](https://doi.org/10.1016/0376-7388(92)85010-G)
39. Lévêque M. A. *The laws of heat transmission by convection*. Les Annales des Mines: Memoires. 1928;12(13). 201–299.
40. Рыбалкина О. А., Цыгурина К. А., Сарапулова В. В., Мареев С. А., Никоненко В. В., Письменская Н. Д. Эволюция вольтамперных характеристик и морфологии поверхности гомогенных анионообменных мембран в процессе электродиализного обессоливания растворов солей щелочных металлов. *Мембраны и мембранные технологии*. 2019;9(2): 131–145. <https://doi.org/10.1134/S2218117219020093>
41. Pismenskaya N., Sarapulova V., Nevakshenova E., Kononenko N., Fomenko M., Nikonenko V. Concentration dependencies of diffusion permeability of anion-exchange membranes in sodium hydrogen carbonate, monosodium phosphate, and potassium hydrogen tartrate solutions. *Membranes*. 2019;9(12): 170. <https://doi.org/10.3390/membranes9120170>
42. Заболоцкий В. И., Чермит Р. Х., Шарафан М. В. Механизм массопереноса и химическая стабильность сильноосновных анионообменных мембран при сверхпредельных токовых режимах. *Электрохимия*. 2014;50(1): 45. <https://doi.org/10.7868/S0424857014010113>
43. Quéré D. Rough ideas on wetting. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. 2002;313(1-2): 32–46. [https://doi.org/10.1016/S0378-4371\(02\)01033-6](https://doi.org/10.1016/S0378-4371(02)01033-6)
44. Dukhin S. S. Electrokinetic phenomena of the second kind and their applications. *Advances in Colloid and Interface Science*. 1991;35: 173–196. [https://doi.org/10.1016/0001-8686\(91\)80022-C](https://doi.org/10.1016/0001-8686(91)80022-C)
45. Mishchuk N. A. Concentration polarization of interface and non-linear electrokinetic phenomena. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2010;160(1-2): 16–39. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2010.07.001>
46. Rubinstein I., Zaltzman B. Electro-osmotically induced convection at a permselective membrane. *Physical Review E*. 2000;62(2): 2238. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.62.22381>
47. Zaltzman B., Rubinstein I. Electro-osmotic slip and electroconvective instability. *Journal of Fluid Mechanics*. 2007;579: 173–226. <https://doi.org/10.1017/S0022112007004880>
48. Helfferich F. G. *Ion exchange*. Courier Corporation; 1995.
49. Заболоцкий В. И., Лебедев К. А., Шельдешов Н. В. Перенос ионов через мембрану в условиях предшествующей медленной гомогенной химической реакции в диффузионном слое. *Электрохимия*. 2017;53(9): 1083–1097. <https://doi.org/10.7868/S0424857017090079>
50. Sharafan M. V., Gorobchenko A. D., Nikonenko V. V. Effect of acetic acid dissociation reaction on the limiting current density in a system with a rotating membrane disk. *Membranes and Membrane Technologies*, 2024;6(4): 290–297. In press.
51. Martí-Calatayud M. C., Ruiz-García M., Pérez-Herranz V. On the selective transport of mixtures of organic and inorganic anions through anion-exchange membranes: A case study about the separation of nitrates and citric acid by electrodialysis. *Separation and Purification Technology*. 2025;354: 128951. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.128951>
52. Anion exchange membranes. Режим доступа: <https://www.astom-corp.jp/en/product/10.html>

Информация об авторах

Юрченко Олеся Алексеевна, к. х. н., м. н. с., кафедра физической химии, Кубанский государственный университет (Краснодар, Российская Федерация). <https://orcid.org/0000-0001-5623-8657>
olesia93rus@mail.ru

Солонченко Ксения Владимировна, аспирант, инженер, кафедра физической химии, Кубанский государственный университет (Краснодар, Российская Федерация). <https://orcid.org/0009-0005-8152-7879>
sol.ksenia17@yandex.ru

Письменская Наталья Дмитриевна, д. х. н., профессор кафедры физической химии, Кубанский государственный университет (Краснодар, Российская Федерация). <https://orcid.org/0000-0001-5736-0136>
n_pismen@mail.ru

Поступила в редакцию 28.10.2024; одобрена после рецензирования 08.11.2024; принята к публикации 15.11.2024; опубликована онлайн 25.09.2025.