

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«КУБАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи



САРАПУЛОВА ВЕРОНИКА ВЛАДИМИРОВНА

ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ АМФОЛИТОВ НА  
ТРАНСПОРТНЫЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ  
АНИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН В МОДЕЛЬНЫХ РАСТВОРАХ ВИНА

02.00.05 – Электрохимия (химические науки)

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук,  
профессор Письменская Н.Д.

Краснодар 2016

## Содержание

Введение.....	8
1 Литературный обзор.....	12
1.1 Мембранные технологии в производстве вина .....	12
1.1.1 Баромембранные процессы .....	13
1.1.2 Электромембранные процессы .....	16
1.2 Компонентный состав вина .....	23
1.3 Отравление мембран в процессах переработки жидких сред пищевой промышленности.....	31
1.3.1 Основные типы отравления мембран .....	32
1.3.2 Механизмы отравления микро- и ультрафильтрационных мембран.....	34
1.3.3 Отравление функционализированных ОО, НФ, ИОМ мембран .....	38
2 Объекты и методы исследования.....	47
2.1 Объекты исследования.....	47
2.2 Методика изучения кинетики сорбции антоцианов ионообменными смолами .....	49
2.3 Методы исследования характеристик ионообменных мембран.....	51
2.3.1 Морфология и рельеф поверхности .....	51
2.3.1.1. Оптическая микроскопия.....	51
2.3.1.2. Атомно-силовая микроскопия .....	52
2.3.2 Химический состав поверхности .....	53
2.3.3 Контактные углы смачивания поверхности .....	55
2.3.4 Обменная ёмкость и константы ионизации функциональных групп .....	55
2.3.5 Толщины ионообменных мембран .....	57
2.3.6 Суммарное влагосодержание .....	57

2.3.7 Распределение воды по радиусам пор и суммарная площадь внутренней удельной поверхности пор .....	57
2.3.8 Диффузионная проницаемость мембран .....	58
2.3.9 Удельная электропроводность мембран .....	60
2.3.10 Заряд поверхности мембраны .....	61
2.3.11 Вольтамперометрия, электрохимическая импедансная спектроскопия, числа переноса ионов соли и продуктов диссоциации воды.....	63
3 Транспорт анионов амфолитов в анионообменных мембранах .....	69
3.1 Электропроводность анионообменных мембран в растворах хлорида натрия 69	
3.2 Электропроводность анионообменных мембран в растворах амфолитов	72
3.3 Ионные равновесия в системе анионообменная мембрана/раствор амфолита .....	73
3.4 Расчет рН и эквивалентных долей одно- и двух зарядных противоионов во внутреннем растворе мембраны .....	78
3.5 Экспериментальные доказательства увеличения рН внутреннего раствора анионообменных мембран по сравнению с внешним раствором амфолита...	81
3.6 Концентрационная зависимость проводимости мембраны: влияние коэффициентов диффузии и констант равновесия .....	87
3.7 Влияние микрогетерогенности мембраны.....	93
3.8 Экспериментальное моделирование влияния доли двухзарядных ионов во внутреннем растворе мембраны на увеличение её проводимости .....	94
3.9 Влияние амфолитов на структуру мембран.....	98
4 Транспортные характеристики анионообменных мембран до и после контакта с амфолит содержащими растворами .....	106
4.1 Характеристики мембран после их контакта с виноматериалами .....	106

4.2 Влияние отдельных компонентов вина на транспортные характеристики анионообменных мембран.....	111
4.3 Влияние рН и химической природы матрицы на химические взаимодействия амфолитов с ионообменными материалами .....	122
4.4 Влияние солевой регенерации на транспортные характеристики контактировавших с вином анионообменных мембран.....	128
5 Эволюция поверхности анионообменных мембран в процессе контакта с красным вином и её влияние на электрохимические характеристики .....	140
5.1 Морфология поверхности анионообменных мембран .....	140
5.2 Степень гидрофобности и химический состав поверхности .....	144
5.3 Результаты электрохимической импедансной спектроскопии и вольтамперометрии .....	154
Выводы .....	168
Список использованных источников .....	170



## Список обозначений и сокращений

$A$	- оптическая плотность
$c_i$	- молярная концентрация ионов $i$
$C$	- эквивалентная концентрация
$C_s$	- эквивалентная концентрация электролита у межфазной границы
$D$	- коэффициент диффузии электролита в растворе
$D_i$	- коэффициент диффузии иона $i$
$d$	- толщина мембраны
$e$	- заряд электрона
$F$	- постоянная Фарадея
$h$	- межмембранное расстояние
$i$	- плотность электрического тока
$i_{lim}$	- предельная плотность тока
$i_{lim}^{theor}$	- предельная плотность тока, рассчитанная с помощью уравнения Левека
$f$	- объёмная доля
$f$	- частота
$k_B$	- константа Больцмана
$k_i$	- коэффициент массопереноса
$Q$	- полная обменная ёмкость
$R$	- универсальная газовая постоянная
$R$	- сопротивление
$r$	- радиус Стокса
$v$	- линейная скорость течения жидкости
$V$	- средняя линейная скорость течения раствора
$W$	- объёмная скорость протока раствора
$t_i$	- число переноса иона в растворе
$T$	- абсолютная температура
$T_i$	- эффективное (интегральное) число переноса иона
$z_i$	- заряд иона
$Z$	- мнимая составляющая импеданса

$\Delta\varphi_{Ohm}$	- омический скачок потенциала
$\Delta\varphi_{tot}$	- суммарный скачок потенциала
$\Delta\varphi'$	- приведенный скачок потенциала
$\varepsilon$	- относительная диэлектрическая проницаемость
$\varepsilon_0$	- абсолютная диэлектрическая проницаемость
$\zeta$	- дзета-потенциал (электрокинетический потенциал, потенциал плоскости скольжения)
$\eta$	- динамическая вязкость раствора
$\kappa$	- удельная электропроводность
$\lambda$	- эквивалентная электропроводность
$\theta$	- угол смачивания
$\sigma$	- заряд поверхности
$\varphi$	- электрический потенциал
$\chi$	- эффективная константа реакции диссоциации воды

Сокращения:

Ant	- антоцианин
Ar	- арабиноза
Ga	- галактуроновая кислота
Tan	- танин
WSTS	- стандартный модельный раствор вина
АОМ	- анионообменная мембрана
АОС	- анионообменная смола
АСМ	- атомно-силовая микроскопия
БПМ	- биполярная мембрана
ВАХ	- вольтамперная характеристика (вольтамперограмма)
ВС	- влагосодержание
ДВБ	- дивинилбензол
ДС	- диффузионный слой
ДЭС	- двойной электрический слой
ИК	- инфракрасная спектроскопия
ИОМ	- ионообменная мембрана
КК	- камера концентрирования

КО	- камера обессоливания
КОМ	- катионообменная мембрана
МФ	- микрофльтрация
МОВВ	- международная организация виноградарства и виноделия
НФ	- нанофльтрация
ОО	- обратный осмос
ПР	- произведение растворимости
СС	- степень сшивки
СЭИ	- спектр электрохимического импеданса
СЭМ	- сканирующая электронная микроскопия
УФ	- ультрафльтрация
ЭД	- электродиализ
ЭК	- электроконвекция
ЭО	- электроосмос

#### Индексы:

##### Нижние:

$0$	- относящийся к объему раствора
$i$	- относящийся к иону сорта $i$
$lim$	- предельное значение
$max$	- максимальное значение
$min$	- минимальное значение
$Ohm$	- омический
$w$	- относящийся к вину
наб.	- набухшая
ПОЕ	- полная обменная ёмкость

##### Верхние

$G$	- импеданс Геришера
*	- относящийся к мембране
—	- гелевая фаза
$\Omega$	- омический

## Введение

**Актуальность темы.** Ионообменные мембраны (ИОМ) все шире применяются в процессах концентрирования, очистки, разделения продуктов биохимической переработки биомассы, а также стабилизации и кондиционирования жидких сред пищевой промышленности. Как правило, эти среды являются многокомпонентными. Например, виноматериалы могут содержать до 600 веществ, в том числе сильно гидратированные полисахариды и танины, а также амфолиты (многоосновные карбоновые кислоты, аминокислоты, антоцианы и др.). Полярные группы амфолитов вступают в реакции протонирования / депротонирования в водных растворах. Поэтому заряд амфолита напрямую зависит от значения рН среды. Сопряжение химических реакций с переносом амфолитов в мембранных системах в значительной мере усложняет исследование этих процессов. Поэтому круг таких работ весьма ограничен. Благодаря исследованиям Бобрешовой О.В., Васильевой В.И., Елисеевой Т.В., Заболоцкого В.И., Никоненко В.В., Шапошника В.А., Bazinet L., Koter S., Pourcelly G., Sistat Ph. показано, что способность амфолитов менять заряд в зависимости от рН среды приводит к появлению транспортных механизмов, которые не наблюдаются в случае сильных электролитов, таких как NaCl. Среди них барьерный и циркуляционный эффекты переноса амфолита в электродиализном канале обессоливания, а также эффекты облегченной диффузии и электродиффузии через ионообменную мембрану. В работах Koter S., Mafe S., Sistat P. показано, что доннановское исключение протонов – продуктов реакций протонирования / депротонирования амфолитов может привести к обогащению внутреннего раствора анионообменной мембраны многозарядными противоионами. Однако эти теоретические результаты в основном имеют косвенные экспериментальные подтверждения. Мало исследованными остаются механизмы отравления ИОМ жидкими средами пищевой промышленности. Известно только, что анионообменные мембраны (АОМ) деградируют гораздо сильнее, чем катионообменные (Garcia-Vasquez W.). Высказано предположение, что причиной отравления АОМ, контактирующих с виноматериалами, являются полифенолы (Auclair B.) – антоцианы или их соединения с танинами и сахарами. Уменьшение «белых пятен» в понимании механизмов влияния амфолитов и их производных на структуру и транспортные

характеристики АОМ может открыть дополнительные возможности для совершенствования мембранных технологий и увеличения жизненного цикла ИОМ.

Актуальность темы исследования подтверждается поддержкой, оказанной работе РФФИ, гранты №№ 12-08-93106 НЦНИЛ\_а, 13-08-96508 р\_юг\_а, 15-58-160019НЦНИ\_а, а также 7-й рамочной программой Евросоюза «CoTraPhen» PIRSES-GA-2010-269135.

**Целью работы** является получение новых знаний о механизмах влияния амфолитов, входящих в состав модельных растворов вина, на транспортные и электрохимические характеристики анионообменных мембран.

Для достижения цели работы были поставлены следующие **задачи**:

- изучить, влияние природы амфолита (способность к протонированию – депротонированию, степень гидратации) на структурные и транспортные характеристики АОМ;

- определить возможные механизмы отравления объема АОМ органическими амфолитами - компонентами вина;

- оценить характер воздействия амфолитов на поверхность АОМ и выявить взаимосвязь между характеристиками этой поверхности и развитием сопряженных эффектов концентрационной поляризации: генерацией  $H^+$ ,  $OH^-$  ионов и электроконвекцией.

**Научная новизна.** Впервые представлено теоретическое обоснование и получены прямые экспериментальные доказательства увеличения рН гелевой фазы гомогенных АОМ в растворах амфолитов по сравнению с растворами сильных электролитов (NaCl) и рассмотрены следствия этого явления: обогащение внутреннего раствора АОМ многозарядными анионами амфолитов или изменение знака их заряда по сравнению с внешним раствором; увеличение удельной электропроводности АОМ с разбавлением внешнего раствора.

Установлено, что одной из причин увеличения диффузионной проницаемости АОМ при длительном контакте с растворами сильно гидратированных амфолитов является рост размеров пор, диаметр которых в растворах NaCl превышает 1 нм.

Предложены механизмы отравления объема и поверхности АОМ многоосновными карбоновыми кислотами и полифенолами: антоцианами и их соедине-

ниями с танинами. Показано, что экранирование полифенолами фиксированных групп на поверхности мембран может приводить к ослаблению генерации  $H^+$ ,  $OH^-$  ионов. Последующее биообрастание поверхности приводит к усилению этой реакции вследствие появления на границе мембрана/раствор каталитически активных фосфорнокислотных групп биологического происхождения.

**Практическая значимость.** Предложена методика цветовой индикации рН внутреннего раствора ионообменных материалов. В качестве индикатора используются антоцианы, которые обеспечивают цветовые переходы в широком диапазоне рН. С помощью этой методики показано, что рН внутреннего раствора АОМ, находящихся в контакте с амфолитами – компонентами модельных растворов вина, на 3 и более единиц превышает рН внешнего раствора.

Установлено, что солевая регенерация АОМ после их контакта с вином ведет к существенному улучшению электропроводности и селективности. Удельная электропроводность регенерированных мембран оказывается лишь на 20-30 % ниже, чем у исходных, в то время как после отравления вином она снижается на 200-300%. В исследованном диапазоне концентраций  $NaCl$  (0.1 М – 2.0 М) числа переноса ионов  $Cl^-$  отличаются от исходных мембран не более, чем на 4% (гомогенные мембраны) и 10% (гетерогенные мембраны). Причиной, по-видимому, является частичное разрушение сетчатых коллоидных структур в порах мембран. Проработка АОМ в наложенном электрическом поле усиливает этот эффект.

Результаты исследований используются при чтении лекций и выполнении лабораторных работ по дисциплине «Мембранные технологии в решении экологических проблем», направление подготовки 04.04.01 «Электрохимия».

**Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Экспериментальное и теоретическое подтверждение увеличения рН внутреннего раствора АОМ по сравнению с внешним амфолит содержащим раствором и результаты изучения влияния этого эффекта на электропроводность мембран в разбавленных и умеренно разбавленных растворах.

2. Результаты экспериментальных исследований структуры, транспортных и электрохимических характеристик девяти экспериментальных и серийно выпускаемых АОМ и анионообменных смол с учетом эволюции их свойств после контакта с амфолит содержащими модельными растворами вина.

3. Механизмы отравления объема и поверхности АОМ в амфолит содержащих модельных растворах вина.

**Личный вклад автора.** Подготовка образцов анионообменных смол (АОС) и АОМ, визуализация их срезов и поверхности, исследование химического состава, электрохимических и транспортных характеристик, а также расчет рН внутреннего раствора мембран и их электропроводности в зависимости от рН внешнего раствора выполнен лично соискателем. Обсуждение результатов экспериментов и их интерпретация проведены совместно с научным руководителем.

**Апробация работы.** Материалы диссертационной работы представлены и обсуждены на международных конференциях: MELPRO (Прага, Чешская Республика, 2014, 2016), “Euromembrane” (Лондон, Великобритания, 2012; Аахен, Германия, 2015), «Ion transport in organic and inorganic membranes» (Krasnodar, Russia, 2011, 2012, 2013, 2014, 2015, 2016), всероссийских конференциях с международным участием ФАГРАН (Воронеж, 2015), «Мембраны» (Владимир, 2013; Нижний Новгород, 2016).

**Публикации:** по теме диссертации опубликовано 14 печатных работ, в том числе 4 статьи в реферируемых журналах из перечня ВАК РФ, и 10 материалов и тезисов докладов на научных конференциях.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа состоит из введения, списка использованных сокращений и символов, 5 глав, выводов и списка литературных источников. Она изложена на 192 страницах машинописного текста, включая 21 таблицу, 76 рисунков и библиографический список, содержащий 244 наименований литературных источников.

**Автор выражает** глубокую благодарность и признательность научному руководителю д.х.н. профессору Письменской Наталии Дмитриевне, чья неоценимая поддержка, оказываемая на протяжении всего научного исследования, терпение и умелое руководство помогли реализовать настоящую работу, д.х.н. профессору В.В. Никоненко за постоянное внимание к настоящей работе, и предоставленную возможность участия в российских и зарубежных научных проектах, а также к.х.н. А.Э. Козмай, и д.х.н. Н. А. Кононенко за полезные дискуссии при обработке и обсуждении результатов импедансной спектроскопии и стандартной эталонной порометрии

## **1 Литературный обзор**

### **1.1 Мембранные технологии в производстве вина**

Первый опыт использования мембранных технологий (микрофильтрация (МФ)) в винодельческом секторе был получен в 1960 г. (Калифорния, США) и 1964 г. (Франция). Начиная с середины 80-х годов ультрафильтрация (УФ) и микрофильтрация (МФ) оказались в центре внимания большого числа исследователей [1, 2]. Наибольший прогресс был достигнут в области МФ и УФ осветления и стабилизации вина [3, 4]. Под стабильностью, в данном случае, подразумевается отсутствие проявления каких-либо нежелательных физических, химических или органолептических изменений в течение некоторого определенного периода времени хранения вина [5]. К таким нежелательным изменениям относят: потемнение или иное изменение цвета, появление «мути», образование осадка, а также проявление нежелательного вкуса или запаха [5, 6]. Успешное применение мембранных технологий [7, 8] привело к резкому увеличению объёмов экспорта и импорта вина [9, 10].

Весь технологический процесс получения готового бутилированного вина схематически представлен на рисунке 1.1. Согласно работе [11] в настоящее время на всех этапах технологии получения вина из суслу традиционные методы могут быть заменены альтернативными мембранными методами. Причем, использование мембранных технологий становится все более предпочтительным. Во-первых, их применение позволяет сократить производственные затраты (непрерывный и контролируемый автоматический режим работы, снижение потерь вина и энергозатрат); во-вторых, решается проблема утилизации отходов (например, за счет отказа от использования кизельгуровых фильтров), что приводит к повышению безопасности труда и производства [7]. Рассмотрим несколько примеров применения мембранных технологий.





Рисунок 1.1 – Получение вина с использованием традиционных и мембранных технологий

### 1.1.1 Баромембранные процессы

Баромембранные методы в основном направлены на прямую деалкоголизацию вина [12] или увеличение (снижение) концентрации сахара в сусле, так как именно содержание сахара в сусле определяет концентрацию этанола в вине. В 2004 году Rektor и др. [13] использовали комбинацию МФ и обратного осмоса (ОО). В результате был получен ретентат с максимальным содержанием сахара, а в пермеате обнаружили лишь незначительное содержание антоцианов. Сейчас этот метод официально одобрен Международной организацией виноградарства и виноделия, МОВВ (International Wine Office, OIV). Принцип работы аппаратов с использованием ОО представлен на рисунке 1.2. Если между раствором с чистой водой и раствором сахара поместить ОО мембрану, то вода из камеры с чистой водой будет двигаться через мембрану в сторону камеры с меньшей концентрацией воды (в раствор, содержащий сахар) (рисунок 1.2а). Этот процесс называется диффузионным осмосом. Если к камере с раствором сахара

приложить гидростатическое давление большее, чем осмотическое давление, вода начинает двигаться из раствора сахара в сторону камеры с водой (рисунок 1.2б). Именно этот процесс носит название обратного осмоса. В работе [ 14 ] были найдены оптимальные условия осуществления ОО процесса и показано, что при низкой температуре (около 10° С) и давлении около 75 бар высокомолекулярные компоненты суслу, включая сахара, не переносятся через ОО мембрану.

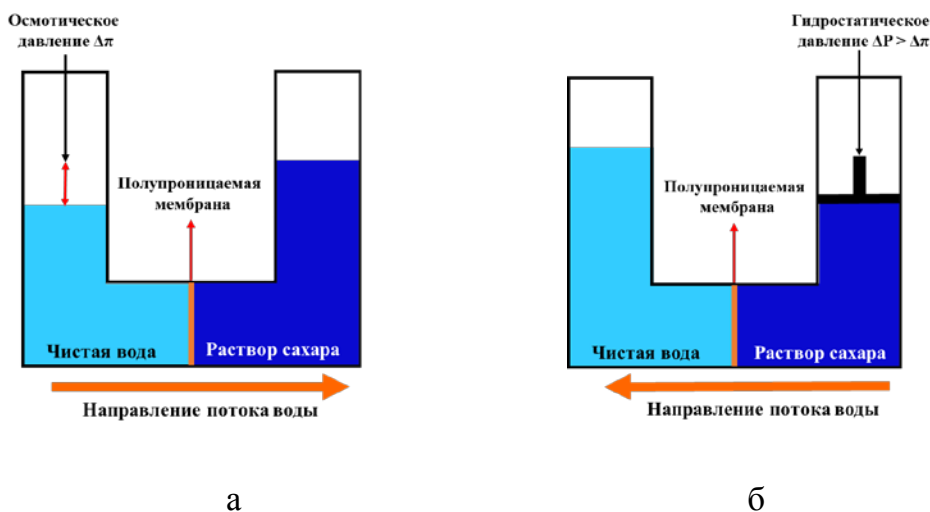


Рисунок 1.2 – Схематическое изображение процессов диффузионного (а) и обратного осмоса (б), применяемого для увеличения концентрации сахара в сусле

Заметим, что технология ОО имеет свои минусы. В частности, на поверхности ОО мембран осаждаются соли винной кислоты. Кроме того, ОО концентрирование сахара требует коррекции рН суслу. НФ позволяет не только регулировать содержание сахара, но и уровень кислот и солей в сусле. [15, 16, 17]. ОО (60 бар, 20° С) в сочетании с НФ (70 бар, 40° С) обеспечивает концентрирование сахара приблизительно 45 ° по шкале Брикса  $\approx 450$  г/дм<sup>3</sup> [18], причем, стоимость мембранного процесса оказывается ниже, чем использование вакуумного испарения.

В том случае, если требуется снизить концентрацию сахара используют официально разрешенные МОВВ в 2012 году технологии, сочетающие УФ и НФ. Одной из таких технологий, является Flavy Reduxe<sup>®</sup>, запатентованная компанией Bucher VASLIN (рисунок 1.3) [12].

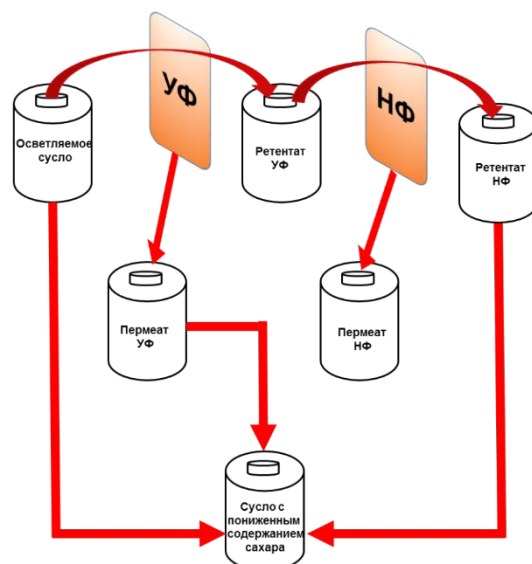


Рисунок 1.3 – Схема снижения сахара в виноградном сусле с использованием технологии Reduxe<sup>®</sup>

На первой стадии (УФ) происходит «осветление сусла», с целью отделения макромолекул (полисахаридов, белков, антоцианов и танинов). После УФ идет этап концентрирования пермеата с применением НФ. Затем осуществляется смешивание концентрата ультрафильтрации и пермеата нанофильтрации. При этом концентрат после НФ представляет собой раствор с концентрацией сахара до 400 г/дм<sup>3</sup>. Установлено [19], что УФ мембраны задерживают от 50 до 80% антоцианов, полифенолов и белков, но практически не задерживают органические кислоты, сахара и ионы калия. В процессе НФ сохраняется от 70 до 90% сахаров, в то время как задержка винной кислоты и калия в среднем составляет соответственно 35% и 25%.

Для удаления этанола из вина используют [20] комбинацию НФ или ОО с последующей термической дистилляцией полученного пермеата (рисунок 1.4).

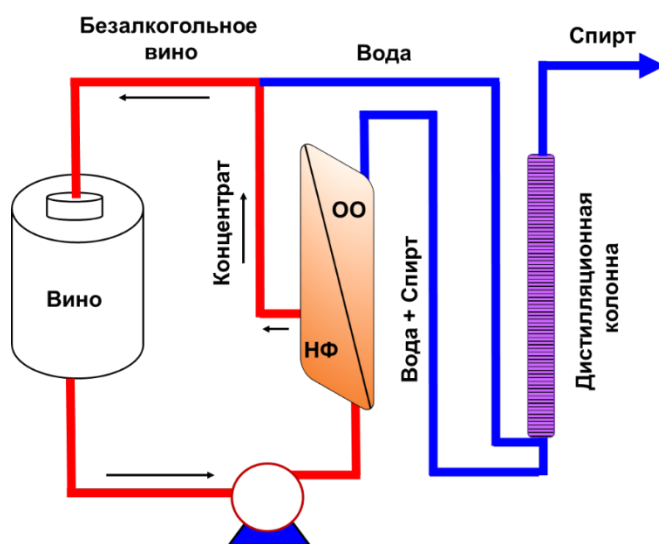


Рисунок 1.4 – Технология удаления этанола из вина путем комбинации ОО / НФ и термической дистилляции

Таким образом, МФ, УФ, НФ и ОО постепенно становятся широко используемыми в виноделии процессами. Однако, подавляющее число исследователей отмечает, что поры и поверхность используемых в баромембранных процессах мембран подвержены отравлению. Причем, в случае обработки сусел красных вин отравление мембран протекает интенсивнее из-за присутствия полифенолов [21]. Кроме того, материалы, из которых изготовлены мембраны, вступают в химические реакции с виноматериалами [8, 22], и это приводит к ухудшению органолептических характеристик получаемых вин [2]. В последние годы разработаны более совершенные полимерные материалы для МФ и УФ мембран [3, 4]. Тем не менее, проблема отравления и деградации НФ и ОО мембран все еще остается достаточно острой.

Что касается электромембранных процессов, то они в основном применяются для удаления из виноматериалов избытка виннокислых солей калия и кальция (тарtratная стабилизация), а также коррекции pH.

### 1.1.2 Электромембранные процессы

*Тартратная стабилизация вина методом электродиализа.*  
Традиционными методами тартратной стабилизации являются [23] резкое или

длительное охлаждение вина, ингибирование процесса кристаллизации виннокислых солей путем внесения метавинной кислоты, а также метод «оклейки» (коагуляции с последующей седиментацией или фильтрацией), когда в виноматериалы вносят маннопротеины, карбоксиметилцеллюлозу и другие дополнительные вещества. Использование в качестве альтернативного метода ионообменных смол [6] ведет к изменению ионного состава вина, и как следствие – к ухудшению его вкуса и запаха. Поэтому применение этого метода не допускается в странах ЕС. Напротив, электродиализная (ЭД) стабилизация не предполагает внесения дополнительных веществ. Поэтому ЭД признан МОБВ в качестве альтернативной производственной технологии и одобрен для коммерческого использования (постановление № 2053/97). Лидером в применении ЭД в виноделии является компания EURODIA / AMERIDIA, которая только в 2003 году поставила ЭД аппараты более чем на 40 винодельческих заводов Франции, Италии, Испании, Австралии и Соединенных Штатов с общей мощностью  $3 \times 10^5 \text{ м}^3 / \text{год}$  [24] и в настоящее время активно работает на российском рынке.

Систематические исследования в области применения ЭД в виноделии начались в 70-х годах прошлого века [25, 26, 27]. К концу 20 века усилиями Escudier и соавторов была разработана автоматизированная технология стабилизации вина методом ЭД [28, 29].

ЭД стабилизация основана на свойстве монополярных ионообменных мембран переносить противоионы. Под действием электрического поля (с разностью потенциалов порядка 1 В/см), анионы (в основном  $\text{HТ}^-$  и  $\text{T}^{2-}$ ) переносятся через анионообменные мембраны, а катионы (в основном  $\text{K}^+$ ) переносятся через катионообменные мембраны (рисунок 1.5).

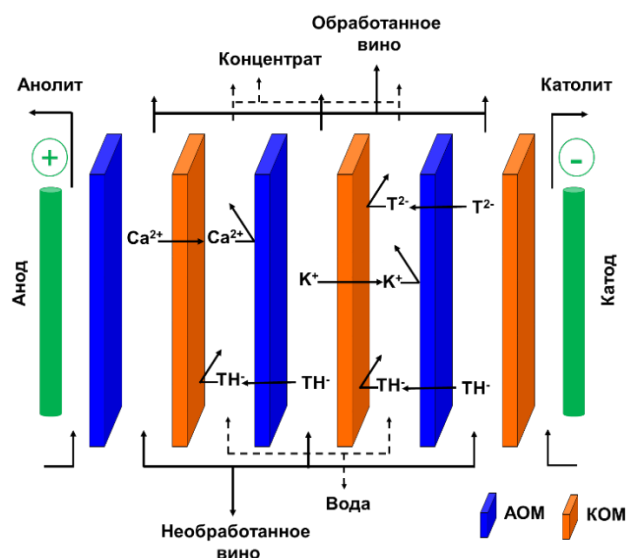


Рисунок 1.5 – Принципиальная схема электродиализатора, предназначенного для тартратной стабилизации вина

Вино циркулирует через камеры обессоливания, а через камеры концентрирования пропускается вода, в которой накапливаются удаляемые ионы. Мембранный пакет может содержать до 700 пар катионообменных (КОМ) и анионообменных мембран. Степень деминерализации вина контролируют по электропроводности, значение которой зависит от типа вина. Как правило, электропроводность деминерализованного вина находится в диапазоне от 150 до 500 мкСм [6]. Концентрат иногда разбавляют, добавляя порции воды, чтобы уменьшить или избежать осаждения кристаллов солей винной кислоты на мембранах.

Существует два основных режима ЭД стабилизации вина: периодический (обрабатываемый вино материал, циркулирует в тракте обессоливания ЭД аппарата до достижения заданной электропроводности) и непрерывный (однократное прохождение вино материала через ЭД аппарат) [24]. Выбор гидродинамического режима зависит от физико-химических свойств вино материалов и от характеристик мембранных пакетов ЭД. Электродиализ часто проводят в атмосфере инертного газа, чтобы уменьшить процесс окисления обрабатываемого напитка. В таблице 1.1 приведены результаты ЭД стабилизации при различной степени деминерализации вино материалов [29].

Таблица 1.1 – Изменения химического состава красного вина в зависимости от степени снижения его электропроводности в процессе электродиализной деминерализации [29]

Степень деминерализации	0 %	10%	17%	20%	25%	30%	35%	40%
Содержание алкоголя (% при 0°C)	10.70	10.65	10.60	10.60	10.55	10.50	10.40	10.35
Общая кислотность (г/л)	3.10	3.00	2.85	2.80	2.75	2.65	2.55	2.5
pH	3.84	3.79	3.75	3.74	3.72	3.71	3.66	3.64
Летучая кислотность	0.55	0.53	0.54	0.54	0.54	0.53	0.50	0.52
Винная кислота	2.60	2.20	1.80	1.80	1.60	1.40	1.20	1.00
Молочная кислота	1.40	1.40	1.40	1.40	1.40	1.40	1.30	1.30
K <sup>+</sup> (мг/л)	1690	1440	1280	1190	1100	990	860	780
Ca <sup>2+</sup> (мг/л)	68	69	67	67	68	67	67	64
Na <sup>+</sup> (мг/л)	21.7	20.0	18.9	18.5	17.9	16.9	15.6	14.7
Цвет АБС 280 нм	40.7	39.7	39.4	39.5	38.9	38.5	37.5	37.5

Анализ этих данных показывает, что существует линейная зависимость между уменьшением концентрации калия и снижением проводимости вина [6], в то время как концентрации ионов натрия, железа и меди уменьшаются незначительно; содержание ионов кальция остается практически неизменным. Что касается органических анионов, то в наибольшей степени извлекаются анионы винной кислоты. Уменьшение электропроводности вина на 20% соответствует снижению содержания винной кислоты на 10-15%. Степень деминерализации, необходимая для достижения стабильного содержания тартрат - ионов в рассматриваемом случае составляет 17%, но может находиться в пределах 15 - 20% для молодых вин, 20-30% для десертных вин и 5-15% для старых вин [6]. По мнению ряда авторов [25, 30] более значительное изменение химического состава, в частности, удаление компонентов винной кислоты, ухудшает качество вина. Поэтому принято, что процесс ЭД стабилизации вина не должен:

- вести к изменению концентрации спирта более 0.1% об.; снижению значения pH более чем на 0.25 единиц и летучей кислотности (в пересчете на H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) более чем на 0.09 г/дм<sup>3</sup> по сравнению с исходными значениями;
- влиять на содержание в вине полифенолов и полисахаридов или приводить к образованию новых соединений, изначально не входящих в состав вина.

В настоящее время ЭД стабилизация позволяет не только полностью контролировать процесс удаления гидротартрата калия и винной кислоты, но и степень снижения анионов молочной и яблочной кислот, а также катионов  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  и  $Na^+$  до ПДК, установленных ЕС (постановление № 2053/97) [31]. Важно отметить, что применение ЭД стабилизации [32] снижает потери полезных компонентов (катехины, лейкоантоцианы, антоцианы) по сравнению с традиционным методом холодной стабилизации. Потери вина также уменьшаются с 3.5% (холодная стабилизация) до 1% (ЭД).

*Электродиализ с биполярными мембранами для регулировки рН сусле и вина.* Кислотность вина играет существенную роль в микробиологической и цветовой стабильности, физико-химических характеристиках и органолептическом качестве вина [6]. Недостаток в виноматериалах органических кислот приводит к превышению оптимальных значений рН, которые равны 3.2 -3.5 [27]. В соответствии с решением МОВД, для корректировки рН разрешено добавление только винной кислоты максимальными дозами до 1.5 г/дм<sup>3</sup> (сусло) и 2.5 г/дм<sup>3</sup> (вино). Однако внесение в виноматериалы дополнительного количества винной кислоты нередко сопровождается осадкообразованием. Поэтому значение конечного рН может отличаться от желаемого.

Использование электродиализа с биполярными мембранами (БПМ) позволяет проводить обработку вина с непрерывным снижением рН и одновременным удалением калия, сохраняя в вине анионы, а также незаряженные молекулы (сахара, спирты, полифенолы и т.д.) [33]. Принципиальная схема этого процесса представлена на рисунке 1.6. Мембранный пакет ЭД состоит из чередующихся БПМ и КОМ. Генерация  $H^+$ ,  $OH^-$  ионов идет на межфазной границе БПМ [33]. При включении электрического тока ионы калия ( $K^+$ ), содержащиеся в вине, мигрируют к катоду, переносятся через КОМ и задерживаются БПМ. Генерированные на биполярной границе ионы  $OH^-$  мигрируют к аноду и попадают в концентрат,



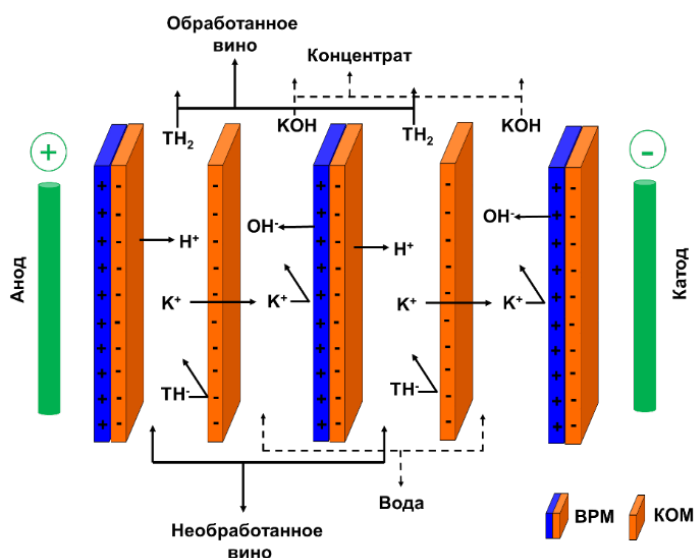


Рисунок 1.6 – Принципиальная схема электродиализного процесса коррекции рН виноматериалов с использованием БПМ

в то время как ионы  $H^+$  движутся к катоду и попадают в вино, заменяя ионы калия, перенесенные через КОМ. Этот процесс может быть полностью автоматизирован и обычно хватает одного цикла обработки без повторного пропускания вина через ЭД [33]. Точность ЭД подкисления вина достигает 0.05 единиц [33]. С органолептической точки зрения, вина, кондиционированные с помощью ЭД, воспринимаются как "свежие", а не "тяжелые". Технология электродиализа с БПМ для подкисления вина принята Европейской комиссией в 2010 году.

В сулах с повышенной кислотностью ( $pH \leq 3.0$ ) возникают определенные трудности с процессом брожения. Для увеличения рН таких виноматериалов также используют ЭД с БПМ. Эта технология одобрена МОВВ применительно к суслу и вину [7]. Мембранный пакет, в котором реализуется этот процесс, представлен на рисунке 1.7. Он состоит из чередующихся БПМ и анионообменных мембран (АОМ). Генерированные на биполярной границе ионы  $OH^-$  мигрируют к аноду и частично рекомбинируют с избытком протонов в вине. Через АОМ переносятся анионы органических кислот (гидротартраты и тартраты ( $HT^-$  и  $T^{2-}$ )). Они взаимодействуют с протонами, генерированными на биполярной границе и перенесенными электрическим полем через катионообменную мембрану БПМ, с образованием молекулярной формы органической (винной) кислоты  $H_2T$ . В

результате в обработанном электродиализом вине имеет место увеличение рН и снижение концентрации органических кислот.

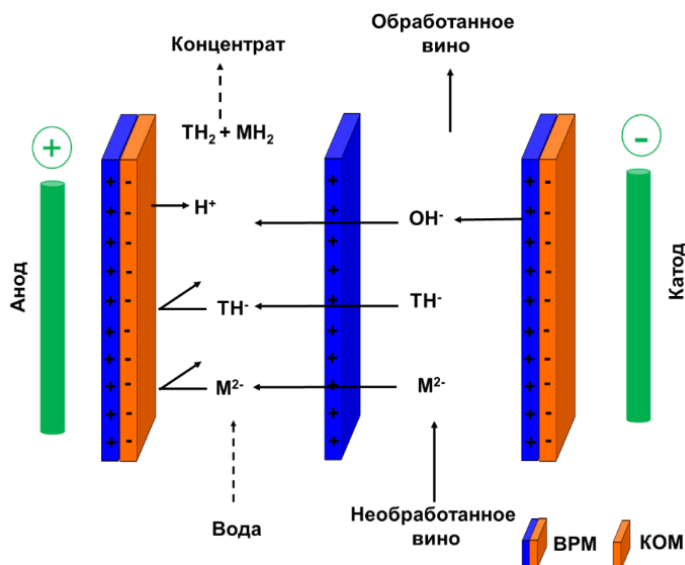


Рисунок 1.7 – Принципиальная схема процесса электродиализа с биполярными мембранами для увеличения кислотности вин

Качество конечного продукта напрямую зависит от характеристик подобранных ионообменных мембран. К ионообменным мембранам, применяемым для стабилизации вин, выдвигается ряд общих требований [6]:

- полимерный материал, из которого состоит мембрана, должен быть пригоден для использования в пищевой промышленности.
- мембраны не должны чрезмерно изменять физико-химические и органолептические характеристики вина;
- они должны быть стабильными, достаточно прочными и мало подверженными фаулингу (средний срок службы мембран от 2000 до 4000 часов).

Регенерацию мембран можно осуществлять только с использованием веществ, разрешенных для применения в пищевой промышленности. Для поддержания производительности мембран рекомендуют проводить ежедневную промывку последовательно раствором кислоты и щелочи.

Таким образом, преимущества мембранных методов по сравнению с традиционными методами обработки виноматериалов признаны международными профессиональными организациями виноделов. Они заключаются в получении

более качественного продукта, легкой автоматизации и масштабировании производства, снижении энергопотребления и выбросов вредных продуктов в окружающую среду. Основной проблемой, сдерживающей более широкое распространение мембранных методов, является достаточно быстрая деградация мембран, используемых в этих процессах. Чтобы решить эту проблему, необходимо более детально понимать механизмы отравления мембран при их контакте с виноматериалами.

## 1.2 Компонентный состав вина

Вино представляет собой сложную многокомпонентную жидкую среду, в состав которой входит более 600 соединений различного молекулярного размера (рисунок 1.8) и химического строения (табл.1.2) [23]. Основными из них являются вода, спирт и сахара. Кроме того, это аминокислоты, полифенолы (танины, антоцианины и их ассоциаты), летучие органические соединения, минеральные вещества, витамины. Концентрации некоторых из этих веществ в винах различного типа представлены в таблице (таблица 1.3).

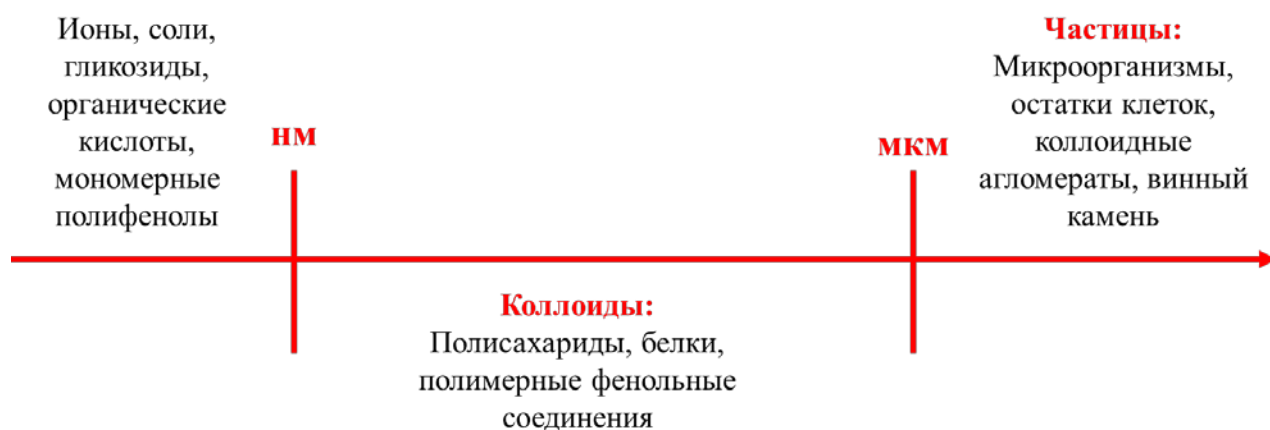


Рисунок 1.8 – Распределение по размерам компонентов вина

Таблица 1.2 – Основные функциональные группы химических соединений -  
компонентов вина

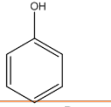
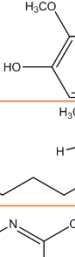
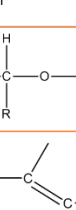



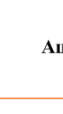







Компонент вина	Структура	Функциональная группа	Пример
Спирты	$R-OH$	$-OH$	Этанол
Альдегиды	$R-C(=O)-H$	$-C(=O)-H$	Ацетальдегид
Кетоны	$R_1-C(=O)-R_2$	$-C(=O)-$	Диацетил
Карбоновые кислоты	$R_1-C(=O)-OH$	$-C(=O)-OH$	Уксусная кислота
Эфиры	$R_1-C(=O)-O-R_2$	$-C(=O)-O-$	Этилацетат
Амиды	$R_1-C(=O)-NH_2$	$-C(=O)-NH_2$	Ацетамид
Амины	$R-NH_2$	$-NH_2$	Гистамин
$\alpha$ -аминокислоты	$H_2N-CH(R)-COOH$	$H_2N-CH(R)-COOH$	Аланин
Ацетали	$R_1-O-CH(R)-O-R_2$	$-O-CH(R)-O-$	Ацеталь
Терпены	$H_3C-C(R_1)=C(R_2)-C(R_3)=C$	$H_3C-C=C-C=C$	Линалоол
Тиолы (меркаптаны)	$R-SH$	$-SH$	Этантиол
Тиоэфиры	$R_2-S(=O)-O-R_1$	$-S(=O)-O-$	Метил (Метилтио)ацетат
Фенолы			Ванилин
Лактоны			3-метил- $\gamma$ -лактон
Пиразины			2-метокси-3-изобутилпиразин
Пиридины			2-ацетилтетрагидрокси пиридин
Нор-изопреноиды			(возможная структура Vitispirane)
Тиоланы			2-метилтиолан-3-ол
Тиазолы			5-(2-гидроксиэтил-4 метилтиазол)

Таблица 1.3 – Концентрации некоторых компонентов в винах различных типов [6, 34]

Компонент	Пример	Концентрация, г / л		
Сахара	Глюкоза	От 0.2-0.8(сухие) до 30 (сладкие)		
	Фруктоза	От 1-2 (сухие) до 60 (сладкие)		
	Арабиноза	0.3-1.0		
Спирты	Этиловый	72-120 (9.1-15.1% об.)		
	Глицерол	5-15.0		
	Бутандиол	0.3-1.5		
	Инозитол	0.2-0.7		
	Сорбитол	0.1		
Кислоты (нелетучие)	Алифатические (винная, яблочная, лимонная, молочная, пировиноградная, кетоглотаровая и тд.)	Общее содержание 3.5-15.0 (некоторые кислоты присутствуют в виде солей)		
	Ароматические (галловая, бензойная, оксибензойная, кофейная)			
Кислоты (летучие)	Уксусная кислота	0.5-1.0		
Другие летучие соединения	2-метилпропанол, 2-фенилэтанол	10 мг-0.1 мкг		
Катионы металлов	Калий	0.5-1.5		
	Натрий	0.03-0.05		
	Магний	0.05-0.15		
	Кальций	0.05-0.15		
Антоцианы	см. рис. 1.10	0.5-2		
Танины	см. рис 1.12	Содержание в мг/л		
		Тип вина	диапазон	Среднее
		Белое	40-1300	360
		Красное	190-3800	2000
		Белое-десертное	100-1100	350
Красное-десертное	400-3300	900		

Из всего многообразия присутствующих в вине веществ выделим те, которые в первую очередь могут приводить к образованию осадков, или коллоидных частиц, а также вступать в химические взаимодействия с ионообменными мембранами.

**Многоосновные карбоновые кислоты и их анионы.** Выпадение осадков связано с низким произведением растворимости гидротартрата калия (винного камня), а также кальциевых солей щавелевой и галактаровой (слизевой) кислот. Гидроанионы этих кислот являются органическими амфолитами (согласно протонно-электронной теории Брэнстода и Льюиса) [35]. В зависимости от pH среды они могут выступать как доноры или акцепторами протонов. Кристаллы гидротартрата калия образуются первыми, в то время как виннокислый кальций осаждаются медленней. Взвеси, а также вещества, находящиеся в вине в коллоидном состоянии могут тормозить образование кристаллов. Растворимость соли КНТ понижается с уменьшением температуры, а также с ростом концентрации этанола, образующегося во время ферментации [6, 36].

**Фенольные соединения** (полифенолы). Макромолекулы полифенолов содержат гидрофобные ароматические кольца и гидрофильные функциональные группы (гидроксильные, карбоксильные и др) (рисунок 1.9).

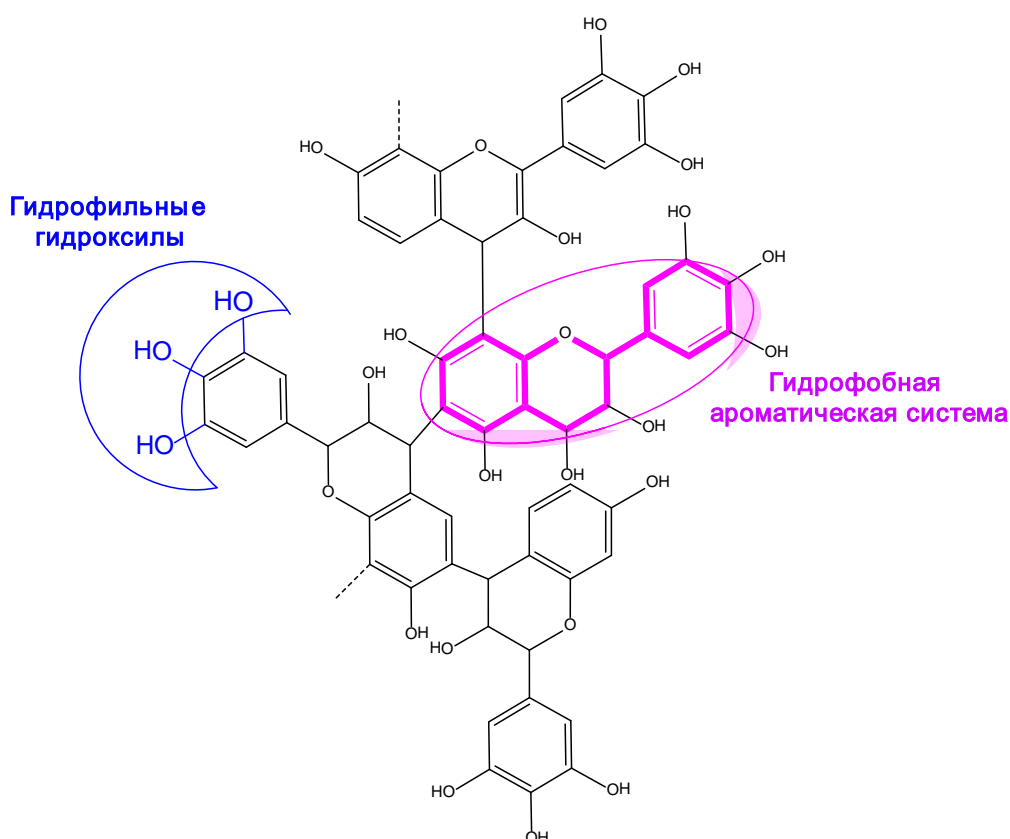


Рисунок 1.9 – Макромолекула полифенола с гидрофобными ароматическими кольцами и гидрофильными функциональными группами



Рисунок 1.10 – Основные фенольные соединения в винах

Фенольные соединения винограда и вина можно разделить на флаваноиды и неофлаваноиды (рисунок 1.10) [6]. В группу флаваноидов кроме флаванолов, входят антоцианы, и дубильные вещества, танины (флаван-3-олы), которые являются наиболее распространенными фенольными соединениями в красных винах. Виноградные танины, называемые также катехины, катехин-галлаты, имеют ОН-группу в 3-м положении, и встречаются не только в качестве мономеров, но и в качестве олигомеров и полимеров с различной степенью полимеризации. В группу нефлаваноидов входят бензойная и гидроксикоричневая кислоты, а также стильбены (ресвератрол).

**Антоцианы** по своему строению являются производными флавилиума. Это органические амфолиты, хромофорная группа которых меняет свою конфигурацию в зависимости от pH раствора [6]. При pH, характерных для вина (pH 3.0-3.7) антоцианы, в основном, имеют положительный заряд.

Их цвет определяется числом гидроксильных групп, степенью метилирования этих гидроксильных групп, характером и количеством сахаров, присоединенных к молекуле, а также положением, характером и количеством

алифатических или ароматических кислот, прикрепленных к молекуле сахара. Кроме того, этот цвет зависит от pH и концентрации раствора, а также присутствия сопутствующих пигментов (копигментов) [37]. Сам копигмент обычно не имеет цвета, но при добавлении к антоциан содержащему раствору, он значительно усиливает его цвет. Копигментами могут быть флавоноиды, алкалоиды, аминокислоты, органические кислоты, нуклеотиды, полисахариды, металлы и сами антоцианы [38]. Есть сведения [38], что антоцианы могут образовывать цветные комплексы с ионами многозарядных металлов ( $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  и др.), которые вступают друг с другом в  $\pi$ - $\pi$  взаимодействия (рисунок 1.11).

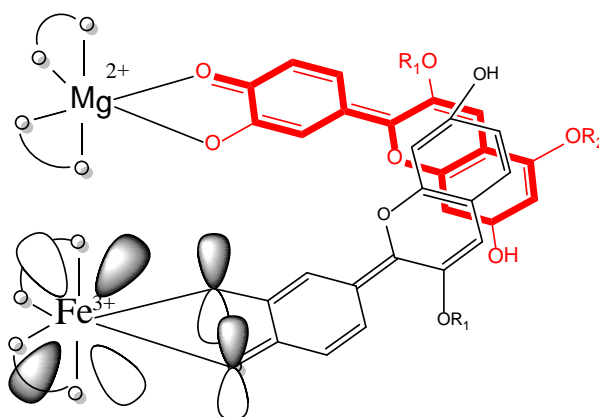


Рисунок 1.11 – Схематичное изображение  $\pi$ - $\pi$  взаимодействия (стэкинг-эффект) между сукцинилцианином антоцианина и ионом  $Fe^{3+}$  в протоцианине [38]

**Танины.** Обычно танины (или проантоцианидины) делят на две группы: гидролизуемые и не гидролизуемые (или конденсированные дубильные вещества) [39]. Структурное многообразие танинов представлено на рисунке 1.12. При pH, характерных для вина танины имеют отрицательный заряд.

Фенольные соединения могут реагировать друг с другом, с образованием комплексов [40].



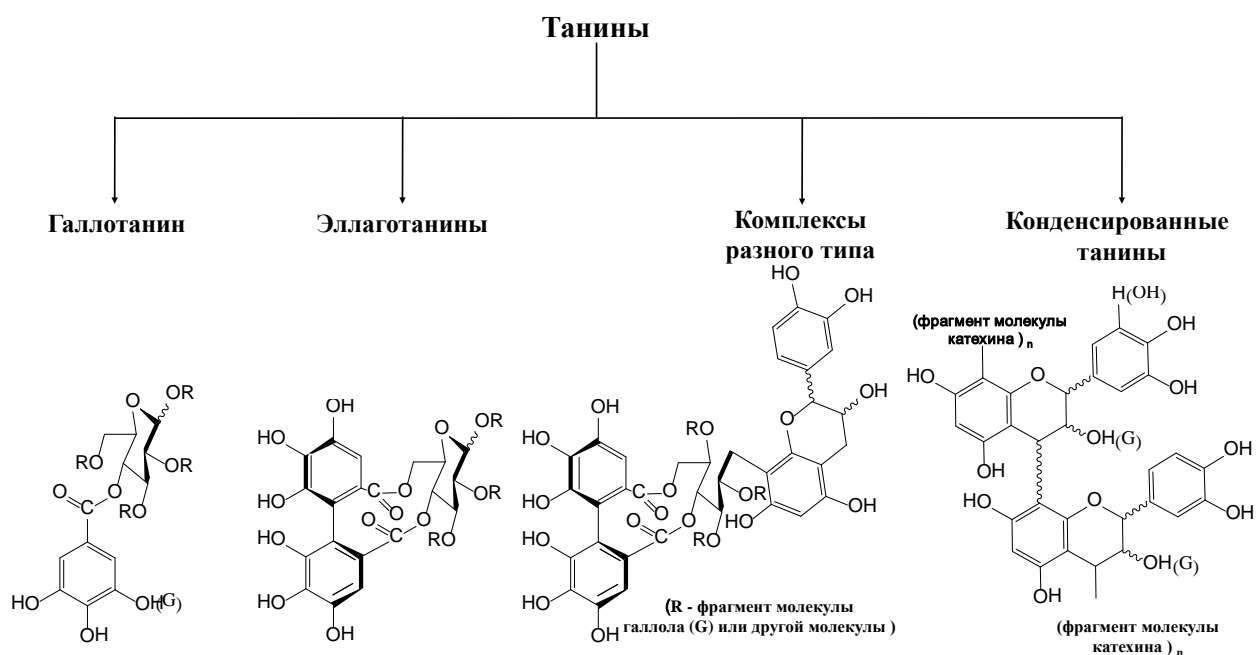


Рисунок 1.12 – Структуры танинов, которые могут содержаться в виноматериалах [41]

**Полисахариды.** Полисахариды представляют собой одну из основных групп макромолекул, которые способствуют повышению его вязкости, а также влияют на стабильность коллоидной системы [6, 36]. Их наличие в винах обусловлено синтезом во время созревания или синтезом в процессе виноделия [36, 42, 43, 44]. Полисахариды могут быть разделены на 3 группы в зависимости от их происхождения (рисунок 1.13):

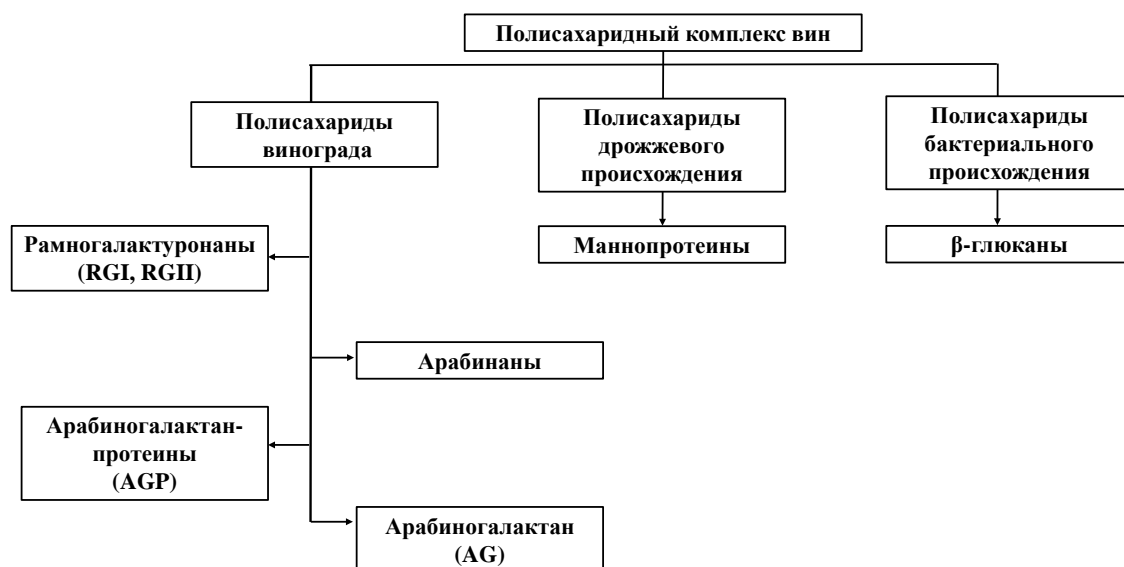


Рисунок 1.13 – Основные типы полисахаридов, содержащихся в вине [41]

Полисахариды винограда: включают в себя пектин, полисахарид, образованный в основном остатками галактуроновой кислоты (гомогалактуронан) и такие пектиновые вещества, такие как арабинаны, арабиногалактаны, протеины арабиногалактана (AGP) и рамногалактуронаны (RGI, RGII) с молекулярной массой в интервале от 40 до 250 кДа [42, 43, 44]. Пектины редко встречаются в готовых винах, так как в процессе брожения происходит их расщепление под действием ферментов. Группа полисахаридов дрожжевого происхождения представлена маннопротеинами (10-450 кДа) и в меньшей степени маннанами [45]. Маннопротеины могут быть добавлены к вину в дозах от  $15 \text{ г ч}^{-1} \text{ дм}^{-3}$  до  $25 \text{ г ч}^{-1} \text{ дм}^{-3}$  для ингибирования осаждения солей винной кислоты [46]. Самый известный представитель группы полисахаридов грибкового происхождения это  $\beta$ -глюкан, источником которого является ботритис серый и молочнокислые бактерии *Pediosoccus*. Эта молекула имеет молекулярную массу 1000 кДа, и является возможной причиной обрастания мембран при фильтрации вина [36].

При pH, характерных для вина некоторые полисахариды имеют высокий отрицательный заряд (рамногалактуронан-II и некоторые полисахариды богатые арабинозой или галактурозой), в то время как другие являются в основном нейтральными или имеют только частичный отрицательный заряд (маннопротеины и тд) [47]. Отрицательно заряженные полисахариды могут взаимодействовать с положительно заряженными белками или группами танинов, что приводит к агрегации и осаждению образовавшихся соединений [48]

**Белки.** Вместе с аминокислотами и пептидами, белки являются основными компонентами азотистой фракции сусел и вин [49, 50]. Белки синтезируются дрожжами в процессе брожения или поступают в сусло только из винограда [49]. Белые и розовые вина могут содержать от 10 до 500 мг  $\text{дм}^{-3}$  белков [6]. Поэтому вызванное их присутствием помутнение является одной из серьезных проблем в производстве качественных белых вин [46, 49, 50]. Красные вина почти не содержат каких-либо свободных белков, так как они осаждаются фенольными соединениями в процессе вызревания вин. Пролинсодержащие пептиды и белки могут образовывать стабильные комплексы с фенолами за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий с образованием водородных связей между карбонильной группой пролинсодержащих веществ и гидроксильными группами фенольных веществ. Это

уменьшает гидрофильный характер белка и увеличивает массу полученного комплекса, который в конечном счете образует осадок [51].

Таким образом, вино является многокомпонентной системой, включающей в себя широкий спектр низко- и высокомолекулярных компонентов. Многие из этих компонентов являются амфолитами, то есть изменяют свой заряд в зависимости от рН среды. Состав функциональных групп компонентов вина весьма разнообразен. Эти группы могут вступать в химические взаимодействия друг с другом, а также с ионами щелочно-земельных или тяжелых металлов, а также ассоциироваться вследствие образования водородных связей. Гидрофобные ароматические структурные элементы полифенолов способны к самоассоциации за счет гидрофобно-гидрофобных взаимодействий (стэкинг-эффекта). Наконец, некоторые из присутствующих в вине солей (например, гидротартрат калия) имеют очень низкое произведение растворимости. Поэтому весьма незначительные изменения внешних условий (давление, температура) их концентрации или рН среды могут привести к выпадению осадка. В рамках одного диссертационного исследования невозможно рассмотреть механизмы отравления мембран всеми присутствующими в вине компонентами. Поэтому представляется целесообразным более детально исследовать те из них, которые являются макрокомпонентами, имеют химическое сродство к ионообменной матрице или потенциально могут взаимодействовать с фиксированными группами мембран. Это гидротартрат калия, сахара (фруктоза, арабиноза, галактуроновая кислота), а также полифенолы (антоцианы и танины).

### **1.3 Отравление мембран в процессах переработки жидких сред пищевой промышленности**

По определению ИЮПАК “Фаулинг (отравление) - это явление, приводящее к падению производительности мембраны в результате осаждения на ее поверхности, в устьях пор или внутри пор, растворенных или взвешенных частиц” [ 52 ]. Фаулинг является основной проблемой современных мембранных технологий. Он увеличивает электрическое и (или) гидравлическое сопротивление и энергопотребление, а также снижает производительность мембранных модулей [53, 54, 55, 56]. Его последствием может стать полная и необратимая деградация

ионообменных мембран [57]. Прерывание производственного процесса с целью регенерации или замены дорогостоящих мембран приводит к дополнительным затратам, что в свою очередь ощутимо увеличивает стоимость мембранных процессов. Доля процедур регенерации и замены мембран в суммарной стоимости процесса может составлять от 20 - 30% (баромембранные процессы) до 40 - 50% (электромембранные процессы) [ 58 ]. Чтобы контролировать или уменьшить фаулинг мембран, чрезвычайно важно знать, как механизмы отравления, так и то, какие из компонентов конкретной обрабатываемой жидкости являются отравляющими веществами. Заметим, что механизмы отравления компонентами виноматериалов могут быть сходными с механизмами отравления мембран другими жидкими пищевыми средами, так как они содержат сходные вещества (антоцианы, аминокислоты, анионы многоосновных карбоновых кислот, протеины). Поэтому этот раздел будет посвящен обзору литературы по фаулингу мембран не только в виноделии, но и в смежных областях.

### **1.3.1 Основные типы отравления мембран**

Все отравляющие вещества классифицируют по размеру, по природе [59] и по прочности связывания с материалом мембраны [60]. Согласно классификации по размеру [7] это:

- растворенные вещества (размер менее 1нм), которые включают ионы, соли, органические кислоты и фенольные соединения;
- коллоидные вещества (размеры от 1 нм до 1 мкм) содержат полисахариды, белки, полимеризованные фенольные соединения и коллоидные агрегаты;
- взвешенные частицы (размер более 1 мкм) включают микроорганизмы (дрожжи и бактерии), остатки клеток, коллоидные агрегаты и кристаллы солей.

Классификация по природе веществ включает в себя [53, 59, 61, 62]: неорганические малорастворимые вещества, способные образовывать осадки (scaling); органические растворимые соединения (масла, полиэлектролиты, аминокислоты и др.); коллоидные частицы (полифенолы, полисахариды); биологические объекты (бактерии, грибы). Это деление является весьма условным,

так как некоторые органические растворенные соединения при определённых условиях становятся коллоидными частицами, а малорастворимыми могут быть не только соли неорганических ( $\text{CaSO}_4$ ), но и органических (КНТ) кислот [63].

Существуют обратимое и необратимое отравление мембран [64] (рисунок 1.14).

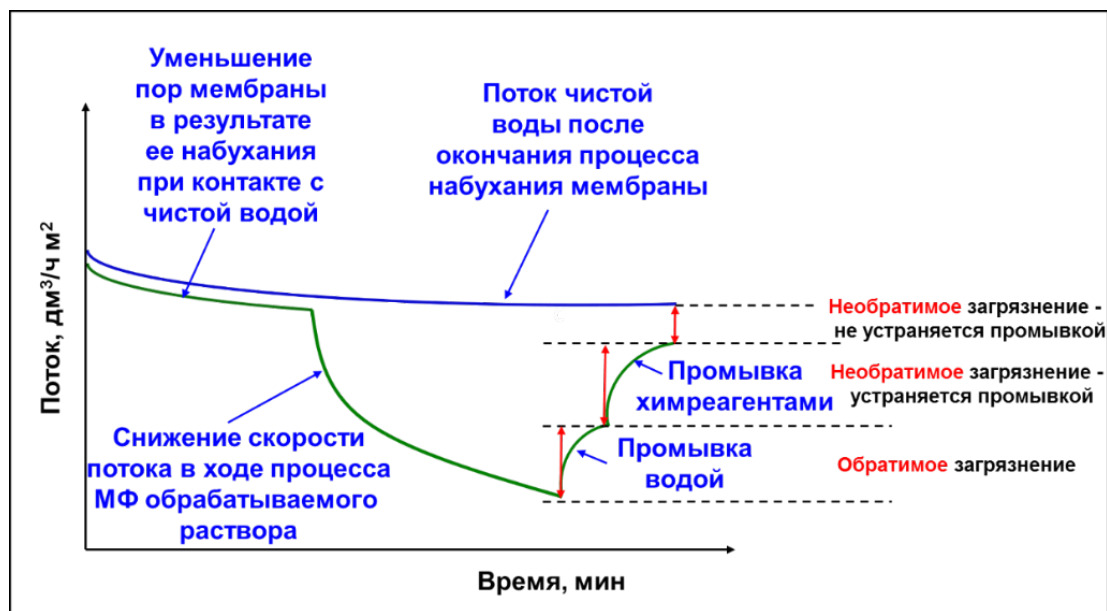


Рисунок 1.14 – Схематичная иллюстрация влияния обратимого и необратимого отравления на производительность МФ мембран [64]

К обратимым загрязнениям причисляют те, которые нетрудно удалить с поверхности мембран, например, простой промывкой. Необратимое отравление подразумевает взаимодействие компонентов перерабатываемой жидкости с поверхностью мембраны и друг с другом с образованием плотного «сшитого» слоя, который невозможно удалить, промывая мембраны водой или растворами химических реагентов.

Различают внутреннее и внешнее отравление мембран [7]. Первое обусловлено адсорбцией мелких частиц и макромолекул в пределах внутренней структуры пор. Второе вызвано сорбцией больших макромолекул и частиц на поверхности мембран.

Анализ литературных данных [1, 2, 36] показывает, что к настоящему времени достигнуты значительные успехи в идентификации соединений, участвующих в загрязнении мембран при переработке многокомпонентных растворов (молока, вина, соков). Однако, по-прежнему не хватает знаний о

механизмах, вызывающих это загрязнение. Наиболее изученными, по-видимому, являются процессы отравления микро- и ультрафильтрационных мембран [7, 65, 66, 67, 68] с участием протеинов, полисахаридов и полифенолов.

### 1.3.2 Механизмы отравления микро- и ультрафильтрационных мембран

В работах [65, 69,] показано, что производительность МФ модулей, применяемых для осветления вина со временем падает. Причиной этого падения является сорбция в порах и на поверхности мембран [65, 68, 70] как положительно заряженных (окрашенные и неокрашенные полимеризованные фенольные соединения, белки, волокна целлюлозы), так и отрицательно заряженных (дрожжевые полисахариды, танины, пектины, декстраны, глюканы) коллоидных частиц. Причем, *полифенолы* играют решающую роль в накоплении и увеличении доли необратимых осадков на поверхности мембран не только в виноделии, но и в производстве других напитков (соки, пиво) [14, 71, 72]. Участие винных полифенолов в фаулинге мембран было доказано с помощью метода ВЭЖХ при анализе экстракта подкисленного метанола после промывания им отравленной мембраны [73] (другие компоненты вина не растворимы в этом растворителе). Установлено, что отравление полифенолами может протекать по ситовому механизму вследствие блокирования пор УФ мембран коллоидными частицами, а также в результате  $\pi$ - $\pi$  (стэкинг) [69] и (или) электростатических взаимодействий [8, 65, 69, 71, 73, 74, 75, 76]. Как уже упоминалось в разделе 1.2, полифенолы являются амфифильными молекулами с гидрофобными ароматическими кольцами и гидрофильными фенольными гидроксигруппами. Поэтому их адсорбция включает в себя как гидрофобные взаимодействия, так и образование водородных связей. В случае фенольных соединений с низкой полярностью преобладают гидрофобные взаимодействия. Результаты исследований взаимосвязи между адсорбцией фенольных соединений и полярностью поверхности мембран [69, 74] показывают, что флаван-3-олы и процианидины в основном реагируют как кислоты Льюиса (выступают донором протонов и (или) акцептором пары электронов). С увеличением блоков представляющих собой простые фенолы в фенольном каркасе

полифенольного соединения, сродство соединений к поверхности значительно усиливается независимо от полярности последней [74].

Коллоидные частицы в вине во время фильтрации могут быть стабильными или нестабильными в зависимости от рН, ионной силы, типа и состава растворителя, гидродинамических условий и характеристик поверхности мембран [77, 78, 79]. Степень отравления МФ мембран полифенолами зависит от состава коллоидных частиц и/или их комплексов, и агрегатов [78].

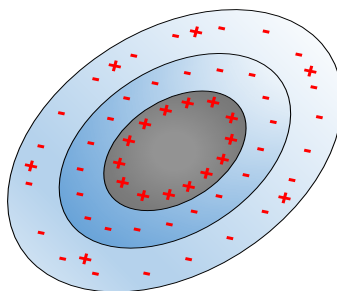


Рисунок 1.15 – Схематичное изображение коллоидной частицы, образованной комплексами антоцианинов и танинов с щелочными металлами

На рисунке 1.15 представлено схематичное изображение коллоидной частицы, которое соответствует модели, разработанной Гуи, Чапманом и Штерном [58, 80]. Согласно этой модели ядро частицы, обладая избыточным положительным зарядом, способно притягивать отрицательно заряженные частицы из объёма раствора за счет электростатических сил. Эти ионы образуют плотную часть двойного электрического слоя (ДЭС) и компенсируют большую часть избыточного положительного заряда. Подвижные анионы, находящиеся в диффузной части ДЭС нейтрализуют остаточный положительный заряд. Таким образом, ядро коллоидной частицы имеет некоторый нескомпенсированный заряд, что может привести к его присоединению к поверхности мембраны, если та заряжена отрицательно [66]. Помимо электростатических взаимодействий явления адсорбции, адгезии и агрегации коллоидов на поверхности мембран (гетерокоагуляция) могут происходить за счет сил Лифшица-Ван-дер-Ваальса (взаимодействия между диполями: постоянными и индуцированными), а также реакций протонирования - депротонирования веществ, являющихся кислотами (основаниями) Льюиса [81].

Что касается **белков (протеинов)**, то снижение производительности баромембранных модулей, например, при получении бычьего сывороточного

альбумина или в молочной промышленности, связано с адсорбцией протеинов как на поверхности, так и внутри пор мембраны; блокированием пор мембран белковыми агрегатами, образовавшимися вследствие процесса денатурации; а также формированием на поверхности мембран слоя геля вследствие явления концентрационной поляризации [ 82 , 83 ]. Механизмы отравления МФ и УФ мембран протеинами сходны с выявленными для полифенолов: имеют место гидрофобные взаимодействия с материалом мембраны, а также интермолекулярные взаимодействия (образование водородных связей, реакции протонирования-депротонирования) между молекулами самого протеина [84].

Влияние протеинов на отравление мембран в процессах осветления и стабилизации вин изучено слабо, поскольку долгое время считалось, что большая их часть удаляется перед фильтрацией с помощью оклейки бентонитом. Вместе с тем, Mateus и др. [79] и Carvalho и др. [85] обнаружили, что даже в небольших концентрациях протеины усиливают процесс отравления мембран. Полифенолы могут взаимодействовать с белками, действуя подобно полидентатным лигандам, с образованием сети белково-дубильных комплексов, что приводит к более высокому числу агрегатов [77, 79, 85].

***Отравление полисахаридами*** не вызывает столь значительного, как в случае протеинов, увеличения гидравлического сопротивления МФ и УФ мембран. Считается, что при рН, которые характерны для вин, гидроксильные группы полисахаридов выступают в роли оснований Льюиса. Они являются донорами электронной пары и акцепторами протонов [74, 86], и именно эта способность в основном определяет характер взаимодействия полисахаридов и мембран. Поскольку полисахариды имеют гидрофильные полярные группы и гидрофобные углеродные цепи, их способность к взаимодействию с материалом МФ и УФ мембран во многом зависит от баланса между гидрофильной и гидрофобной составляющими. Чем больше гидроксильных групп имеет полисахарид, тем крепче его водородные связи с адсорбированной на гидрофильной поверхности мембраны водой [ 87, 69]. Помимо водородных связей в этом случае могут возникать и электростатические взаимодействия между полярными группами полисахаридов и мембран [88]. С увеличением гидрофобной составляющей полисахаридов растет их способность адсорбироваться на гидрофобную поверхность. Вместе с тем, по



данным [69] гидрофобные материалы полипропилен и полиэфирсульфон, которые имеют близкие углы смачивания водой (соответственно  $75^{\circ}$  и  $78^{\circ}$ ), обладают различной способностью к сорбции полисахаридов. Несколько противоречивыми представляются и данные о характере взаимодействий полисахаридов с полифенолами. По одним данным [8, 86] при совместном присутствии полисахаридов и полифенолов отравление мембран усиливается вследствие образования коллоидных агрегатов. С использованием СЭМ показано [65], что коллоидные агрегаты, имеющие значительно меньший радиус, чем размер пор мембран, сорбируются преимущественно в порах приповерхностного слоя, частично блокируя их. Это приводит к образованию тонких слоев органического осадка на поверхности мембран. По другим данным [75, 79, 85] некоторые нейтральные и анионные полисахариды могут разрывать связи в нерастворимых соединениях состава полифенол / протеин с образованием растворимых соединений состава протеин / полифенол / углеводов. Однако углеводы должны иметь ионный характер, а также достаточный размер и гибкость цепей, чтобы образовывать такие соединения.

**Биообрастание** - особый класс органических загрязнений [ 89 ]. Это динамический процесс колонизации мембран бактериями, грибами и другими эукариотическими микроорганизмами [79, 90]; рост и развитие, которых приводит к образованию микробной биопленки – структурированному конгломерату микроорганизмов (клетки плотно упакованы и прочно прикреплены друг к другу), инкапсулированному во внеклеточный матрикс (слизь, состоящая из полимерных молекул (экзополисахариды, белки, ДНК, гликопротеины). На рисунке 1.16 показаны различные стадии формирования биопленки [ 91 ]. Первые микроорганизмы адсорбируются на поверхности за счет Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий (стадия 1) и закрепляются на ней с помощью фимбрий, обеспечивающих прочную адгезию (стадия 2). При этом образующийся внеклеточный матрикс удерживает всю колонию (стадия 3: созревание). Далее следуют рост биопленки (стадия 4) и дисперсия (стадия 5), заключающаяся в изменении формы и размеров колонии за счет выброса отдельных клеток. Из исследований, представленных в [92] следует, что отдельные микроорганизмы могут адсорбироваться поверхностью мембран уже в первые часы работы мембранных

модулей. Источником микробного загрязнения могут быть трубопроводы, резервуары для хранения, системы подготовки жидких сред (ионообменные колонны, дегазаторы, флокулянты и т.д.), предшествующие мембранным аппаратам [92].

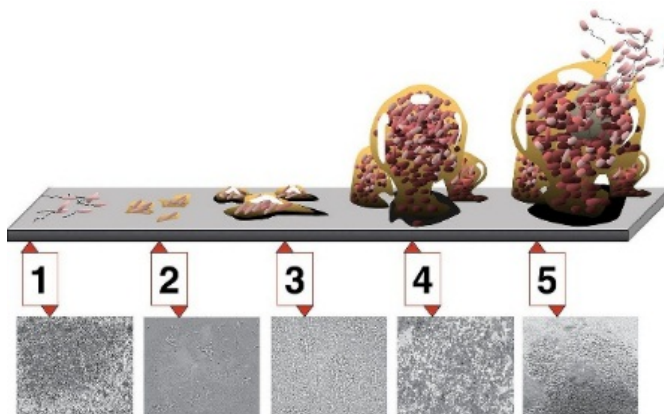


Рисунок 1.16 – Стадии формирования биопленки: (1) первичное прикрепление микроорганизмов, (2) окончательное прикрепление, (3) созревание I, (4) созревание II (или рост), (5) дисперсия [91]

Этот тип загрязнений представляет большую проблему, особенно для пищевой, фармацевтической промышленности и медицинских приложений мембранных технологий и потому является достаточно хорошо изученным применительно к мембранам, используемым в баромембранных процессах [70, 71, 78, 93, 94, 95, 96]. Способы борьбы с этим видом отравлений в основном сводятся к использованию специальных бактерицидных мембран [97] и периодической стерилизации мембранных модулей [98, 99].

### 1.3.3 Отравление функционализированных ОО, НФ, ИОМ мембран

Наиболее изученной является деградация характеристик функционализированных (имеющих функциональные группы) ОО, НФ, ИОМ мембран, вызванная *осаждением на поверхности и/или внутри пор мембран неорганических солей*, вследствие локального превышения произведения растворимости или сдвига рН [100, 101, 102, 103]. В ряде работ [102, 104] показано, что его интенсивность зависит от произведения растворимости и химического состава присутствующих в растворе компонентов; размера частиц и

их концентрации; морфологии и степени гидрофобности поверхности мембран; температуры объема и поверхности мембран [105], а также скорости потока раствора.

Осадкообразование, связанное с превышением произведения растворимости (ПР), в основном вызвано присутствием в перерабатываемых растворах катионов магния, кальция, бария и анионов угольной и серной кислоты [56, 105, 106, 107]. Скорость выпадения осадка, его структура и способность удерживаться на поверхности ИОМ во многом определяется соотношением ионов кальция и магния в перерабатываемых растворах [108]. Щелочная среда способствует образованию осадков. В кислой среде, напротив, они могут растворяться (рисунок 1.17). Генерация  $H^+$ ,  $OH^-$  ионов на границах мембрана/раствор в канале обессоливания ЭД приводит к увеличению pH у поверхности КОМ и, как следствие, к усилению осадкообразования. В то же время, создаваемый у АОМ «протонный барьер» частично предотвращает осаждение солей на поверхности мембран [109]. Если область превышения ПР находится вблизи границы мембрана/раствор, образование осадка происходит на поверхности мембраны. В том случае, когда эта область находится далеко от поверхности, кристаллы образуются в объеме и мигрируют к поверхности [110]. Установлено, что некоторые ионы могут подавлять образование осадков других ионов [108, 111, 112].

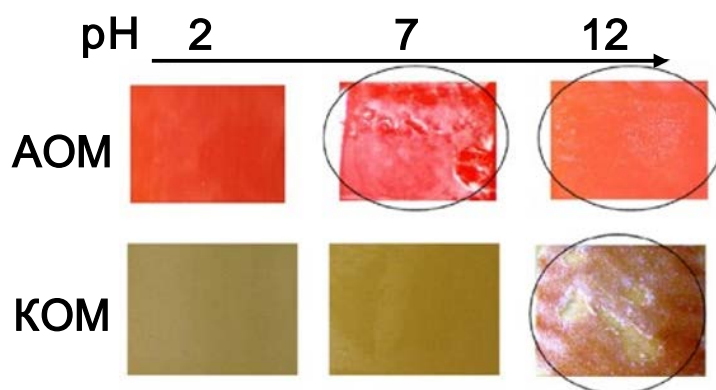


Рисунок 1.17 – Осадкообразование у поверхности КОМ и АОМ в зависимости от pH раствора, который содержит ионы  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$ ,  $CO_3^{2-}$ .

Адаптировано из [113].

Ряд исследователей отмечает, что электрическая и геометрическая неоднородность поверхности мембран, по-видимому, играют двойственную роль в

процессах осадкообразования. Мембраны с шероховатой поверхностью более подвержены осадкообразованию по сравнению с мембранами, имеющими гладкую поверхность [114]. В серии работ, проведенных российскими [103, 115] и зарубежными [101, 116] учеными показано, что более интенсивно осадкообразование идет на гетерогенных мембранах по сравнению с гомогенными. В случае гомогенных мембран осадок в основном локализуется на их поверхности, тогда как в случае гетерогенных мембран он образуется не только на поверхности, но и внутри макропор [101] (рисунок 1.18).

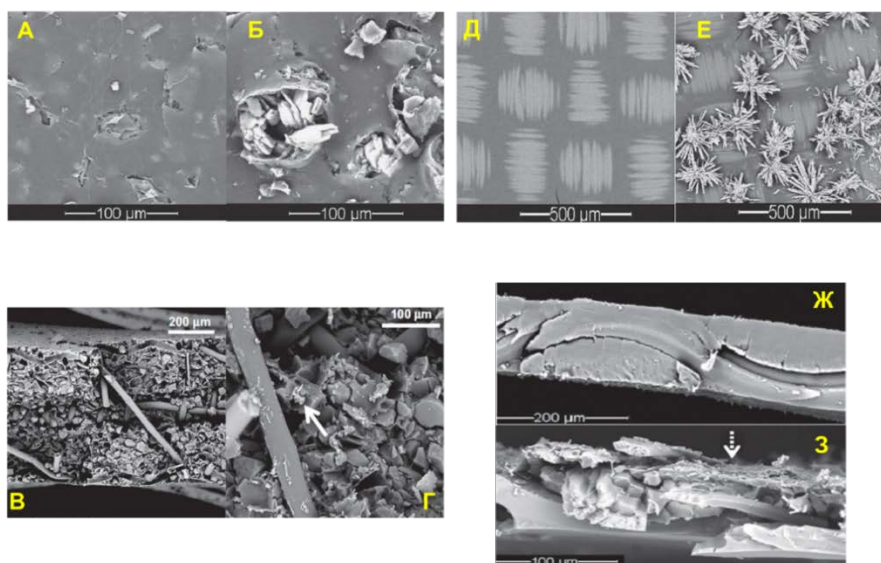


Рисунок 1.18 – СЭМ-изображения поверхности (а, б) и поперечных срезов (в, г) набухшей гетерогенной мембраны МА-40 до (а, в) и после отравления (б, г), а также СЭМ-изображения поверхности (д, е) и поперечных срезов (ж, з) набухшей гомогенной мембраны АМV до (д, ж) и после отравления (е, з). Адаптировано из [101]

В случае ЭД с использованием гетерогенных мембран, таких как российские мембраны МА-40 или МК-40, осадок локализуется на поверхности ионообменных зерен, инкорпорированных в полиэтилен, служащий связующим материалом [101, 117]. Частичное экранирование поверхности мембран осадком ведет к усилению генерации  $H^+$  и  $OH^-$  ионов, а, следовательно, к увеличению осадкообразования на той стороне мембраны, которая контактирует с ионами гидроксила – продуктами диссоциации воды [101]. Этот эффект объясняется частичным экранированием проводящей поверхности, что приводит к увеличению

степени ее поляризации. В работе [118] показано, что развитие неравновесной электроконвекции в значительной мере снижает возможность образования осадков на поверхности мембран. Причем, интенсивному развитию этого сопряженного эффекта концентрационной поляризации способствуют применение импульсных токовых режимов, а также высокая гидрофобность поверхности ИОМ.

**Отравление ионообменных мембран высокомолекулярными органическими коллоидами** (протеины, полифенолы, полисахариды или их ассоциаты) и **низкомолекулярными растворенными органическими веществами** (аминокислоты, многоосновные карбоновые кислоты) является наименее изученным типом фаулинга не смотря на то, что этой проблеме посвящено достаточно большое количество работ [53, 54, 57, 119, 120, 121, 122]. Основным различием этих веществ является то, что коллоидное состояние органических молекул поддерживается слабыми, ван-дер-ваальсовыми силами притяжения и электростатическими силами отталкивания, в отличие от обычных органических молекул, которые преимущественно имеют ковалентные связи [123]. Показано, что при совместном присутствии растворимых и коллоидных органических веществ возможна взаимная коагуляция, сопровождающаяся увеличением массы осадка [124]. Присутствие в растворе ионов железа и кальция также усиливают этот эффект [124].

В общем случае выделяют следующие факторы, влияющие на формирование органических загрязнений функционализированных мембран [121, 122, 124, 125]:

- а) характеристики растворов (рН, заряд и размер частиц, концентрация, ионная сила) [120, 121];
- б) характеристики мембран (тип материала, поверхностный заряд, размер пор, шероховатость, гидрофобность) [57, 126];
- в) движущая сила (плотность тока или напряжение, трансмембранное давление) [127].

Основные усилия исследователей сфокусированы на анионообменных мембранах (АОМ), поскольку большинство обрабатываемых с использованием ИОМ растворов содержат отрицательно заряженные коллоидные частицы, которые способны взаимодействовать с положительно заряженными фиксированными группами АОМ [61, 63, 128]. В случае переработки амфолит содержащих

растворов (аминокислоты [54], пептиды [125]) подкисление или подщелачивание перерабатываемого раствора вследствие добавления кислоты (щелочи) [125]) или усиления генерации  $H^+/OH^-$  ионов у поверхности мембран при токах, превышающих предельные [54], может приводить к усилению осадкообразования вследствие приобретения амфолитом заряда, противоположного знаку заряда фиксированных групп.

В работах [129, 130] экспериментально найдена следующая взаимосвязь между структурой АОМ и степенью их отравления ароматическими органическими соединениями (рисунок 1.19):

- а) АОМ, имеющие алифатическую матрицу, отравляются слабее, чем в случае ароматической матрицы;
- б) чем больше длина цепи алкильных групп в АОМ, тем более выражено отравление.

Из этих данных следует что, гидрофобно-гидрофобные взаимодействия (или  $\pi$ - $\pi$  взаимодействия) являются одним из преимущественных механизмов отравления АОМ ароматическими органическими соединениями.

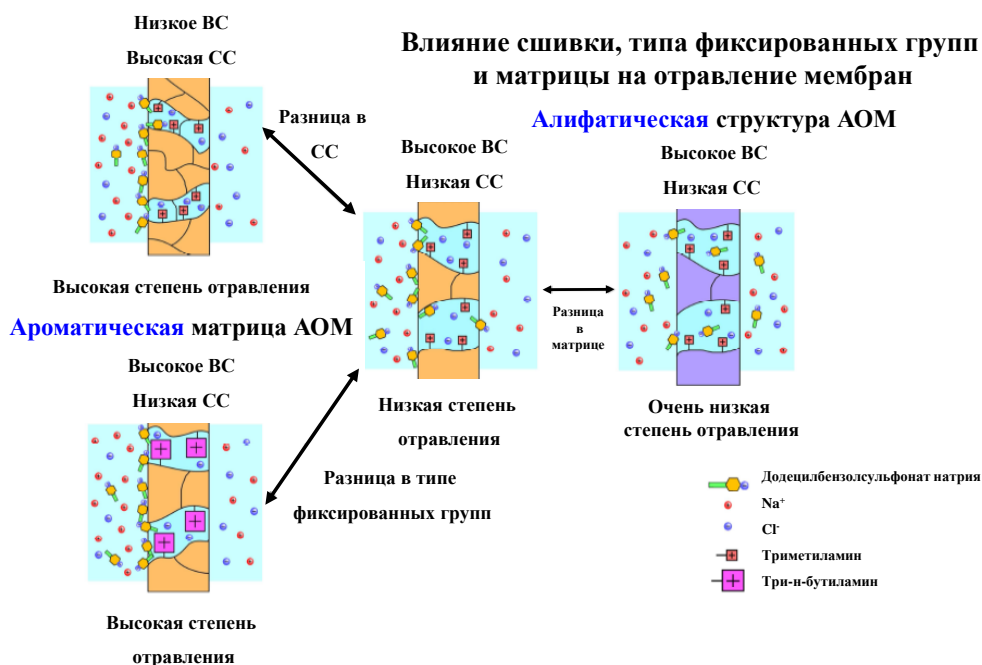


Рисунок 1.19 – Взаимосвязь между структурой АОМ и степенью их отравления ароматическими органическими соединениями (ВС - влагосодержание, СС - степень сшивки)

Вместе с тем, в тех же работах [129, 130] показано: чем больше влагоёмкость мембраны (которая зависит от количества и химической природы фиксированных групп), тем сильнее осадок на ее поверхности. Этот факт заставляет обратить внимание на диполь-дипольные взаимодействия и образование водородных связей между функциональными группами и отравляющими веществами.

В работе [119] высказано предположение, что наиболее вероятной причиной снижения производительности электродиализных аппаратов в процессах стабилизации вина являются полифенолы: антоцианы и их соединения с танинами и (или) полисахаридами. Однако причины наблюдаемого явления подробно не рассматривались. В работе Ghalloussi и Garsia-Vasquez [57] показано, что длительная эксплуатация гомогенных АОМ в пищевых средах приводит к потере механической стойкости, увеличению влагоёмкости, диффузионной проницаемости и толщины мембран, а также снижению углов смачивания их поверхности. Форма зависимости электропроводность мембран – время эксплуатации в ЭД аппарате имеет немонотонный характер. Высказано предположение, что причиной наблюдаемых явлений, в первую очередь, является разрушение инертного наполнителя из поливинилхлорида, а также образование внутри пор мембраны сетчатых структур из коллоидных частиц.

Что касается *биообращения*, то наиболее остро эта проблема касается АОМ, имеющих азотсодержащие функциональные группы, которые являются питательной средой для микроорганизмов [131]. Эта проблема вновь стала весьма актуальной в связи с быстрым развитием биологических топливных элементов [132, 133], биореакторов с ИОМ, предназначенных для переработки биомассы [134], а также «биологического» обезвреживания воды [135, 136, 137]. Вместе с тем, круг работ, посвященных изучению механизмов биообращения ИОМ пока весьма ограничен [135, 136].

Таким образом, отравление функционализированных (заряженных) мембран является сложным многофакторным процессом. Применительно к этим ОО, НФ, ИОМ мембранам наиболее полно изучены механизмы осадкообразования неорганических составляющих жидких сред, а также процессы биообращения. Вместе с тем, отравление органическими и биологически активными веществами ИОМ и других мембран с заряженной поверхностью (ОО, НФ) изучено крайне

недостаточно для того, чтобы разработать эффективные меры для борьбы с этим явлением. В частности, в научной литературе не удалось найти сведений о том, что происходит с органическими амфолитами (антоцианы, кислые соли многоосновных органических кислот и их смеси) и ароматическими соединениями в объеме и на поверхности мембран? Данные о влиянии этих веществ на транспортные и электрохимические характеристики АОМ носят отрывочный и, иногда, противоречивый характер.

## **Выводы к главе 1**

Анализ литературных источников показывает, что экологически целесообразные мембранные технологии активно заменяют традиционные химические и физико-химические методы осветления, управления содержанием сахара и алкоголя, а также стабилизации вин. Эти же методы активно используются для переработки других жидких сред (соки, молоко и др.), для биологической очистки воды, а также извлечения ценных компонентов из биомассы, в фармацевтической промышленности и медицине. Перерабатываемые жидкие среды, в частности, вино, являются сложными многокомпонентными системами. Вещества, входящие в их состав, отличаются по размеру и зачастую являются амфолитами и (или) имеют гидрофобную углеродную матрицу и гидрофильные полярные группы.

Отравление мембран компонентами вина является серьезной проблемой как в случае баромембранных, так и в случае электромембранных процессов. Оно является причиной увеличения энергозатрат и снижения производительности мембранных модулей, а также выхода из строя самой дорогой составляющей мембранных модулей – мембран и появления в конечном продукте новых, зачастую токсичных, веществ.

Наиболее изученными являются механизмы деградации мембран, предназначенных для баромембранных процессов переработки пищевых и биологически активных растворов. Установлено, что осадкообразование на поверхности и в порах мембран в основном связано с локальным превышением произведения растворимости компонентов жидких сред. Отравление мембран, как правило, обусловлено электростатическими, гидрофобно-гидрофобными или Ван-



дер-Ваальсовыми взаимодействиями органических веществ друг с другом и поверхностью мембран, а также с образованием водородных связей или протеканием реакций протонирования-депротонирования между структурными элементами жидких сред и функциональными группами мембран. Наиболее часто среди отравляющих веществ упоминаются полифенолы, протеины и полисахариды, химическая структура которых предполагает возможность одновременного осуществления нескольких типов взаимодействий. В случае МФ и УФ мембран основную роль в ухудшении их транспортных характеристик играет ситовой эффект. Для ОО, НФ и ИОМ мембран, имеющих функциональные группы на первое место должны выходить электростатические и химические взаимодействия, связанные с зарядом поверхности и стенок пор исследуемых мембран. В научной литературе есть упоминания о том, что изменение рН среды вследствие добавления в питающий раствор кислоты или щелочи, а также генерации  $H^+$ ,  $OH^-$  ионов на границе ИОМ/раствор могут изменять степень отравления мембран. Однако эти исследования не являются систематическими и, насколько нам известно, проведены только в отношении протеинов и некоторых аминокислот. Нам удалось найти весьма ограниченное количество работ, посвященных изучению взаимосвязи: характер отравления ИОМ вином – деградация структуры мембран – изменение ее электропроводности и диффузионной проницаемости. Влияние отдельных компонентов вина на процесс отравления, а также электрохимическое поведение отравленных компонентами вина (или вином) АОМ, по-видимому, еще на изучалось.

**Целью работы** является получение новых знаний о механизмах влияния амфолитов, входящих в состав модельных растворов вина, на транспортные и электрохимические характеристики анионообменных мембран.

**Задачи исследования:**

- изучить, влияние природы амфолита (способность к протонированию – депротонированию, степень гидратации) на структурные и транспортные характеристики АОМ;
- определить возможные механизмы отравления объема АОМ органическими амфолитами - компонентами вина;

- оценить характер воздействия амфолитов на поверхность АОМ и выявить взаимосвязь между характеристиками этой поверхности и развитием сопряженных эффектов кон-центрационной поляризации: генерацией  $H^+$ ,  $OH^-$  ионов и неравновесной электрокон-векцией.

## 2 Объекты и методы исследования

### 2.1 Объекты исследования

**Ионообменные смолы.** Для исследования механизмов отравления анионообменных материалов были выбраны смолы российского производства АВ-17-2, АВ-17-8, ЭДЭ-10П, которые используют для изготовления гетерогенных АОМ. Смолы марки АВ-17 состоят из полистирольной матрицы и (согласно данным фирм-производителей [ 138 ]) в основном содержат четвертичные аминогруппы. Степень сшивки этих материалов варьируется путём различного (%) количества сшивающего агента – дивинилбензола (ДВБ), вводимого в реакционную смесь при синтезе ионообменных смол (указывается последней цифрой в маркировке ионита). Среднеосновный анионит ЭДЭ-10П согласно [139] получают поликонденсацией полиэтилен-полиаминов с эпихлоргидрином, который служит сшивающим агентом. Функциональными группами в этой смоле являются, в основном, вторичные и третичные аминогруппы алифатического ряда и около 20 % групп четвертичных аммониевых оснований. Эти смолы используют для получения гетерогенных мембран МА-40 (ЭДЭ-10П) и МА-41 (АВ-17-8).

Таблица 2.1 – Некоторые характеристики исследуемых ионообменных смол

Анионит	Фиксированные группы	$Q_{\text{ПОЕ}}$ , мм/см <sup>3</sup> наб.
АВ-17-2	$-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$	-
АВ-17-8	$-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$	1.24[139]
ЭДЭ-10П	$-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ $\text{NH}(\text{CH}_3)_2^+$ $\text{NH}_2(\text{CH}_3)^+$	2.34[139]

**Ионообменные мембраны.** Выбор АОМ обусловлен их широким использованием в пищевой промышленности. Некоторые из характеристик этих мембран представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Некоторые характеристики исследуемых АОМ

Мембрана	Фиксированные группы	Матрица	Инертное связующее	Толщина, мкм
Гомогенные мембраны				
АХ	$-N^+(CH_3)_3$	-	-	$160 \pm 10$
АМХ	$-N^+(CH_3)_3$	ПС	ПВХ	$130 \pm 10$
АМХ-Sb	$-N^+(CH_3)_3$	ПС	ПВХ	$130 \pm 10$
Гетерогенные мембраны				
МА-41	$-N^+(CH_3)_3$	ПС	ДВБ	$480 \pm 10$
МА-41П	$-N^+(CH_3)_3$	ПС	ДВБ	$500 \pm 10$
МА-40	$=NH^+, -NH_2^+, \equiv N$	ЭХГ	ПЭПА	$545 \pm 10$

Гомогенные мембраны АМХ, АМХ-Sb (фирма-производитель Astom, Tokuyama Soda, Япония) и АХ изготавливают «пастовым методом» [ 140 ]. Инертным связующим является поливинилхлорид. Матрицей ионообменного материала является случайно сшитый сополимер стирола и дивинилбензола с преимущественно триалкилзамещенными аммониевыми основаниями в качестве фиксированных групп. Согласно работе [ 141 ], в мембранах присутствуют вторичные и третичные аминогруппы, количество которых в процессе хранения и эксплуатации увеличивается.

Гетерогенные мембраны МА-40, МА-41 и МА-41П (фирма-производитель ОАО Щекиноазот) изготавливают методом горячего прессования анионообменных смол ЭДЭ-10П, АВ-17 и АВ-17-2П соответственно. В качестве инертного наполнителя используют полиэтилен низкого давления, армирующей тканью служит капроновая сетка.

**Исследуемые растворы.** Исследование характеристик мембран проводилось в одно- и многокомпонентных растворах, приготовленных на основе дистиллированной воды (электропроводность  $0.5 \text{ мкСм см}^{-1}$ ;  $\text{pH}=5.5$ ;  $25^\circ\text{C}$ ).

Для приготовления рабочих растворов использовались твердые хлорид натрия, хлорид кальция, хлорид калия, гидротартрат калия, винная кислота, жидкие молочная и уксусная кислоты, (производитель ОАО Вектон, Россия), твердая L(+)-

арабиноза (производитель Pangeas) и D(-) - галактуроновая кислота (производитель Fluka). Все вещества имели квалификацию ч.д.а.

В состав стандартного модельного раствора (WSTS), имитирующего красное вино входили следующие компоненты:

- винная кислота 2 г/дм<sup>3</sup>;
- KCl 0.4 г/дм<sup>3</sup>;
- CaCl<sub>2</sub> 0.36 г/дм<sup>3</sup>;
- уксусная кислота 0.48 г/дм<sup>3</sup>;
- молочная кислота 1 г/дм<sup>3</sup>;
- pH = 3.25.

В этот стандартный модельный раствор поочередно добавляли отдельные компоненты вина: антоцианы (Ant), танины (Tan), галактуроновою кислоту (Ga), арабинозу (Ar) или их смеси.

Кроме того, использовали красное сухое вино двух марок, состав которых представлен одним и тем же набором сортов винограда (сира, мурведр, гренаш): Pays d'Herault (Domaine d'Onairac, Франция, 2013) с pH 3.5 и содержанием этанола 12% об. и Mourvedre – Syrah de Gai-Kodzor (Gai-Kodzor, Россия, 2013) с pH 3.5 и содержанием этанола 12.5 % об.

## **2.2 Методика изучения кинетики сорбции антоцианов ионообменными смолами**

Для определения массовой концентрации в исследуемых растворах суммы антоцианов в пересчете на цианидин-3-глюкозид использовали методику [142]. Методика, разработанная для определения антоцианов в вине и соках, основана на специфической для антоцианов обратимой трансформации хромофора в зависимости от pH среды (см. раздел 3.3).

Навески ионита, массой 0.5 г заливали 10 см<sup>3</sup> водного или 0.1 М раствора КНТ, концентрация антоцианов в которых равнялась 11±1 мг/дм<sup>3</sup>. Через заданный промежуток времени (от 5 до 180 мин) из каждой ёмкости отбирали две пробы объемом 1 см<sup>3</sup> и доводили до объема 10 см<sup>3</sup> буферными растворами, имеющими pH = 1 и pH = 4.5. Через 15 мин. определяли оптическую плотность полученных

растворов в кювете с длиной оптического пути 1 см при длинах волн 520 и 700 нм. Измерения проводили на спектрофотометре *LEKI SS 2107*.

Оптическую плотность суммы антоцианов рассчитывали, как разность оптических плотностей растворов при разных длинах волн и значениях pH по формуле:

$$A = (A_{520} - A_{700})_{pH=1} - (A_{520} - A_{700})_{pH=4.5} \quad (2.1)$$

Определение массовой концентрации общего содержания антоцианинов  $C_{ц}$ , мг/дм<sup>3</sup>, в пересчете на цианидин – 3 – глюкозид осуществляли по формуле:

$$C_{ц} = \frac{AM_{ц}V_1}{V_2\varepsilon l} \times 10^3, \quad (2.2)$$

где  $A$  – измеренная оптическая плотность суммы антоцианов;

$M_{ц}$  – молекулярная масса цианидин – 3 – глюкозида, равная 449.2 г/моль;

$V_1$  – объем мерной колбы, взятой для разбавления, см<sup>3</sup>;

$V_2$  – объем пробы, отобранный для анализа, см<sup>3</sup>;

$\varepsilon$  – молярный коэффициент экстинкции цианидин – 3 – глюкозида, равный 26900 [моль\*см/дм<sup>3</sup>]<sup>-1</sup>;

$l$  – длина оптического пути кюветы, равная 1 см.

При расчёте значения массовой концентрации антоцианов сорбируемых исследуемой ионообменной смолой использовали уравнение:

$$C_{ц.смолы} = \frac{(C_{ц.исх} - C_{ц.текущ.})V_2}{V_{смолы}} \quad (2.3)$$

$$V_{смолы} = m\rho, \quad (2.4)$$

где  $m$  – масса смолы, г;

$\rho$  – плотность смолы, г/см<sup>3</sup>.

Правильность определения концентраций антоцианов была проверена методом «введено – получено». Соотношение объем/концентрации раствора - масса ионита подбирали таким образом, чтобы время достижения состояния

равновесия в системе раствор антоциана/навеска смолы составляло не менее 40 минут. Эксперименты проводили при значениях рН исходных растворов, равных 3.7, 6.8, 9.0.

## **2.3 Методы исследования характеристик ионообменных мембран**

Перед проведением исследований все образцы исследуемых АОМ прошли стандартную солевую подготовку [143] и были уравновешены с 0.02 М раствором NaCl.

### **2.3.1 Морфология и рельеф поверхности**

Методы визуализации традиционно применяют для изучения процессов отравления мембран. Оптическую микроскопию, как правило, используют при исследовании характера распределения и возможной структуры загрязнений вдоль поверхности или внутри мембраны. Более мощные методы, такие как сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) и атомно-силовая микроскопия (АСМ) применяются для визуализации каких-либо изменений в структуре пор, полимерной матрицы и рельефа поверхности мембран [144].

#### **2.3.1.1. Оптическая микроскопия**

Оптическая микроскопия является простым, экспрессным, относительно недорогим, но в то же время эффективным методом характеристики свойств изучаемого объекта. Это наиболее простой способ визуализации осадка на поверхности и внутри мембраны [144]. По сравнению с другими микроскопическими методами, разрешение светового микроскопа слабее (около 1 мкм). Поэтому его применение оправдано только для наблюдения за крупными частицами, которые имеют размеры более 1 мкм. Вместе с тем, только оптическая микроскопия позволяет проследить за цветовыми переходами, которые характерны для антоцианов и их соединений с другими компонентами вина при различных значениях рН.

Визуализацию поверхности и срезов воздушно-сухих и набухших коммерческих и исследуемых мембран осуществляли с помощью оптического микроскопа Альтами БИО-2, снабжённого цифровой окулярной USB камерой UCMOSO5100KPA (4x, 10x, 40x увеличение). Один из исходных образцов, предварительно прошедших солевую подготовку, оставляли для сравнения.

Подготовка двух других образцов включала в себя следующие стадии.

Стадия I. Образец мембраны помещали в двухкамерную ячейку. Через одну из ее камер циркулировала дистиллированная вода, а через другую – исследуемая жидкая среда, компоненты которой могли быть причиной отравления мембраны (время такого контакта в часах обозначено подстрочным индексом).

Стадия II. Полученный на стадии I образец выдерживали в буферном растворе с заданным значением pH (1.68; 6.86 и 9.18) в течение часа и разрезали на 2 половины. Одну из частей исследовали во влажном состоянии.

Стадия III. Вторую половину сушили в термошкафу в течении двух часов при температуре 40<sup>0</sup>C и затем отправляли на исследование.

Все полученные образцы сравнивали при заданной для исходного образца освещённости.

Для получения оптических изображений воздушно-сухих образцов помимо оптического микроскопа Альтами БИО-2 использовали также камеру атомно-силового микроскопа JEOL TM-44021ZCC.

### **2.3.1.2. Атомно-силовая микроскопия**

Атомно-силовая микроскопия (АСМ) широко применяется для изучения морфологии и шероховатости различных типов ИОМ [145, 146, 147]. Он имеет ряд преимуществ. Во-первых, позволяет получать трехмерные изображения с более высоким разрешением. Во-вторых, для АСМ не требуется вакуум, исследования можно проводить с воздушно-сухими образцами.

Для сканирования поверхности мембраны используют кантилевер [148]. В зависимости от рельефа поверхности из-за взаимодействия (межмолекулярных сил) между зондом и поверхностью, кантилевер изгибается, отклоняя лазерный луч, который падает на фотодетектор при помощи зеркала и контролируется с помощью



оптического датчика. Существуют три различных режима визуализации. «Контактный» режим, при котором зонд находится в постоянном контакте с поверхностью образца. Режим «прерывистого» контакта или режим нажима: зонд «касается» поверхности образца с перерывами (кратко) в течение каждого цикла вынужденных механических колебаний кантилевера. И «бесконтактный» режим, наконечник зонда не контактирует с поверхностью образца, при этом зонд колеблется с гораздо меньшей амплитудой. В данной работе исследования топографии поверхности проводилось на воздушно-сухих образцах гомогенных мембран с помощью сканирующего зондового микроскопа JEOL 5400 в «контактном» режиме. Отдельные участки исследуемого образца сканировали не менее 10 раз. Затем, с использованием программного обеспечения к микроскопу JEOL 5400 определяли параметры шероховатости каждого из этих участков. Полученные данные обрабатывали с применением статистического анализа.

### **2.3.2 Химический состав поверхности**

Знания о химическом составе и структуре как исследуемых мембран, так и отравляющих веществ могут упростить задачу понимания механизмов отравления. Химическая структура органических молекул может быть определена с помощью классического физического метода - *инфракрасной спектроскопии* (ИК). Химические связи в молекуле испытывают разнообразные типы колебаний, такие как растяжение, скручивание и вращение, энергия которых соответствуют ИК-области электромагнитного спектра [149]. Поглощение ИК излучения приводит к возбуждению каждой формы колебаний. Внутримолекулярные перемещения (растяжение связи, изменение значений углов между связями и т.д.) генерируют ИК-спектр [150].

Метод ИК-Фурье спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО-ИК-Фурье спектроскопии) основан на эффекте полного внутреннего отражения от границы раздела между НПВО-элементом с высоким показателем преломления и исследуемой средой, которая имеет меньший показатель преломления, при угле падения больше критического. В том случае, если исследуемая среда поглощает излучение данной длины волны, полное

внутреннее отражение нарушается, и коэффициент отражения уменьшается вследствие поглощения неоднородной («эванесцентной») волны в образце. Важно отметить, что НПВО-ИК-Фурье спектроскопия позволяет исследовать неоднородные образцы, так как эффект рассеяния в спектрах отражения отсутствует [151]. Этот метод дает возможность изучать АОМ, которые имеют различными функциональные группы и фазы с различной структурой. Кроме того, НПВО-ИК-Фурье спектроскопия требует очень небольших количеств исследуемого материала (1-100 мкг), ИК-спектры получают в течение короткого периода времени как на сухих, так и на влажных образцах [152].

Метод НПВО-ИК-Фурье спектроскопии широко используется для исследования характеристик МФ, УФ и НФ мембран, отравленных белками, пептидами и аминокислотами [153, 154, 155, 156.]. Однако работ, в которых этот метод используется применительно к ИОМ, относительно немного. Например, при исследовании отравления КОМ в процессе ЭД деминерализации изолята сывороточного белка было обнаружено [157] повышение оптической плотности полос поглощения амида (I) и амида (II). Тот же эффект наблюдался [125] для КОМ и АОМ при их отравлении пептидами гидролизованного соевого белка. Метод НПВО-ИК-Фурье спектроскопии позволил идентифицировать [54] аминокислоту (фенилаланин), адсорбировавшуюся на поверхности АОМ в ходе ЭД процесса, а также обнаружить деградацию основных цепей ионообменной матрицы, трансформацию четвертичных аммониевых оснований в третичные и вторичные амины и даже потерю ионообменных групп при эксплуатации мембран в сверхпредельных токовых [57, 158, 141]. Таким образом, метод НПВО-ИК-Фурье спектроскопия представляется весьма перспективным для исследования отравления АОМ компонентами вина. Вместе с тем, ряд исследователей [159, 160] предупреждает, что в ряде случаев полосы поглощения различных компонентов перекрывают друг друга. Кроме того, в случае ИОМ непросто получить воспроизводимые спектры. Поверхность мембран, как правило, является рельефной, а для получения качественных спектров требуется тесный контакт между исследуемым образцом и кристаллом НПВО [161]. Глубина проникновения ИК-лучей лежит в диапазоне от 0.5 до 5 мкм, что затрудняет дифференциацию отравления поверхности и объема ИОМ.

Исследования обеих сторон сухих и влажных образцов мембран осуществляли с использованием прибора Vertex-70 спектрометр (Bruker Optics, Германия) в диапазоне  $4500 - 450 \text{ cm}^{-1}$  (этот диапазон обычно используют для обнаружения органических соединений [141]). Все образцы были проанализированы в режиме прохождения луча через пробу и алмазный кристалл НПВО. Интенсивность спектров нормировалась после снятия базовой линии с использованием программного обеспечения OPUS™.

### **2.3.3 Контактные углы смачивания поверхности**

Углы смачивания поверхности набухших мембран через разные промежутки времени их контакта с исследуемыми растворами определяли методом покоящейся капли по методике, описанной в [162, 163]. Тестовой жидкостью являлась дистиллированная вода. В работе представлены углы смачивания, зарегистрированные через 20 секунд с момента касания тестовой капли.

### **2.3.4 Обменная ёмкость и константы ионизации функциональных групп**

Полную обменную ёмкость мембран и константы ионизации находящихся в них полярных групп определяли методом потенциометрического титрования на установке, представленной на рисунке 2.1. Исследуемую мембрану предварительно готовили в соответствии с ГОСТ 10896–72 и отмывали от реагентов дистиллированной водой. Для определения концентрации положительно заряженных функциональных групп навеску подготовленной мелко нарезанной воздушно-сухой АОМ в  $\text{OH}^-$  форме массой около 1 г помещали в коническую колбу и заливали  $100 \text{ dm}^3$  0.1 М раствора  $\text{KNO}_3$ . Титрование полученного раствора проводили с помощью автотитратора *EasyPlusTitrators (METTLER TOLEDO)*, с выводом результатов титрования на компьютер. Каждые 5 минут в коническую колбу автоматически подавался 0.1 М раствор  $\text{HCl}$  объёмом  $0.1 \text{ dm}^3$ . Начальное и все последующие значения рН титруемого раствора автоматически записывались в специальный файл. Полученные данные

представляли в координатах рН титруемого раствора – количество добавленного титранта в ммоль, нормированное на 1 грамм набухшей мембраны ( $\Gamma_{\text{наб}}$ ). Константы ионизации функциональных групп в исследуемом образце оценивали по значению рН в точке перегиба кривой титрования, используя известное выражение [164]:

$$pK = pH + \lg[NO_3^-] - \lg \frac{[\bar{X}]}{2} \quad (2.5)$$

где  $[\bar{X}]$  – концентрация активных групп,  $[NO_3^-]$  – концентрация фонового электролита, добавленного в равновесный раствор и титрант для сохранения постоянной ионной силы.

Выражение выведено в предположении, что степень ионизации функциональных групп  $\alpha = 0.5$  [164].



Рисунок 2.1 – Фотография установки для потенциметрического титрования исследуемых мембран

Количество функциональных групп, имеющих определенную константу ионизации, находили по соответствующему пику на кривой титрования, представленной в дифференциальной форме ( $\Delta pH$  – количество титранта в ммоль/ $\Gamma_{\text{наб}}$ ). Для определения концентрации отрицательно заряженных функциональных групп, которые могли появиться в исследуемой мембране после контакта с виноматериалами, использовали навеску АОМ в  $H^+$  форме. Титрантом в этом случае был 0.1 М раствор NaOH.

### 2.3.5 Толщины ионообменных мембран

Толщина мембран,  $d_{mb}$  была измерена с помощью электронного микрометра МКЦ-25 0.001 с точностью до 1 мкм и с погрешностью до 0.1 мкм. Значение толщины мембран получали путем усреднения результатов 10 измерений, сделанных в различных точках исследуемого образца, размеры которого равнялись  $5 \times 5 \text{ см}^2$ .

### 2.3.6 Суммарное влагосодержание

Образцы исследуемых мембран уравнивали с исследуемым раствором. Затем вынимали из раствора и удаляли пленку жидкости на торцах и поверхности. Для этого образец помещали между двумя кусочками фильтровальной бумаги и слегка промокали. Массы влажного  $m_a$  и сухого  $m_b$  образцов получали с помощью анализатора влагосодержания MB25, Ohaus. Испарение воды осуществляли при температуре  $50^\circ \text{C}$  до постоянной массы исследуемого образца.

Влагосодержание  $W$ , % находили по формуле [165]:

$$W, \% = \frac{m_a - m_b}{m_b} \times 100\% \quad (2.6)$$

### 2.3.7 Распределение воды по радиусам пор и суммарная площадь внутренней удельной поверхности пор

Чтобы изучить влияние амфолитов на распределение воды по радиусам пор и суммарную площадь внутренней удельной поверхности пор применяли метод контактной эталонной порометрии [166]. Сущность метода заключается в измерении равновесной кривой относительного влагосодержания для образца в комплекте с эталонным пористым образцом, для которого порометрическая кривая предварительно получена независимым методом, например, методом ртутной порометрии или капиллярной конденсации. Изменение количества жидкости в образцах осуществляется путём испарения.

Предварительно образец АОМ подвергали солевой подготовке в растворе NaCl. Делили его на 3 части. Один образец хранился в 0.1 М растворе NaCl, другой

- в 0.04 М растворе КНТ (максимальная концентрация, при которой гидротартрат калия не выпадает в осадок), а третий – в 0.1 М растворе  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ . Время контакта мембран с растворами солей составляло 150 часов. Затем оба образца отмывали дистиллированной водой до совпадения в пределах 5 % электропроводности и pH исходной и уравновешенной с образцом воды.

Из порометрических кривых определяли интегральное влагосодержание мембраны  $V_0$  и суммарную площадь внутренней удельной поверхности пор  $S_p$  [166]. Площадь внутренней удельной поверхности мезо- и макропор рассчитывали по формуле:

$$S_{p1} = 2 \int_{r=1}^{r \max} \frac{1}{r^2} \left( \frac{dV}{d \ln r} \right) dr = 2 \int_{r=1}^{r \max} \frac{dV}{r} \quad (2.7)$$

Площадь внутренней удельной поверхности микропор с радиусом менее 1 нм оценивали по формуле:

$$S_{p2} = \frac{2V_{\min}}{r_{\min}} \quad (2.8)$$

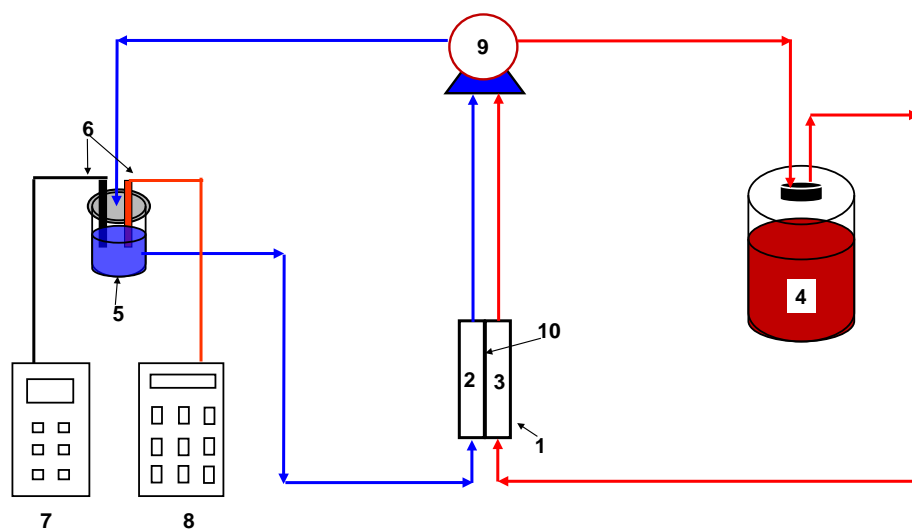
где  $r_{\min} = 1 \text{ нм}$ ,  $V_{\min}$  – соответствующее ему влагосодержание.

Суммарную площадь внутренней удельной поверхности пор находили из суммы двух слагаемых:  $S = S_1 + S_2$ .

Для уточнения радиусов пор использовали зависимость  $V_0 - r$ , представленную в дифференциальном виде. Погрешность определения радиусов пор составляет  $\pm 5\%$ .

### 2.3.8 Диффузионная проницаемость мембран

Изучение диффузионной проницаемости мембран проводили в двухкамерной проточной ячейке [167] на установке, схема которой представлена на рисунке 2.2.



1 - Измерительная ячейка (площадь квадратных окошек  $2.7 \text{ см}^2$ ), 2 - тракт камеры с дистиллированной водой, 3 - тракт камеры с рабочим раствором, 4 - ёмкость с рабочим раствором, 5 - ёмкость с дистиллированной водой, 6 - измерительные электроды, 7 - кондуктометр, 8 - рН - метр, 9 - насос, 10 - исследуемая мембрана

Рисунок 2.2 – Схема установки для изучения диффузионной проницаемости мембран

Исследуемую мембрану помещали между двумя пластиковыми рамками ячейки (1). Толщина рамок равнялась 5 мм. Рамки, мембрана и прижимные плиты ячейки формировали каналы (2) и (3), через которые прокачивалась вода (канал 2) и рабочий раствор заданной концентрации (канал 3). По обе стороны мембраны ставили резиновые прокладки для герметизации ячейки. Каждая пластиковая рамка ячейки (1) была снабжена устройствами ввода и вывода раствора в виде гребенки. Эти «гребенки» обеспечивали равномерное ламинарное течение растворов в камерах 2 и 3, что позволяло прогнозировать толщину диффузионного слоя с принимающей и отдающей стороны исследуемой мембраны, используя конвективно-диффузионную модель [168].

Интегральный коэффициент диффузионной проницаемости  $P$  через мембрану толщиной  $d_{mb}$  и площадью контактирующей с раствором поверхности  $S$  определяли с использованием выражения:

$$P = \frac{d_{mb}V}{SC_0} \frac{dC}{d\tau}, \quad (2.9)$$

где  $V$  – объём  $H_2O_{\text{дист}}$  (или менее концентрированный раствор по сравнению с рабочим раствором), циркулирующий в тракте камеры (2) с принимающей стороны мембраны,  $C_0$  – концентрация рабочего раствора, циркулирующего через камеру (3) с отдающей стороны мембраны.

Значения  $d\tau/dC_0$  находили с использованием уравнения регрессии следующим образом. В течение эксперимента через заданные промежутки времени непрерывно регистрировали значения электропроводности, температуры, pH и концентрации раствора в промежуточной ёмкости (5). Затем строили зависимость приращения концентрации раствора в этой ёмкости от времени проведения эксперимента, которая непрерывно обрабатывалась методом наименьших квадратов. Эксперимент прекращали после достижения коэффициентом  $R^2$  в уравнении линеаризации получаемых экспериментальных данных значения 0.99. Полученные значения  $d\tau/dC_0$  подставляли в уравнение (2.9) и рассчитывали величину интегрального коэффициента диффузионной проницаемости.

### 2.3.9 Удельная электропроводность мембран

Определение удельной электропроводности мембран проводили дифференциальным методом, подробно описанном в работах [169, 170]. Все измерения электрического сопротивления мембран были получены с помощью ячейки - «пинцета» (рисунок 2.3) и измерителя иммитанса *MOTECН MT4080* при частоте переменного тока 1 кГц. Предварительно уравновешенную с исследуемым раствором мембрану ( $2 \times 2$  см<sup>2</sup>) погружали в пластиковый стакан с равновесным раствором (250 мл). Стакан термостатировали при температуре  $25 \pm 0.2$  °C. После достижения постоянной температуры термостатируемого раствора проводили измерения в 10 различных точках исследуемого образца мембраны. Измерялись значения сопротивления ячейки с исследуемым раствором ( $R_{sol}$ ) и сопротивление ячейки с мембраной, находящейся в равновесном растворе ( $R_{mb+sol}$ ). Сопротивление мембраны ( $R^*$ ) находили как разность этих двух измерений:

$$R^* = R_{mb+sol} + R_{sol} \quad (2.10)$$



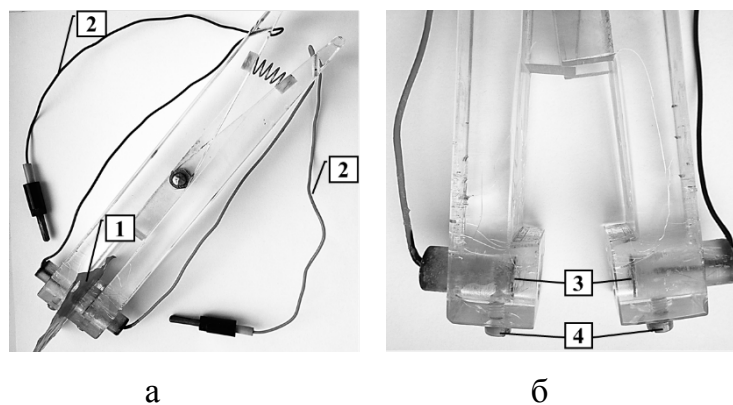
Значение электропроводности мембран определяли по уравнению:

$$\kappa^* = \frac{d_{mb}}{R^*}, \quad (2.11)$$

где  $\kappa^*$  – удельная электропроводность мембраны,

$d_{mb}$  – толщина мембраны,

$R^*$  – электрическое сопротивление мембраны

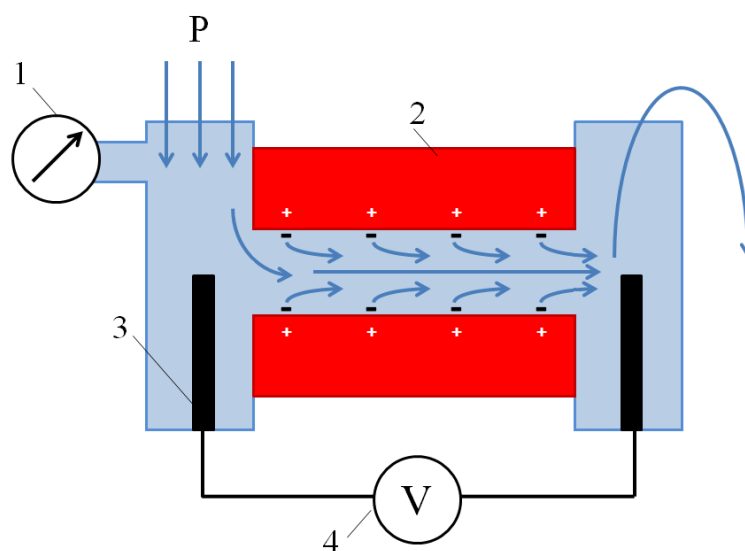


зажатая между двумя полуячейками мембрана (1); изолированные проводники (2), соединяющие ячейку с измерительным прибором; платиновые платинированные электроды (3) и винты (4), которые фиксируют положение электродов

Рисунок 2.3 – Фото ячейки - «пинцета» (а) и ее измерительной части (б)

### 2.3.10 Заряд поверхности мембраны

Для определения заряда поверхности мембраны измеряли потенциал течения жидкости над ее поверхностью. Исследования проводили в щелевой ячейке, описанной в работе [171] на установке, представленной на рисунке 2.4.



1 – манометр, 2 – исследуемый образец, 3 – хлорсеребряный электрод, 4 – вольтметр

Рисунок 2.4 Схема установки для измерения потенциала течения жидкости

Рабочий раствор подавали при избыточном давлении  $P$ , которое варьировали в диапазоне от 0.125 до 0.625 бар. Значения скачка потенциала  $\varphi$  регистрировали с использованием высокоомного вольтметра. Значение коэффициента потенциала течения  $\Delta\varphi/\Delta P$  находили методом наименьших квадратов. Измерения повторяли не менее 10 раз. Дзета-потенциал образцов рассчитывали по уравнению Гельмгольца-Смолуховского:

$$\zeta = \frac{\Delta\varphi \eta \kappa_0}{\Delta P \varepsilon \varepsilon_0} \quad 2.12$$

где  $(\Delta\varphi/\Delta P)$  – изменение измеренного в эксперименте потенциала течения при изменении налагаемого давления;  $\kappa_0$ ,  $\eta$  – удельная электропроводность и вязкость рабочего раствора;  $\varepsilon \varepsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость среды.

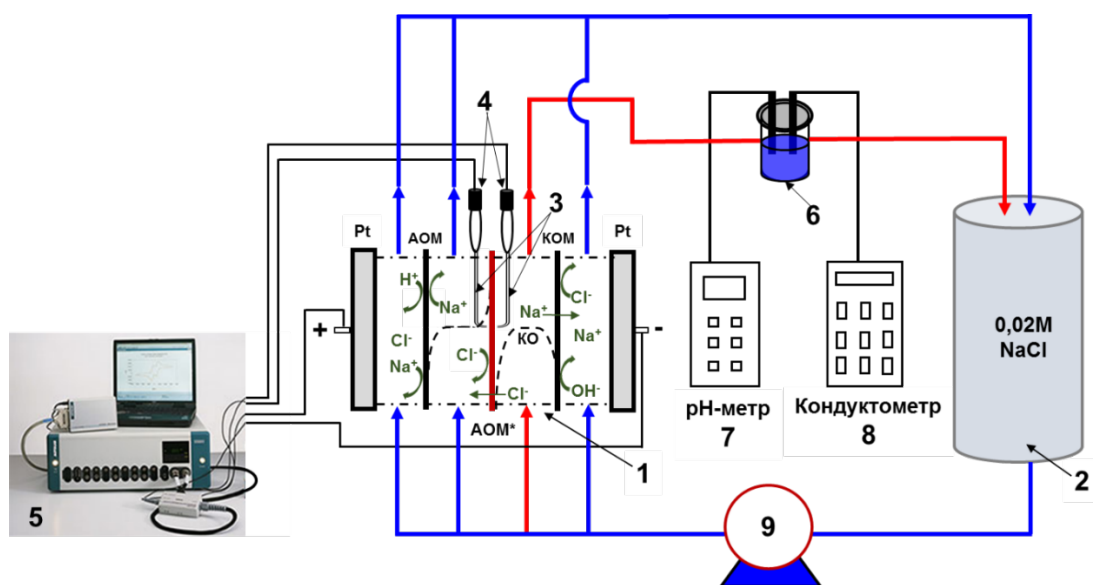
Заряд поверхности мембраны определяли по уравнению Грэма:

$$\sigma = \sqrt{8\varepsilon\varepsilon_0 C_0 RT} \times \sinh\left(\frac{\zeta F}{2RT}\right) \quad 2.13$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная, равная 8.314 Дж/(моль·К);  $F$  – постоянная Фарадея, равная 96485 Кл/моль.

### 2.3.11 Вольтамперометрия, электрохимическая импедансная спектроскопия, числа переноса ионов соли и продуктов диссоциации воды

Перед измерением электрохимических и массообменных характеристик прошедшие солевую подготовку образцы помещали на 24 часа в 0.02 М раствор NaCl. Один из этих образцов использовали для сравнения. Другие образцы (они обозначены индексом w) помещали в проточную двухкамерную ячейку. Через одну из ее камер циркулировала дистиллированная вода, а через другую – красное вино. Время такого контакта в часах обозначено подстрочным индексом.



Проточная четырехкамерная электродиализная ячейка (1) с исследуемой анионообменной мембраной (АОМ\*) и вспомогательными катионообменной (МК-40) и анионообменной (МА-41) мембранами; ёмкость с 0.02 М раствором NaCl (2); капилляры Луггина (3); закрытые хлорсеребряные электроды (4); электрохимический комплекс *Autolab PGStat-100* (5); проточная ячейка с комбинированным электродом для измерения pH и электропроводности (6); pH - метр Mettler Toledo Five Easy Plus FER20(7), кондуктометр Mettler Toledo Five Easy Plus FER30 (8) соединенные с компьютером, насос Heidolph Pumpdrive 5001 (9)

Рисунок 2.5 – Принципиальная схема гидравлических потоков и потоков ионов в установке, предназначенной для измерения электрохимических и массообменных характеристик исследуемых АОМ. Адаптировано из [172]

Все электрохимические исследования проводили при температуре  $25 \pm 1$  °С в проточной ячейке, с использованием электрохимического комплекса *Autolab PGStat-100*. Установка, ячейка, а также методика получения и обработки данных подробно описаны в работах [162, 163]. Принципиальная схема гидравлических потоков и потоков ионов в этой установке представлены на рисунке 2.5. Межмембранное расстояние,  $h$ , равнялось 6.5 мм; скорость протока 0.02 М раствора NaCl,  $V$ , составляла 0.4 см/с; площадь поляризуемого участка равнялась  $2 \times 2$  см<sup>2</sup>. Исследуемая мембрана была обращена в канал обессоливания (КО) поверхностью, контактировавшей с вином.

Предельные токи рассчитывали по уравнению Левека, полученному в рамках конвективно-диффузионной модели [173]:

$$i_{lim}^{теор} = 1.47 \frac{FDC}{h(T_i - t_i)} \left( \frac{h^2}{LD} \right)^{1/3} \quad (2.14)$$

где  $L$  – длина пути обессоливания;  $C$  – молярная концентрация электролита на входе в КО;  $T_i$  и  $t_i$  – число переноса противоиона соли в мембране и электромиграционное число переноса этого иона в растворе, соответственно;  $D$  – коэффициент диффузии электролита.

**Вольтамперометрия.** Гальванодинамические вольтамперные характеристики (ВАХ) получали при скорости развертки тока 0.01 мА/с. Для сравнения различных мембранных систем вместо суммарного скачка потенциала  $\Delta\varphi$  использовали приведённый скачок потенциала  $\Delta\varphi'$  [174]:

$$\Delta\varphi' = \Delta\varphi - iR_{ef} \quad (2.15)$$

Эффективное сопротивление мембранной системы  $R_{ef}$  (Ом см<sup>2</sup>) включает в себя омическое сопротивление пространства (мембрана+раствор) между измерительными электродами, а также диффузионное сопротивление межфазных границ, обедненного и обогащенного диффузионных слоев (ДС) [162, 163]. Величину  $R_{ef}$  находили экстраполяцией начального участка ВАХ, при  $i \rightarrow 0$ .

**Электрохимическая импедансная спектроскопия.** Метод электрохимической импедансной спектроскопии является относительно новым инструментом исследования в электрохимии монополярных мембран. Суть метода заключается в наблюдении за откликом системы на внешнее воздействие

переменным электрическим током малой амплитуды. Измерения проводят на различных частотах, причем в отличие от других электрохимических методов, метод импедансной спектроскопии обеспечивает высокую точность для широкого диапазона частот воздействующего сигнала.

Время получения каждого спектра электрохимического импеданса (СЭИ) составляло около 2 часов: вначале мембрану 20 минут выдерживали при заданном постоянном токе, затем уравнивали при каждой заданной частоте, начиная с низких частот. СЭИ получали, переходя от меньших токов к большим. Интервалы между измерениями ( $i=0$ ) составляли 40 минут. Полный импеданс мембраны и граничащих с нею диффузионных слоев раствора определяли вычитанием значений СЭИ, измеренных с мембраной и без нее при одинаковых частотах [175].

Типичный СЭИ для диапазона частот от  $3 \cdot 10^{-3}$  до  $130 \cdot 10^3$  Гц, представленный в комплексных координатах, приведен на рис. 2.5. Он включает в себя три составляющих. Первая составляющая появляется на высоких частотах (от  $10^3$  до  $130 \cdot 10^3$  Гц) и представляет собой немного искривленный полукруг. Диаметр полукруга равен  $R^\Omega$  - омическому сопротивлению мембраны и двойных электрических слоев (ДЭС) под действием постоянного тока. Его форма определяется в основном [176] электрическими ёмкостями и омическими сопротивлениями слоев исследуемой мембранной системы (ДЭС/мембрана/ДЭС). Максимальное для данного частотного диапазона значение мнимой составляющей импеданса  $Z_{max}$  и соответствующую этому значению частоту  $f_{max}$  используют для расчета эффективной электрической ёмкости по формуле [176]:

$$C = \left( \frac{1}{4\pi f_{max} Z_{max}} \right) \quad (2.16)$$

Эта геометрическая ёмкость включает в себя ёмкости двойных электрических слоев на границах мембрана/раствор, а также ёмкость, причиной появления которой является асимметрия обедненного и обогащенного ДС, возникающая при протекании постоянного электрического тока, которая является доминирующей в использованном частотном диапазоне.

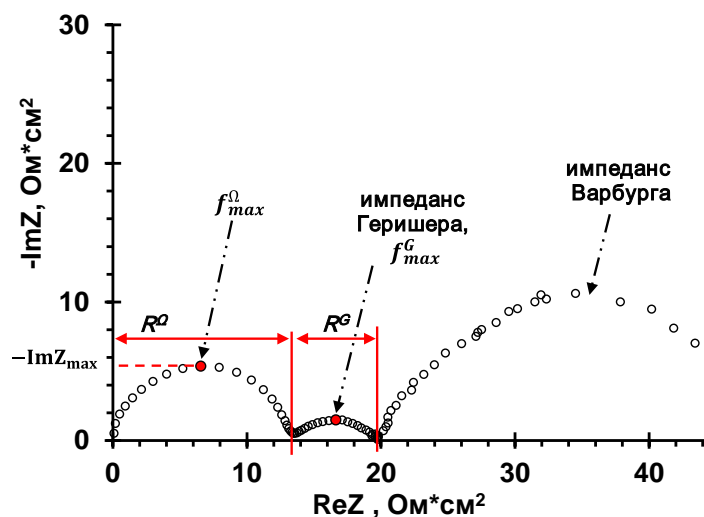


Рисунок 2.6 – Типичный спектр импеданса монополярной ионообменной мембраны и прилежащих к ней пограничных диффузионных слоев, полученный в сверхпределных токовых режимах

Область спектра в среднечастотном диапазоне (от 10 до  $10^3$  Гц), называемая импедансом Геришера, возникает в случае появления в системе дополнительных переносчиков заряда в результате протекания химической реакции, в данном случае - реакции диссоциации воды на границе мембрана/раствор. Ширина этой арки равна эффективному сопротивлению реакционного слоя  $R^G$ . Частота максимума импеданса Геришера,  $f_{max}^G$ , использована для расчета эффективной константы реакции диссоциации воды на границе мембрана/раствор [177]:

$$\chi = \frac{2\pi f_{max}^G}{\sqrt{3}} \quad (2.17)$$

Низкочастотный диапазон СЭИ (менее 10 Гц, импеданс Варбурга для диффузионного слоя конечной длины) характеризует процессы диффузионного и электроконвективного переноса ионов в прилегающих к мембране диффузионных слоях.

**Измерение массообменных характеристик.** При получении концентрационных зависимостей коэффициентов массопереноса противоионов соли изучаемых мембран использовалась методика аналогичная [178].

Перед началом эксперимента в промежуточную ёмкость, находящуюся в тракте КО, заливали 0.03М рабочий раствор соли (NaCl) объёмом 100 см<sup>3</sup>. Во время эксперимента поддерживали постоянный скачек потенциала: 0.75 В или 1.5

В. Эти значения были выбраны после анализа ВАХ, чтобы получить СЭИ исследуемых мембран вблизи предельного состояния и в сверхпредельном токовом режиме. В течение эксперимента, продолжительность которого составляла 6-9 часов, рН раствора в промежуточной ёмкости поддерживали постоянным путем непрерывного добавления титранта (0.1 М раствора NaOH или HCl) с помощью автотитратора. На выходе из тракта обессоливания каждые 10 минут фиксировали значения электропроводности, объёма, добавляемого титранта, рН и температуры для расчета ионного состава обессоливаемого раствора. Расчет производили с использованием компьютерной программы, которая базируется на уравнении Кольрауша и втором приближении Дебая-Хюккеля. Эксперимент заканчивали при достижении значений концентрации обессоливаемого раствора 0.003 – 0.005 М.

Коэффициент массопереноса  $k_i$  через исследуемую мембрану рассчитывали по формуле:

$$k_i = \frac{i_i}{FC} \approx \frac{\bar{V}}{SC} \frac{dC}{dt} + \frac{C_T W_T}{SC}, \quad (2.18)$$

где  $i_i$  – парциальная плотность тока противоиона соли через исследуемую мембрану,  $C$  – текущая концентрация соли (NaCl) в промежуточной ёмкости;  $\bar{V}$  – объем раствора в тракте обессоливания;  $C_T$  и  $W_T$  – концентрация и объемная скорость титранта (HCl или NaOH), добавляемого в промежуточную ёмкость;  $S$  – площадь активной поверхности мембраны.

Рассчитав коэффициент массопереноса по формуле (2.18) определяли парциальную плотность тока (2.19) и число переноса  $T_i$  (2.20) противоиона соли через мембрану:

$$i_i = k_i CF \quad (2.19)$$

$$T_i = \frac{i_i}{i} \quad (2.20)$$

## **Выводы к главе 2**

Объектами исследования являются анионообменные смолы и мембраны, отличающиеся природой ионообменной матрицы и степенью ее сшивки. Поведение этих ионообменных материалов изучено в растворах, которые содержат один амфолит, смесь амфолитов и сильных электролитов, а также природные амфолит содержащие жидкие среды.

Чтобы выявить взаимосвязь: структурные характеристики амфолитов - транспортные и электрохимические характеристики АОМ и АОС использован широкий спектр экспериментальных методов. Они включают в себя визуализацию морфологии и рельефа поверхности мембран, а также определение ее химического состава и степени гидрофильности; изучение трансформации структурных характеристик объема мембран и связанных с этой трансформацией изменений линейных размеров АОМ, качественного и количественного состава фиксированных групп, электропроводности, диффузионной проницаемости и чисел переноса противоионов и ко-ионов, а также спектров электрохимического импеданса и вольтамперных характеристик мембран. Применение этих разнообразных экспериментальных методов обусловлено многофакторным характером воздействия амфолитов на ионообменные материалы и их поведение в наложенном электрическом поле и в его отсутствии.



### 3 Транспорт анионов амфолитов в анионообменных мембранах

#### 3.1 Электропроводность анионообменных мембран в растворах хлорида натрия

На рисунке 3.1 показаны концентрационные зависимости удельной электропроводности исследованных мембран ( $\kappa^*$ ) в растворах NaCl. Эти данные согласуются с результатами, полученными для таких же и подобных им мембран в независимых экспериментальных исследованиях [169, 179, 180, 181, 182, 183, 184].

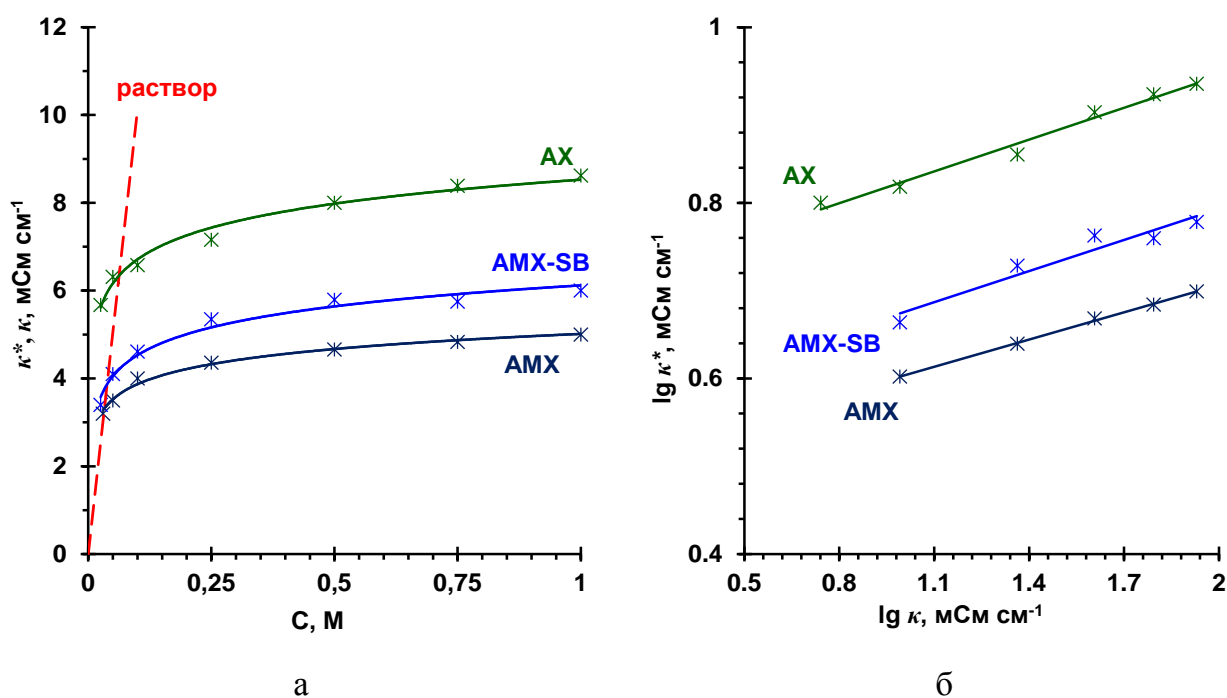


Рисунок 3.1 – Концентрационные зависимости удельной электропроводности мембран AX, AMX и AMX-SB ( $\kappa^*$ ) в растворе NaCl, а также электропроводность раствора NaCl ( $\kappa$ ), в координатах  $\kappa$ ,  $\kappa^*$  от  $C$  (а) и  $\lg \kappa^*$  от  $\lg \kappa$  (б)

Во всех случаях удельная электропроводность мембран уменьшается с разбавлением раствора. Такой вид зависимости можно объяснить с помощью микрогетерогенной модели. В рамках микрогетерогенной модели [179], ионообменная мембрана содержит две фазы. Гелевая фаза представляет собой микропористую набухшую среду, которая включает в себя полимерную матрицу, несущую фиксированные группы, а также заряженный раствор подвижных противоионов (и, в меньшем, количестве, коионов), которые компенсируют заряд фиксированных групп. Вторую, межгелевую, фазу образует электронейтральный

раствор (идентичный внешнему раствору), заполняющий дефекты мембраны, макропоры и центральную часть мезопор. В случае сильных электролитов проводимость электрически нейтрального раствора ( $\kappa$ ) примерно пропорциональна концентрации электролита ( $C$ ) во внешнем растворе, в то время как проводимость гелевой фазы ( $\bar{\kappa}$ ) почти не зависит от концентрации внешнего раствора. С разбавлением внешнего раствора  $\kappa$  уменьшается, вызывая снижение проводимости мембраны ( $\kappa^*$ ) в целом. Взаимосвязь между  $\kappa$ ,  $\kappa^*$  и  $\bar{\kappa}$  описывается уравнением [179]:

$$\kappa^* = \bar{\kappa} f_1 \kappa f_2 \quad (3.1)$$

где  $f_1$  и  $f_2$  объёмные доли гелевой и межгелевой фаз,  $f_1 + f_2 = 1$ . Электропроводности раствора и мембраны являются функциями концентрации и коэффициентов диффузии всех подвижных заряженных частиц, присутствующих в соответствующей фазе [1644]:

$$\kappa = \frac{F^2}{RT} \sum_i z_i^2 D_i C_i \quad (3.2)$$

$$\bar{\kappa} = \frac{F^2}{RT} \sum_i z_i^2 \bar{D}_i \bar{C}_i \quad (3.3)$$

Здесь величины, обозначенные чертой сверху, характеризуют гелевую фазу.

Концентрации иона в растворе и в фазе геля связаны условием электронейтральности:

$$\sum_i z_i C_i = 0 \quad (3.4)$$

$$\sum_i z_i \bar{C}_i + z_X \bar{Q} = 0, \quad (3.5)$$

где  $z_i$  заряд иона  $i$ , нижний индекс “X” относится к фиксированным ионам, а  $\bar{Q}$  - их концентрация в гелевой фазе (обменная ёмкость).

Уравнение (3.1) справедливо вблизи точки изоэлектропроводности, в которой  $\kappa = \bar{\kappa} = \kappa^* = \kappa_{iso}$ . Известно, что для большинства серийно выпускаемых мембран, находящихся в растворах сильных электролитов, концентрация внешнего электролита в этой точке ( $C_{iso}$ ) близка к 0.05 моль/дм<sup>3</sup> (рисунок 3.1а): при  $C < C_{iso}$ ,

проводимость мембраны выше, чем у внешнего раствора ( $\kappa^* > \kappa$ ), а при  $C > C_{iso}$  она ниже ( $\kappa^* < \kappa$ ).

Согласно формулам (3.1) – (3.5),  $\lg \kappa^*$  линейно зависит от  $\lg \kappa$ , что хорошо согласуется с экспериментальными данными (рисунок 3.1б). Если  $\bar{\kappa}$  – константа, угол наклона данной линии равен  $f_2$ . Полученные с использованием микрогетерогенной модели значения  $f_2$ ,  $\bar{\kappa}$ , а также другие характеристики исследуемых мембран суммированы в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Некоторые характеристики исследуемых мембран

Мембрана	Обменная ёмкость, ммоль г <sup>-1</sup>	*** $f_2$	$\kappa_{iso}$ , мСм см <sup>-1</sup>		
			NaCl	КНТ	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>
Гомогенные мембраны					
АХ	*2.68, **1.84±0.05	0.12±0.1	6.3±0.2	2.6±0.2	2.1±0.2
АМХ-Sb	*1.71, **1.28±0.05	0.12±0.1	4.5±0.2	1.7±0.2	1.3±0.2
АМХ	*1.61, **1.22±0.05	0.10±0.1	3.3±0.2	0.8±0.2	1.0±0.2
Гетерогенные мембраны					
МА-41	*1.56, **1.08 ±0.05	0.21±0.1	3.4±0.2	0.7±0.2	1.1±0.2
МА-41П	*2.00, **1.25±0.05	0.26±0.1	6.8±0.2	1.7±0.2	-

Значения приведены для мембран в \*воздушно-сухом и \*\*набухшем состоянии; \*\*\* мембраны находятся в форме Cl<sup>-</sup>, pH = 6±0.2.

Значение  $\bar{\kappa}$  мембраны АХ выше, чем для других мембран, что объясняется ее более высокой обменной ёмкостью (таблица 3.1). Действительно, проводимость геля пропорциональна (если пренебречь вкладом коионов и предположить, что концентрация противоионов равна  $\bar{Q}$ ) обменной ёмкости и коэффициенту диффузии противоионов,  $\bar{D}_i$  [164]:

$$\bar{\kappa} = \frac{z_i \bar{D}_i \bar{Q} F^2}{RT} \quad (3.6)$$

Так как отношение проводимостей мембран АХ и АМХ в растворе NaCl близко к отношению их обменных ёмкостей (около 1.5), можно сделать вывод о том, что коэффициенты диффузии Cl<sup>-</sup> ионов в обеих мембранах так же близки.

### 3.2 Электропроводность анионообменных мембран в растворах амфолитов

На рисунке 3.2 представлены концентрационные зависимости электропроводности исследованных мембран в амфолит содержащих растворах. Гидротартрат калия (КНТ) является макрокомпонентом вина, а дигидрофосфат натрия ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ) зачастую входит в состав буферных растворов, которые используют в пищевой промышленности и фармакологии.

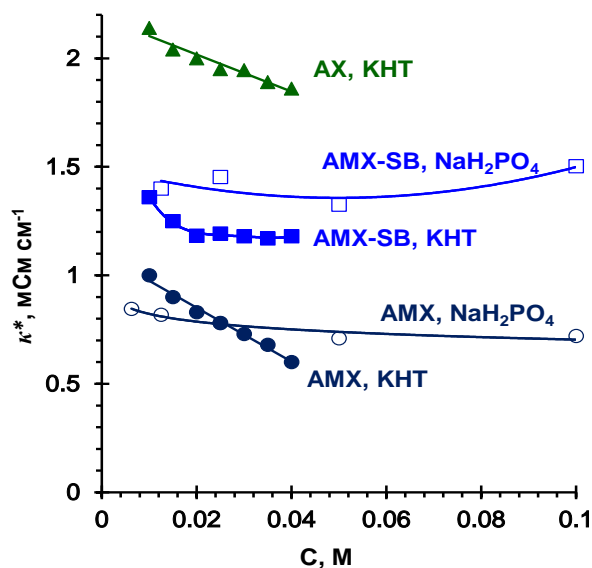


Рисунок 3.2 – Концентрационные зависимости удельной электропроводности мембран AX, AMX и AMX-SB ( $\kappa^*$ ) в растворах различных амфолитов (указаны, рядом с мембраной)

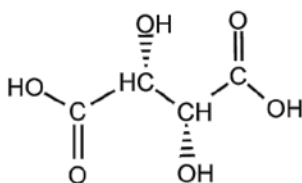
Эти зависимости в значительной мере отличаются от наблюдаемых в растворах  $\text{NaCl}$  (рисунок 3.1). Прежде всего, обращает на себя внимание тот факт, что для всех растворов амфолитов уменьшение концентрации ведет к росту удельной электропроводности мембран (рисунок 3.2). Диапазон концентраций, в котором наблюдается этот эффект, и наклон полученных кривых разнятся для различных мембранных систем. Тем не менее, при достаточно низкой концентрации внешнего раствора (менее 0.04 М) во всех случаях с разбавлением раствора  $\kappa^*$  возрастает. Как правило, такое поведение объясняется сдвигом ионообменных равновесий между многочисленными компонентами, присутствующими во внешнем растворе и мембране в случае амфолит содержащих растворов. Для того чтобы дать количественное объяснение этому явлению, ниже

мы предлагаем достаточно простую математическую модель. Модель предполагает:

- (I) локальную электронейтральность в растворе и в мембране – сумма произведений концентраций всех видов ионов на их заряд должна быть равна нулю, уравнения (3.4-3.5);
- (II) равновесие между различными формами амфолитов в растворе и в мембране, описываемое уравнениями (3.10) - (3.15);
- (III) равенство электрохимических потенциалов всех заряженных частиц в растворе и в мембране, а также равенство химических потенциалов всех незаряженных частиц;
- (IV) рассмотрение мембраны в качестве гомогенной гелевой фазы, согласно известной модели Теорелла-Мейера-Сиверса (Teorell-Meyer-Sievers) [185], разработанной для сильных полиэлектролитов.

### 3.3 Ионные равновесия в системе анионообменная мембрана/раствор амфолита

Гидротартрат  $C_4H_5O_6^-$ , обозначенный как  $HT^-$ , это однозарядный анион винной кислоты ( $H_2T$ ). Согласно номенклатуре ИЮПАК  $H_2T$  – это 2,3-дигидроксипутановая кислота,  $C_4H_6O_6$ , которая имеет следующую структурную формулу:



Для этой кислоты перенос протона (реакции протолиза) в водных растворах описываются следующими выражениями:



где  $T^{2-}$  обозначает двухзарядный анион  $C_4H_5O_6^{2-}$ .

Константы равновесия для реакций, описываемых уравнениями (3.7)-(3.9) при 25<sup>0</sup>С соответственно равны [186, 187]:

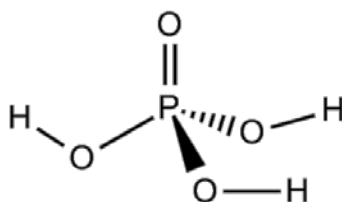
$$K_{H_2O} = \frac{[OH^-][H_3O^+]}{[H_2O]} = 1.82 \times 10^{-16} \text{ моль/дм}^3 \text{ (} pK_{H_2O} = 15.74 \text{)} \quad (3.10)$$

$$K_1 = \frac{[HT^-][H_3O^+]}{[H_2T]} = 1.05 \times 10^{-3} \text{ моль/дм}^3 \text{ (} pK_1 = 2.98 \text{)} \quad (3.11)$$

$$K_2 = \frac{[T^{2-}][H_3O^+]}{[HT^-]} = 4.57 \times 10^{-5} \text{ моль/дм}^3 \text{ (} pK_2 = 4.34 \text{)} \quad (3.12)$$

Распределение молекулярной и ионных форм винной кислоты в зависимости от рН раствора, рассчитанное с использованием этих констант (3.11) и (3.12), приведено на рисунке 3.3а. Согласно этому распределению, при значениях рН, меньших, чем 1.0 винная кислота полностью находится в недиссоциированной форме. При рН выше 6.5 в растворе находится только двухзарядная форма тартратов. Если рН =  $pK_1=2.98$ , в растворе присутствуют равные доли  $H_2T$  и  $HT^-$ . В случае рН =  $pK_2=4.34$  раствор содержит равные доли  $HT^-$  и  $T^{2-}$ . В диапазоне рН от 3 до 4.3, в растворе присутствуют молекулярная, моновалентная и бивалентная формы винной кислоты с преобладанием однозарядной формы  $HT^-$ .

Дигидрофосфат натрия ( $NaH_2PO_4$ ) это кислая натриевая соль трёхосновной неорганической ортофосфорной кислоты. Ниже приведена структурная формула кислоты:



Эта кислота имеет три ступени протолита [188]:

$$K_1 = \frac{[H_2PO_4^-][H_3O^+]}{[H_3PO_4]} = 7.25 \times 10^{-3} \text{ моль/дм}^3 \text{ (} pK_1 = 2.12 \text{)} \quad (3.13)$$

$$K_2 = \frac{[HPO_4^{2-}][H_3O^+]}{[H_2PO_4^-]} = 6.31 \times 10^{-8} \text{ моль/дм}^3 \text{ (} pK_2 = 7.21 \text{)} \quad (3.14)$$

$$K_3 = \frac{[PO_4^{3-}][H_3O^+]}{[HPO_4^{2-}]} = 4.80 \times 10^{-13} \text{ моль/дм}^3 \text{ (} pK_3 = 12.34 \text{)} \quad (3.15)$$

Распределение молекулярной и ионных форм фосфорной кислоты в зависимости от рН раствора, рассчитанное с использованием этих констант, приведено на рисунке 3.3б.

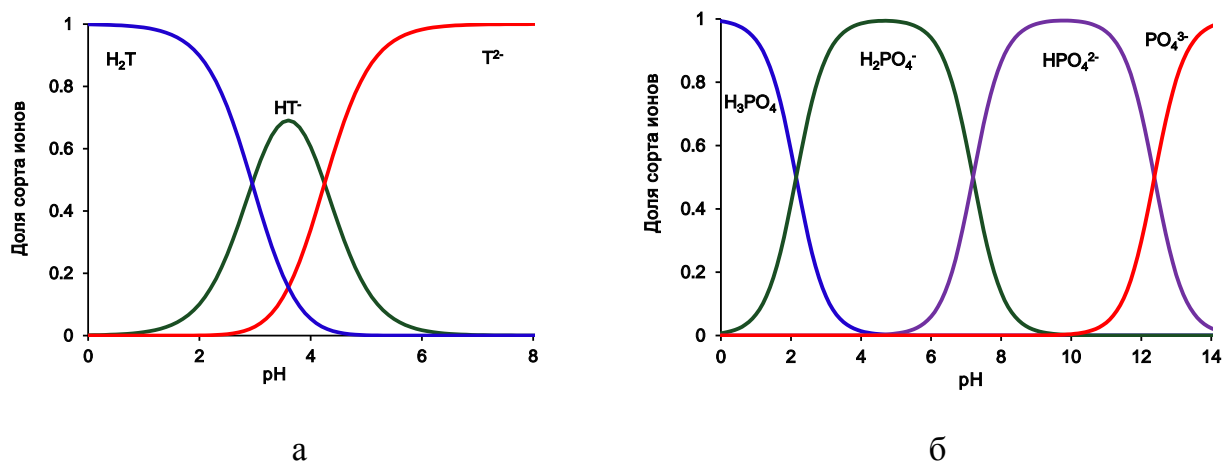
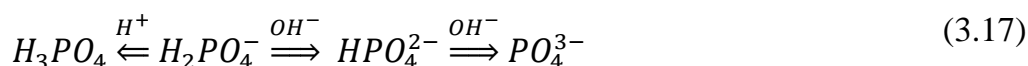


Рисунок 3.3 – Распределение молекулярной и ионных форм винной (а) и фосфорной (б) кислоты в зависимости от рН раствора

Трансформацию однозарядных ионов амфолита (которые преобладают в исследуемых растворах) в другие формы, происходящую в результате добавления ионов  $H^+$  или  $OH^-$ , можно представить в следующем виде:



Рассмотрим равновесия в водном растворе  $KHT$  при рН, существенно меньшем, чем 7 (при этом концентрация ионов  $OH^-$  значительно меньше, чем ионов  $H^+$ ). В этом случае раствор содержит следующие частицы: катионы  $K^+$  (калий или любой другой однозарядный катион) и  $H^+$ ; анионы  $HT^-$  и  $T^{2-}$  и молекулы  $H_2T$ . Несмотря на то, что концентрация  $K^+$  и  $HT^-$  превышает концентрацию других компонентов, другие виды частиц также присутствуют, хотя и в небольших количествах (рисунок 3.3а). Это утверждение справедливо как для внешнего, так и для внутреннего раствора.

Для внешнего раствора условие электронейтральности (3.4 - 3.5) записывается следующим образом:

$$C_{HT^-} + 2C_{T^{2-}} = C_{K^+} + C_{H^+} \quad (3.18)$$

Предположим, что  $C_{K^+}$  и рН известны, тогда молярные концентрации всех компонентов можно рассчитать по следующей серии уравнений, выведенных из (3.10 - 3.12) и (3.18):

$$C_{H^+} = 10^{-pH} \quad (3.19)$$

$$C_{T^{2-}} = \frac{C_{K^+} + C_{H^+}}{2 + C_{H^+}/K_2} \quad (3.20)$$

$$C_{HT^-} = \frac{C_{H^+}C_{T^{2-}}}{K_2} \quad (3.21)$$

$$C_{H_2T} = \frac{C_{H^+}C_{HT^-}}{K_1} \quad (3.22)$$

В системе АОМ / раствор равновесное распределение ионов  $i$  и  $j$  между двумя фазами заключается в равенстве электрохимических потенциалов, что дает следующее выражение [164]:

$$\frac{\bar{C}_i^{1/z_i}}{\bar{C}_j^{1/z_j}} = K_j^i \frac{C_i^{1/z_i}}{C_j^{1/z_j}}, \quad (3.23)$$

где  $z_i$  и  $z_j$  – заряды ионов  $i$  и  $j$ , соответственно, записанные с учетом знака,  $K_j^i$  – константа ионообменного равновесия; концентрации ионов в мембране обозначены чертой сверху.

Уравнение электронейтральности для гелевой фазы анионообменной мембраны записывается при допущении, что концентрация  $H^+$  незначительна, поскольку он является одним из коионов:

$$\bar{C}_{HT^-} + 2\bar{C}_{T^{2-}} + \bar{C}_{OH^-} = \bar{C}_{K^+} + \bar{Q} \quad (3.24)$$

Если предположить, что состав внешнего раствора известен (на самом деле, должны быть известны только  $C_{K^+}$  и рН, а остальные концентрации рассчитываются по формулам (3.19) - (3.22)), тогда, чтобы определить его состав в мембране, нужно найти шесть концентраций ( $\bar{C}_{H_2T}$ ,  $\bar{C}_{HT^-}$ ,  $\bar{C}_{T^{2-}}$ ,  $\bar{C}_{OH^-}$ ,  $\bar{C}_{H^+}$  и  $\bar{C}_{K^+}$ ). Для расчета этих концентраций необходимо иметь шесть уравнений. Так как  $\bar{C}_{H_2T}$  не имеет заряда, можно предположить что:

$$\bar{C}_{H_2T} = C_{H_2T} \quad (3.25)$$

Уравнение (3.25) является следствием равенства химического потенциала молекул  $H_2T$ , распределенных между раствором и мембраной, если предположить,



что коэффициент распределения равен 1. Концентрации анионов, входящих в формулу (3.24), можно выразить как функции от  $\bar{C}_{OH^-}$ .  $\bar{C}_{HT^-}$  выражается из формулы (3.23), записанной для случая  $i = OH$  и  $j = HT$ :

$$\bar{C}_{HT^-} = \frac{C_{HT^-}}{K_{HT^-}^{OH^-} C_{OH^-}} \bar{C}_{OH^-} \quad (3.26)$$

$\bar{C}_{T^{2-}}$  определяется из уравнений (3.12) и (3.26) с учетом ионного произведения воды  $\bar{C}_{H^+} \bar{C}_{OH^-} = \bar{K}_w$ :

$$\bar{C}_{T^{2-}} = \frac{\bar{K}_2}{\bar{K}_w K_{HT^-}^{OH^-}} \frac{C_{HT^-}}{C_{OH^-}} (\bar{C}_{OH^-})^2 \quad (3.27)$$

Подставляя уравнения (3.26) и (3.27) в выражение (3.24) получаем квадратное уравнение:

$$2 \frac{\bar{K}_2}{\bar{K}_w K_{HT^-}^{OH^-}} \frac{C_{HT^-}}{C_{OH^-}} (\bar{C}_{OH^-})^2 + \left( \frac{C_{HT^-}}{K_{HT^-}^{OH^-} C_{OH^-}} + 1 \right) \bar{C}_{OH^-} - (\bar{Q} + \bar{C}_{K^+}) = 0, \quad (3.28)$$

решением которого является выражение:

$$\bar{C}_{OH^-} = (-b + \sqrt{b^2 + 4ac})/2a, \quad (3.29)$$

где

$$a = 2 \frac{\bar{K}_2}{\bar{K}_w K_{HT^-}^{OH^-}} \frac{C_{HT^-}}{C_{OH^-}} \quad (3.30)$$

$$b = 1 + \frac{C_{HT^-}}{K_{HT^-}^{OH^-} C_{OH^-}} \quad (3.31)$$

$$c = \bar{Q} + \bar{C}_{K^+} \quad (3.32)$$

Ион  $K^+$  является ко-ионом для анионообменной мембраны, следовательно, в первом приближении  $\bar{C}_{K^+}$  можно пренебречь по сравнению с  $\bar{Q}$ . Так как наши эксперименты проводились в достаточно разбавленных растворах, мы используем это приближение и в дальнейших расчетах. В противном случае  $\bar{C}_{K^+}$  можно найти, применяя уравнение Доннана [164], записанного для  $K^+$  и  $HT^-$ .

На рисунке 3.4 приведены рассчитанные эквивалентные доли однозарядного ( $HT^-$ ) и двухзарядного ( $T^{2-}$ ) анионов,  $\Gamma_i = |z_i| \bar{C}_i / \bar{Q}$ , а также pH внутреннего раствора АОМ в зависимости от концентрации внешнего раствора КНТ. Предполагается, что все константы (3.7), (3.8), (3.9), описывающие равновесия между различными формами амфолита во внутреннем растворе мембраны, такие

же, как во внешнем растворе. Это широко используемое предположение, применяемое, например, Котером и Калтусом (Koter, Kultys) [189]. Кроме того, поскольку нет однозначной информации об ионообменной константе равновесия  $K_j^i$  в уравнении (3.23), будем считать её равной 1, как это часто делается в других теоретических исследованиях переноса амфолитов [190]. Следует отметить, что при использовании этого предположения более точное рассмотрение требует использования моляльных концентраций или концентраций, выраженных в молях на единицу объема внутреннего раствора ( $\bar{V}$ ) [164]. Последние связаны с общим объемом мембраны  $V_m$  следующим соотношением:  $\bar{V} = pV_m$ , где  $p$  - это порозность мембраны, которую можно считать равной содержанию воды  $H_2O$  (в  $cm^3$ ) в  $1 cm^3$  набухшей мембраны. Таким образом, концентрация в молях на единицу объема внутреннего раствора ( $\bar{C}_i$ ) связана с концентрацией в молях на единицу объема мембраны ( $C_{im}$ ) выражением  $C_{im} = p\bar{C}_i$

### 3.4 Расчет рН и эквивалентных долей одно- и двух зарядных противоионов во внутреннем растворе мембраны

Приближенное решение поставленной выше задачи можно найти с помощью уравнений (3.24) - (3.32). Это позволит лучше понять причины сдвига равновесий, возникающих при разбавлении раствора.

Формулу (3.23), описывающую равновесие между двумя противоионами,  $OH^-$  и  $HT^-$ , перепишем в виде:

$$\bar{C}_{OH^-} = K_{HT^-}^{OH^-} \frac{\bar{C}_{HT^-}}{C_{HT^-}} C_{OH^-}. \quad (3.33)$$

Уравнение (3.33) показывает, что поскольку концентрация  $HT^-$  во внутреннем растворе ( $\bar{C}_{HT^-}$ ), как правило, выше, чем во внешнем ( $C_{HT^-}$ ),  $\bar{C}_{OH^-}$  должна быть выше, чем  $C_{OH^-}$ , при условии, что  $K_{HT^-}^{OH^-}$  близко к 1. При разбавлении внешнего раствора  $C_{OH^-}$  не изменяется, если не меняется рН раствора, тогда как  $C_{HT^-}$  - уменьшается, следовательно,  $\bar{C}_{OH^-}$  - увеличивается.

В случае, когда ионы  $HT^-$  во внутреннем растворе мембраны находятся в большинстве,  $\bar{C}_{HT^-}$  должна быть близка к обменной ёмкости гелевой фазы согласно условию электронейтральности (3.24):

$$\bar{C}_{HT^-} \approx \bar{Q}. \quad (3.34)$$

Подставляя выражение (3.34) в уравнение (3.33), получаем

$$\bar{C}_{OH^-} \approx K_{HT^-}^{OH^-} \bar{Q} \frac{C_{OH^-}}{C_{HT^-}}. \quad (3.35)$$

Соотношение, эквивалентное уравнению (3.35), может быть выведено на основании эффекта Доннана (исключения коионов) [164]. В этом случае мы используем уравнение (3.23), обозначив  $i = H^+$  и  $j = HT^-$ , и приближение (3.34):

$$\bar{C}_{H^+} \approx \frac{K_D}{\bar{Q}} C_{H^+} C_{HT^-} \quad (3.36)$$

Уравнение (3.36) показывает:  $\bar{C}_{H^+}$  уменьшается пропорционально  $C_{HT^-}$ , при уменьшении концентрации  $C_{HT^-}$  во внешнем растворе, если его pH поддерживают неизменным. Ионы  $H^+$  исключаются из АОМ как ко-ионы, причем эффект исключения коионов возрастает с разбавлением раствора за счет увеличения разности потенциалов Доннана между внутренним и внешним растворами [164]. Следовательно, pH внутреннего заряженного раствора в гелевой фазе увеличивается.

Приближенные соотношения, выраженные уравнениями (3.35) и (3.36), математически эквивалентны. Выражение (3.36) можно получить из уравнения (3.35) используя следующие замены:  $\bar{C}_{OH^-} = K_w / \bar{C}_{H^+}$ ,  $C_{OH^-} = K_w / C_{H^+}$  и  $K_{OH^-}^{OH^-} = 1/K_D$ .

Следует отметить, что в случае сильного 1:1 электролита, такого, как KCl, аналогичное рассуждение вместо уравнения (3.36) дает следующее выражение [179]:

$$\bar{C}_{K^+} \approx \frac{K_D}{\bar{Q}} C_{KCl}^2 \quad (3.37)$$

В этом случае концентрация ионов  $K^+$  в мембране пропорциональна квадрату концентрации внешнего электролита, так как концентрации  $K^+$  и  $Cl^-$  во внешнем растворе равны. Следовательно, в растворах сильных бинарных электролитов с разбавлением внешнего раствора концентрация коионов во внутреннем растворе  $\bar{C}_{K^+}$  уменьшается быстрее, чем концентрация  $H^+$  в присутствии амфолитов. Тем не менее, если  $K_D$  и концентрация соли неизменны, то  $\bar{C}_{H^+} < \bar{C}_{K^+}$ , а  $C_{H^+}$ , как правило, меньше, чем концентрация аниона.

На рисунке 3.4 представлены результаты расчетов эквивалентных долей  $\text{HT}^-$ ,  $\text{T}^{2-}$  и  $\text{pH}$  внутреннего раствора мембраны как функции концентрации внешнего раствора КНТ с  $\text{pH}=3.6$ . Прямой линией обозначены расчеты с использованием полного решения (уравнения (3.24)-(3.32)), пунктирной – приближенного уравнения (3.35), полученного в предположении, что  $K_{\text{HT}^-}^{\text{OH}^-} = 1$   $K_D = 1$ .

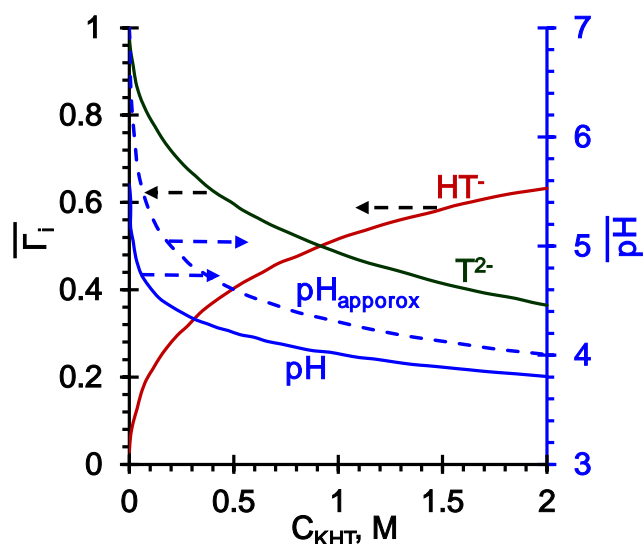


Рисунок 3.4 – Эквивалентные доли  $\text{HT}^-$ ,  $\text{T}^{2-}$  и  $\text{pH}$  внутреннего раствора мембраны как функции концентрации внешнего раствора КНТ с  $\text{pH}=3.6$ . Прямой линией обозначены результаты расчета по уравнениям (3.24)-(3.32), пунктирной – по уравнению (3.35)

Как видно из результатов расчетов (рисунок 3.4),  $\text{pH}$  внутреннего раствора мембран выше, чем у внешнего, и эта разница возрастает с разбавлением внешнего раствора. Вместе с ростом  $\text{pH}$  в мембране увеличивается эквивалентная доля двухзарядных анионов. Из полученных данных следует, что приближения (3.35), (3.36) дают хорошее согласие с полным решением (3.24)-(3.32) при относительно высоких концентрациях внешнего раствора, где эквивалентная доля двухзарядного противоиона становится заметно меньше, чем однозарядных. Тем не менее, в разбавленных растворах это приближение достаточно грубое. Расхождение увеличивается с разбавлением в результате увеличения доли  $\text{T}^{2-}$  в мембране. Схематическое представление процессов, происходящих в мембранной системе при разбавлении внешнего раствора, показано на рисунке 3.5. При разбавлении внешнего раствора, некоторое количество ионов  $\text{H}^+$ , которые всегда присутствуют

в водном растворе, вытесняется из мембраны за счет увеличения эффекта Доннана, поскольку они являются коионами. Концентрация другого продукта диссоциации воды, ионов гидроксила, возрастает, в то время как произведение  $\bar{C}_{H^+} \bar{C}_{OH^-}$  является константой. Часть образующихся ионов  $OH^-$  реагирует внутри мембраны с ионами  $HT^-$  с образованием ионов  $T^{2-}$ . С другой стороны, разбавление внешнего раствора приводит к увеличению доли ионов  $OH^-$  по сравнению с долей ионов  $HT^-$ . В результате внутренний раствор обогащается анионами  $OH^-$  и  $T^{2-}$ .

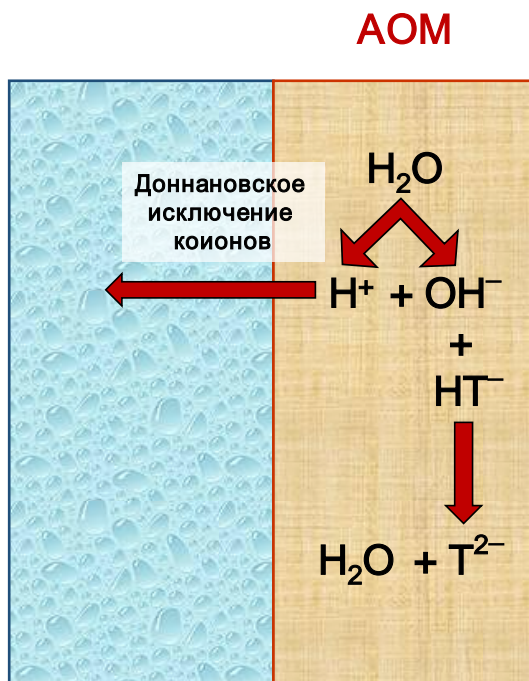


Рисунок 3.5 – Схема обогащения анионообменной мембраны двухзарядными анионами, образующимися при разбавлении внешнего раствора: сдвиг ионного равновесия происходит за счет увеличения доннановского исключения ионов  $H^+$  и роста доли ионов  $OH^-$

Из приведенных данных следует, что эквивалентная доля двухзарядных противоионов амфолита во внутреннем растворе мембраны всегда выше, чем во внешнем, и что эта разница увеличивается с разбавлением внешнего раствора.

### **3.5 Экспериментальные доказательства увеличения рН внутреннего раствора анионообменных мембран по сравнению с внешним раствором амфолита**

Определение рН внутреннего раствора АОМ и соотношения в нем одно- и двухзарядных противоионов амфолита связано с рядом экспериментальных трудностей. Поэтому количество работ, в которых сделаны попытки решить эту проблему, достаточно ограничено. Франк-Лазар (Franck-Lacaze) и др. [191] определили отношение концентраций протонированных / депротонированных слабоосновных ионообменных поли(4 - винилпиридин)-групп в некоторых гомогенных АОМ с помощью конфокальной спектроскопии комбинационного рассеяния. Они обнаружили, что доля депротонированных групп внутри мембран увеличивается с разбавлением внешнего раствора, и пришли к выводу, что причиной наблюдаемого эффекта является рост рН внутреннего раствора. В частности, рН внутреннего раствора мембраны АХ, находящейся в растворе азотной кислоты концентрацией  $10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>, по оценкам [191] должен был равен примерно 5, чтобы обеспечить наблюдаемую в эксперименте степень ионизации функциональных групп. Таким образом, было установлено, что разница в рН между внутренним и внешним растворами приблизительно равна 2.

Сдвиг ионного состава внутреннего раствора ионообменных мембран при разбавлении внешнего раствора был экспериментально обнаружен в работе [192]. Было установлено, что если погрузить анионообменную мембрану (АМХ), предварительно уравновешенную с раствором NaCl, в чистую воду (рН = 7), из мембраны выходит значительное количество ионов  $H^+$ : рН воды уменьшается с 6.5 до 5.0 [192]. В случае, если мембрана изначально уравновешена с амфолит содержащим раствором ( $NaH_2PO_4$ ), рН чистой воды изменяется еще сильнее [192]. Причиной снижения рН раствора в обоих случаях является смещение ионообменного равновесия. Как указано выше, мы можем рассмотреть сдвиг ионообменного равновесия между противоионами  $Cl^-$  ( $H_2PO_4^{2-}$ ) и  $OH^-$ . Когда мембрану перемещают в чистую воду,  $OH^-$  ионы, образующиеся в результате реакций протонирования - депротонирования этой воды могут замещать некоторое количество противоионов в мембране. Соответственно, во внешнем растворе остается небольшое количество ионов  $H^+$ , что приводит к снижению рН. С другой стороны, некоторое количество ионов  $H^+$  переходит в чистую воду в качестве коионов из мембраны за счет эффекта Доннана. Различие между растворами сильного электролита (NaCl) и амфолита ( $NaH_2PO_4$ ) состоит в том, что

гидрофосфат, гидротартрат или другой однозарядный анион амфолита, находясь в мембране, могут вступать во взаимодействие с ионами  $OH$ , полученными в ходе протонирования-депротонирования воды или амфолита во внешнем или внутреннем растворе. В результате количество поступающих во внешний раствор ионов  $H^+$  оказывается выше.

Заметим, что перечисленные выше работы [191, 192] дают косвенные экспериментальные свидетельства увеличения рН внутреннего раствора мембраны по сравнению с внешним раствором. Нами предпринята попытка получить прямое доказательство реализации этого эффекта в анионообменных материалах. В качестве цветового индикатора рН использовали смесь антоцианов, состоящую из (цианидин 3-галактозида, цианидин 3-глюкозида, цианидин 3-арабинозида, пеонидин 3-галактозида, пеонидин 3-арабинозида). Эту смесь используют для коррекции цвета вин и соков в пищевой промышленности. Известно [6], что все антоцианы содержат хромофорную группу, структура которой в значительной мере зависит от рН среды (рисунок 3.6). Трансформация этой структуры приводит к изменению цвета антоциана с красного (кислые растворы) до желто-зеленого (щелочные растворы). В таблице 3.2 представлена палитра цветов растворов антоциана в диапазоне рН от 1.01 до 12.67. Эти растворы получены с применением буферных растворов, состав которых дан в таблице 3.3. Полученное распределение цветов антоциана в зависимости от рН среды в дальнейшем использовали как индикаторную шкалу.

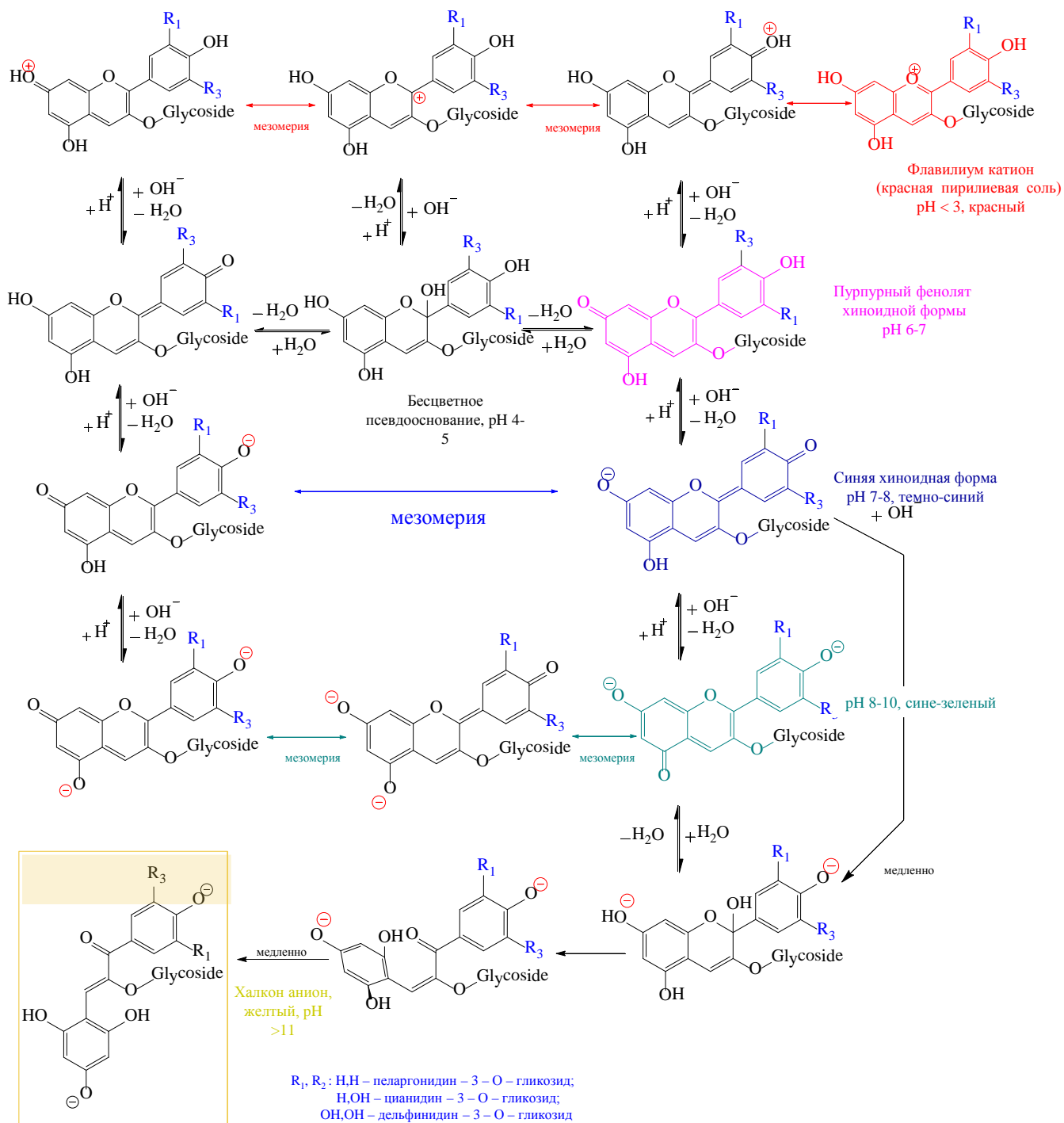


Рисунок 3.6 – Трансформация структуры антоциана в зависимости от pH среды



Таблица 3.2 – Влияние рН на цвет раствора антоциана


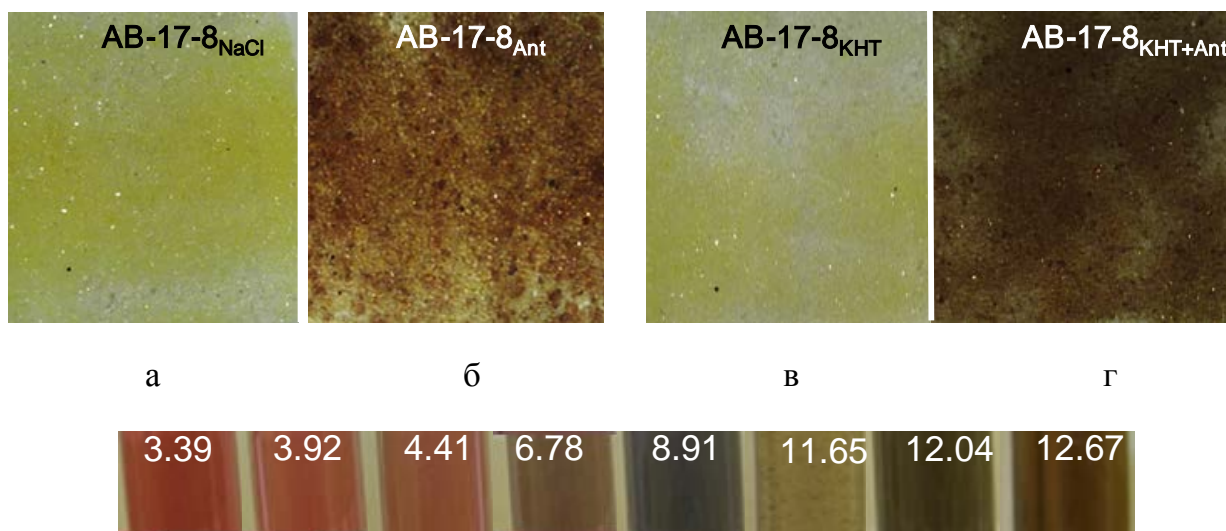
Значение рН										
3.20	1.01	1.77	3.39	3.92	4.41	6.78	8.91	11.65	12.04	12.67
Цвет раствора										
										

Таблица 3.3 – Состав буферных растворов

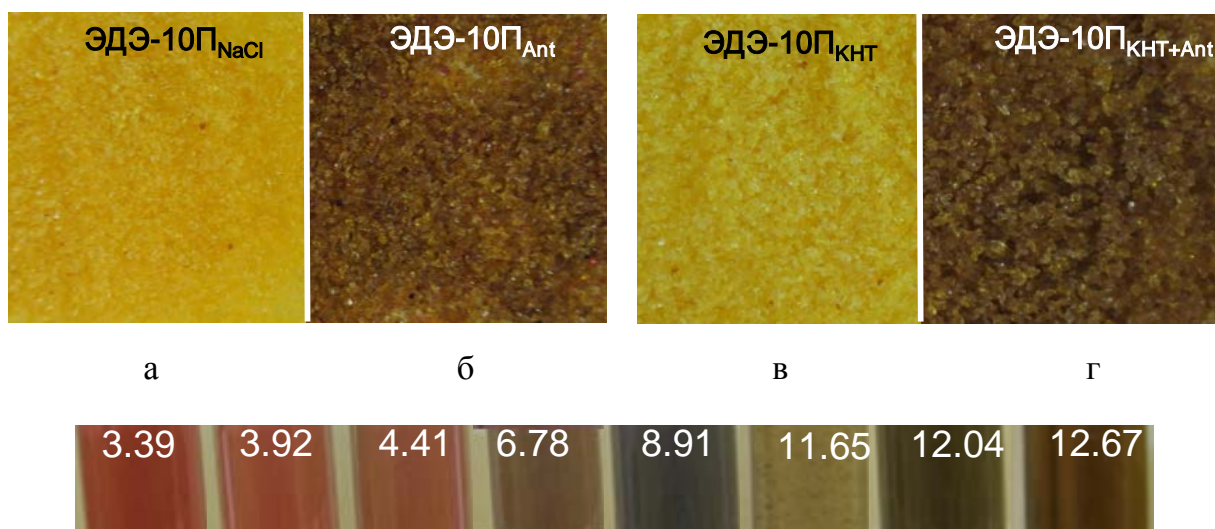
Буферный раствор	рН
Хлорид калия+соляная кислота	1.01
Тетраоксалат калия 2-водн. (0.05 моль/кг)	1.77
Гидротартрат калия (нас. при 25°C)	3.39
Гидрофталат калия (0.05 моль/кг)	3.92
Уксуснокислый натрий + соляная кислота	4.41
Дигидрофосфат калия (0.025 моль/кг) + гидрофосфат натрия (0.025 моль/кг)	6.78
Тетраборат натрия 10-водн (0.01 моль/кг)	8.91
Гидрооксид кальция (нас. при 20°C)	11.6
Гидрооксид натрия (0.1 моль/кг)	12.00
Гидрооксид калия (0.1 моль/кг)	12.67

Навески (5 г) ионообменных смол АВ-17-8, ЭДЭ-10П, прошедшие солевую подготовку и отмытые в дистиллированной воде помещали на 24 часа в 0.01 М раствор КНТ (рН=3.6). Образец, уравновешенный с этим раствором делили на 2 равные части и промокали фильтровальной бумагой. Одну часть заливали 100 см<sup>3</sup> 0.01 М раствора КНТ, другую часть помещали в аналогичный раствор, который содержал антоцианы ( $C_{\text{Ant}}=11\pm 1\text{мг дм}^{-3}$ ) в качестве индикатора цвета. Образцы находились в указанных растворах в течение следующих 24 часов. Затем их извлекали, промокали фильтровальной бумагой для удаления пленки жидкости и фотографировали с использованием камеры Nikon J1. Рядом для сравнения помещали образец той же смолы, который контактировал с раствором КНТ без добавления антоциана. Аналогичным образом проводили «холостой» эксперимент,



д

Рисунок 3.7 – Оптические изображения образцов анионообменной смолы АВ-17-8, которые были уравновешены с 0.01 М растворами NaCl (а, б) и КНТ (рН=3.6); в растворы (б, г) в качестве индикаторов рН добавлены антоцианы, шкала окраски водных растворов в зависимости от рН среды дана на рисунке (д); рН растворов, с которыми уравновешивались образцы равен 3.6



д

Рисунок 3.8 – Оптические изображения образцов анионообменной смолы ЭДЭ-10П, которые были уравновешены с 0.01 М растворами NaCl (а, б) и КНТ (рН=3.6); в растворы (б, г) в качестве индикаторов рН добавлены антоцианы, шкала окраски водных растворов которых в зависимости от рН среды дана на рисунке (д); рН растворов, с которыми уравновешивались образцы равен 3.6

в котором сравнивали цветовую окраску прошедшего солевого подготовку образца, который находился в 0.01M NaCl. pH этого раствора был доведен до значения 3.6 с использованием 0.1 M раствора HCl. Результаты этого эксперимента представлены на рисунках 3.7 и 3.8.

Из полученных данных следует, что в случае хранения образца смолы в слабокислом растворе NaCl, значение pH внутреннего раствора оказывается на 1-2 единицы выше по сравнению с внешним раствором. Присутствие тартратов во внешнем растворе приводит к более весомому сдвигу pH внутреннего раствора. В случае смол АВ-17-2 и АВ-17-8 pH внутреннего раствора увеличивается на 3-3.5 единицы по сравнению с внешним раствором и достигает значения  $pH \approx 7-7.5$ . Эти данные находятся в хорошем согласии с результатами расчетов (рисунок 3.4). В случае ЭДЭ-10П это увеличение составляет не менее 7 единиц и, судя по цветовой шкале достигает значений  $pH \approx 12$ . Более значительное увеличение pH внутреннего раствора смолы ЭДЭ-10П по сравнению с АВ-17-2 и АВ-17-8 обусловлено двумя факторами. Во-первых, смола ЭДЭ-10П имеет более высокую обменную ёмкость (таблица 2.1). Высокая концентрация фиксированных групп обеспечивает более сильное доннановское исключение протонов – продуктов реакций протонирования – депротонирования КНГ. Во-вторых, эта смола в основном содержит слабоосновные фиксированные группы, реакции протонирования-депротонирования которых сами могут являться источником исключаемых из смолы протонов.

### **3.6 Концентрационная зависимость проводимости мембраны: влияние коэффициентов диффузии и констант равновесия**

Электропроводность ионообменной мембраны,  $\bar{\kappa}$ , рассматриваемой как гомогенный заряженный гель, рассчитывали по формуле (3.3). При условии равенства концентраций вклад в электропроводность двухзарядных ионов, как правило, выше, чем однозарядных, из-за квадрата заряда,  $z_i^2$ , присутствующего в уравнении (3.3). Когда мембрана находится в форме только одного иона,  $i$ , ее проводимость, в соответствии с уравнением (3.6), пропорциональна  $|z_i|$ . Даже если коэффициент диффузии двухзарядного иона  $\bar{D}_2$  ниже, чем однозарядного,  $\bar{D}_1$

(таблица 3.4 для значений  $D_i$  в растворе), то маловероятно, что отношение  $\bar{D}_1/\bar{D}_2$  может оказаться выше, чем 2. Следовательно, можно ожидать, что электропроводность мембраны в форме двухзарядного противоиона  $T^{2-}$  будет выше по сравнению с мембраной в форме однозарядного  $HT^-$ .

Таблица 3.4 – Некоторые характеристики исследуемых растворов. Данные приведены для бесконечно разбавленных растворов при температуре 298К

Электролит, рН	Эквивалентная электропроводности, $\lambda_i^0$ , См см <sup>2</sup> эКВ <sup>-1</sup>		Коэффициент диффузии, $D_i \times 10^5$ , см <sup>2</sup> с <sup>-1</sup>			<sup>3</sup> Радиус стока, $r_i$ , нм	
	катион	анион	<sup>1</sup> катион	<sup>1</sup> анион	<sup>2</sup> элект ролит	катион	анион
NaCl рН ≈ 6.15	50.08 [186,193]	76.31 [186,193]	1.334 [186,193]	2.032 [186, 194]	1.61 [195]	0.18	0.12
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> рН ≈ 4,80		36.0 [186,193]		0.958 [186]	1.11 [193]		0.26
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> рН ≈ 10.30		57.0 [193]		0.759 [186]	1.06 [193]		0.32
КНТ рН ≈ 3.60	73.48 [186,193]	31.75 [196]	1.957 [193]	0.852	21.19	0.13	0.29
К <sub>2</sub> Т рН ≈ 6.20		59.6 [186] 60.49[197]		0.794 [186] 10.805	21.32		0.31 0.30

<sup>1</sup>Коэффициент диффузии иона  $D_i^0$  и эквивалентную электропроводность  $\lambda_i^0$  при бесконечном разбавлении раствора оценивали по уравнению [195]:  $D_i^0 = \frac{RT}{|z_i|F^2} \lambda_i^0$ .

<sup>2</sup>Коэффициент диффузии электролита  $D_{\pm}$  найден через коэффициенты диффузии катиона ( $D_+$ ) и аниона ( $D_-$ ) [195]:  $D_{\pm} = \frac{(z_+ + |z_-|)D_+ D_-}{z_+ D_+ + |z_-| D_-}$ .

<sup>3</sup>Значения стоковских радиусов гидратированных ионов,  $r_i$ , вычисленных в соответствии с соотношением Стокса-Эйнштейна [195]:  $r_i = \frac{k_B T}{6\pi\mu_0 D_i}$ , где  $k_B = 1.38 \times 10^{-23}$  Дж / К постоянная Больцмана;  $\mu_0 = 8.90 \times 10^{-4}$  Па – вязкость воды.

Рассмотрим удельную электропроводность гелевой фазы  $\bar{\kappa}$  в двух крайних случаях: когда мембрана находится в форме  $HT^-$  и  $T^{2-}$ . Согласно уравнению (3.6):

$$\frac{\bar{\kappa}_2}{\bar{\kappa}_1} \approx \frac{2\bar{D}_2}{D_1} \quad (3.38)$$

Предполагая, что отношение коэффициентов диффузии одно- и двухзарядных ионов амфолита в гелевой фазе мембраны примерно такое же, что и в растворе ( $\bar{D}_2/\bar{D}_1 = D_2/D_1$ ) и используя уравнение (3.38), а также данные, представленные в таблице 3.4, находим:  $\bar{\kappa}_{HPO_4^{2-}}/\bar{\kappa}_{H_2PO_4^-} = 1.6$  и  $\bar{\kappa}_{T^{2-}}/\bar{\kappa}_{HT^-} = 1.9$ . Для экспериментально полученных отношений максимальной электропроводности исследуемых мембран к минимальной ( $\kappa_{max}^*/\kappa_{min}^*$ , таблица 3.5) качественно выполняются вышеприведенные закономерности: чем больше подвижность в растворе двухзарядного иона по отношению к однозарядному, тем больше отношение  $\kappa_{max}^*/\kappa_{min}^*$ . В случае раствора  $NaH_2PO_4$  как для мембраны АМХ, так и для мембраны АМХ-Sb отношение  $\kappa_{max}^*/\kappa_{min}^* \approx 1.1$ ; а в случае КНТ для всех АОМ  $\kappa_{max}^*/\kappa_{min}^*$  изменяется в диапазоне от 1.1 до 1.6. В случае раствора КНТ диапазон исследованных концентраций раствора является относительно небольшим и, по-видимому, максимальная и минимальная электропроводности, не являются теми случаями, когда мембрана полностью находится в  $T^{2-}$  или  $HT^-$  форме, соответственно.

Другим аспектом, на который следует обратить внимание, является различный вид зависимостей  $\kappa^*$  от  $C$  для КНТ и  $NaH_2PO_4$ , представленных на (рисунке 3.2). Эта форма зависит от разности между значением рН внешнего раствора (соответствующему однозарядной форме) и значением рН, которое относится к ситуации, когда одно- и двухзарядные ионы присутствуют в равных концентрациях. Первое значение рН для винной и фосфорной кислот примерно равно  $(pK_2 + pK_1)/2$ , а второе равно  $pK_2$ . Следовательно, вышеупомянутая разница близка к  $(pK_2 + pK_1)/2$ . Для винной и фосфорной кислот эта разница равна 0.67 и 2.6, соответственно. Данные значения показывают, что для растворов КНТ нужен относительно небольшой сдвиг рН для трансформации однозарядных анионов в двухзарядные; для  $NaH_2PO_4$  необходим несколько больший сдвиг. Как следствие, при разбавлении внешнего раствора и связанным с этим изменением рН внутреннего раствора мембраны трансформация однозарядных анионов в двухзарядные в большей степени имеет место в случае КНТ по сравнению с  $NaH_2PO_4$ . Изменение электропроводности мембраны с разбавлением раствора

происходит в той же последовательности. На рисунке 3.9а показаны концентрационные зависимости эквивалентных долей одно- и двухзарядных форм, рассчитанных с использованием набора уравнений (3.24) - (3.32). На рисунке 3.9б представлены аналогичные зависимости рассчитанных и экспериментальных электропроводностей мембран. При увеличении концентрации внешнего раствора доля двухзарядного иона в мембране уменьшается, а отношение  $\kappa^*/\kappa_1^*$  стремится к 1. В случае гидрофосфата, характеризуемого высоким значением  $(pK_2 + pK_1)/2$ , трансформация двухзарядной формы в однозарядную происходит при низкой концентрации внешнего раствора. При  $C = 0.5$  М отношение  $\kappa^*/\kappa_1^*$  уже очень близко к 1. В то же время, в случае гидротартрата при этой концентрации  $\kappa^*/\kappa_1^* > 1.5$ , рисунок 3.9б.

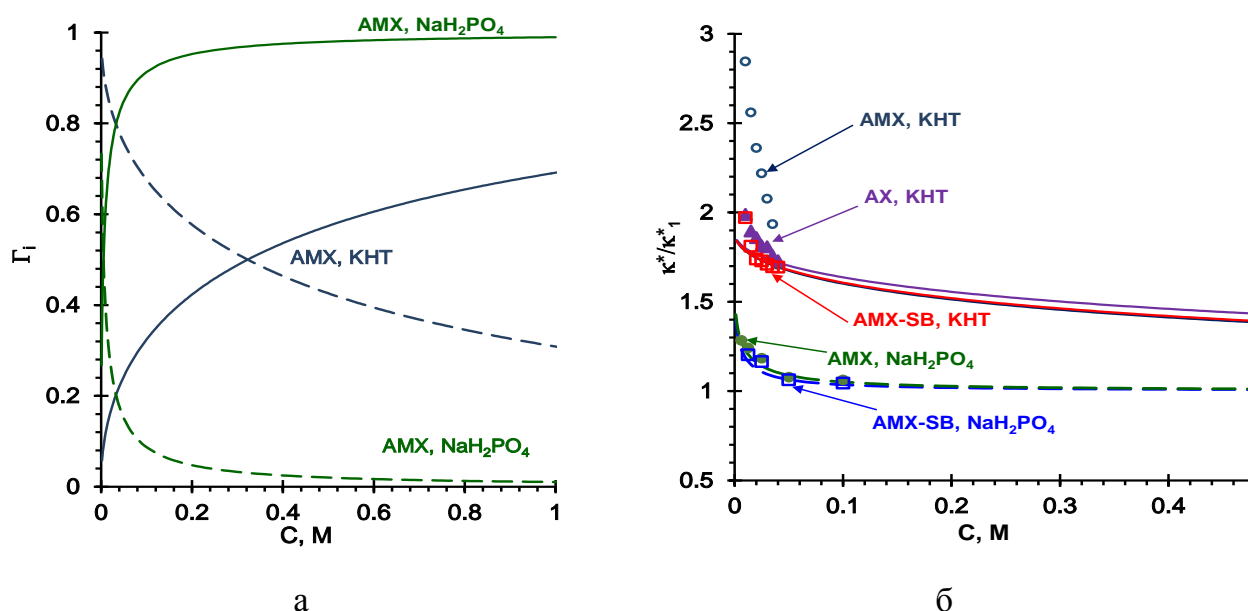


Рисунок 3.9 – Концентрационная зависимость эквивалентных долей ( $\Gamma_i$ ) одно- (сплошная линия) и двухзарядных (пунктирная линия) противоионов в мембране AMX (а), и удельной электропроводности мембраны нормированной на ее электропроводность однозарядной форме (б). Точками показаны экспериментальные значения, линиями-рассчитанные с использованием уравнений (3.24)-(3.32)

Заметим, что при расчетах мы пренебрегли наличием коионов соли в мембране. Также предполагалось, что отношение коэффициента диффузии в мембране к коэффициенту диффузии в растворе было одинаковым для всех видов

ионов  $\bar{D}_1/D_1 = \bar{D}_2/D_2$ . Значения этого отношения для различных мембранных систем, а также рассчитанные электропроводности мембран в одно- и двухзаряженной формах амфолита приведены в таблице 3.5. Следует отметить, что при расчете электропроводности мембран можно использовать значения концентрации, отнесенные к объему внутреннего раствора ( $\bar{C}_i$ ) или объему гелевой фазы ( $C_{im}$ ). При этом следует использовать коэффициенты диффузии ионов в соответствующих фазах:  $\bar{D}_i$  для внутреннего раствора или  $D_{im}$  для гелевой фазы мембраны. Для того, чтобы расчетные значения соответствовали экспериментальным, выражения  $\bar{D}_i\bar{C}_i$  и  $D_{im}C_{im}$  должны быть равны. Поскольку, как уже упоминалось выше,  $C_{im} = p\bar{C}_i$ , то коэффициенты диффузии в обеих фазах связаны соотношением  $D_{im} = \bar{C}_i/p$ , где  $p$  - порозность мембраны. В расчетах во всех случаях мы приняли  $p = 0.33$ . В наших измерениях  $p$  исследуемых мембран лежит в диапазоне 0.25 – 0.35, что хорошо согласуется с данными, полученными другими авторами [198, 199, 200]. Величина порозности не сильно влияет на форму расчетных кривых, поскольку значение проводимости определяет величина  $D_{im}C_{im}$ . Уменьшение порозности эквивалентно росту концентрации фиксированных групп во внутреннем растворе  $\bar{Q}$ . Согласно уравнению (3.35), это приводит к увеличению рН внутреннего раствора (в случае АОМ), и следовательно, к увеличению концентрации двухзарядных противоионов. В результате теоретические кривые  $\Gamma_i$  и  $\kappa^*/\kappa_1^*$  сдвинуты вправо. Этот сдвиг может быть заметен при сравнении электропроводности мембран АХ и АМХ (рисунок 3.9б):  $\bar{Q}_{АХ}$  примерно в 1.5 раза выше, чем  $\bar{Q}_{АМХ}$  (таблица 3.1).

Таблица 3.5 - Найденные расчетные значения удельной электропроводности мембран в одно- ( $\kappa_1^*$ ) и двухзарядной ( $\kappa_2^*$ ) форме различных амфолитов; отношение коэффициентов диффузии в мембране и в растворе, найденные с использованием уравнений (3.24) – (3.27) путем аппроксимации к экспериментальным данным, представленным на рисунке 3.9б

Система	$\kappa_1^*$ мСм см <sup>-1</sup>	$\kappa_2^*$ мСм см <sup>-1</sup>	$\frac{D_{im}}{D_i} = \frac{\bar{D}_i}{pD_i}$
АХ/КНТ	1.04	1.96	0.018
АМХ-SB/КНТ	0.67	1.27	0.016
АМХ/КНТ	0.33	0.63	0.0085
АМХ-SB/NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	1.19	1.88	0.026
АМХ/ NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0.62	0.98	0.014

Форма теоретической кривой зависимости  $\kappa^*/\kappa_1^*$  от С в основном определяется константами равновесия; по этой причине формы данных кривых очень близки для одного раствора амфолита независимо от рассматриваемой мембраны.

Рисунок 3.9б показывает, что, сделанные выше упрощения (пренебрежение вкладом коионов в электропроводность и равенство отношений коэффициентов диффузии  $\bar{D}_1/D_1 = \bar{D}_2/D_2$ ) достаточно справедливы. Вышеприведенное соотношение показывает, насколько затруднен перенос противоионов в мембране по сравнению с раствором. Как следует из таблицы 3.4, ион H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> менее «заторможен», чем ион НТ<sup>-</sup>, для всех исследуемых мембран. Для иона НТ<sup>-</sup>, эффект «торможения» увеличивается в ряду АХ < АМХ-SB < АМХ. Сравнение электропроводностей мембран (рисунки 3.1 и 3.2) показывает, что потери подвижности ионов при переходе от раствора к гелевой фазе мембраны существенно выше в случае противоионов амфолита, чем для сильного электролита. Вероятно, основная причина такого торможения заключается в том, что ионы амфолита имеют больший размер и, как правило, более гидратированы по сравнению с ионами Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup> и другими "простыми" ионами. Кроме того, такие противоионы являются эффективными структурообразующими агентами для воды.



Как следствие, в заряженном растворе мембраны присутствует меньше несвязанной воды, поэтому осмотическое давление внутреннего раствора и набухаемость мембраны выше по сравнению с раствором NaCl (более подробно этот вопрос рассмотрен в разделе 3.9).

Принимая во внимание, что разница в соотношениях  $\bar{D}_i/D_i$  имеет большое значение для различных мембран и амфолитов, мы должны отдавать себе отчет, что равенство  $\bar{D}_1/D_1 = \bar{D}_2/D_2$  оправдано лишь приближенно. Однако, мы не располагаем данными для проведения более точных оценок.

Как видно из рисунка 3.9б, в общем случае справедливость проведенного выше анализа проверяется путем решения уравнений (3.24) - (3.32). Однако экспериментально наблюдаемое увеличение электропроводности в диапазоне очень разбавленных растворов оказывается несколько выше, чем показывают расчеты. Одной из возможных причин этого различия является более сильное набухание мембран при низких концентрациях внешнего раствора [164, 183]. Более сильное набухание в разбавленных растворах обусловлено увеличением разности осмотических давлений между мембраной и внешним раствором. В соответствии с моделью Грегора [164], осмотическое давление мембраны определяется мольной долей свободной воды, которая слабо зависит от внешней концентрации раствора. Осмотическое давление внешнего раствора уменьшается с разбавлением пропорционально концентрации (уравнение Морзе). Более сильное набухание мембран означает наличие больших пор и большую подвижность ионов, которая не учитывается в реальной модели. Следовательно, необходимо дальнейшее изучение этого эффекта.

### **3.7 Влияние микрогетерогенности мембраны**

Отметим, что сделанная выше оценка касается только гелевой фазы мембраны, которая рассматривается как микрогомогенная. Тем не менее, даже ионообменные мембраны, известные как гомогенные, в действительности являются микрогетерогенными. Они всегда содержат электронейтральный раствор, заполняющий межгелевые промежутки. При разбавлении внешнего амфолит содержащего раствора, электропроводность гелевой фазы увеличивается. В то же

время удельная электропроводность межгелевого раствора (считающегося идентичным внешнему раствору) уменьшается. Таким образом, существует два фактора, влияющие на концентрационную зависимость удельной электропроводности мембран, которые действуют в противоположных направлениях.

В области очень разбавленных растворов ( $C < C_{iso}$ ) фактор гелевой фазы является доминирующим. Эта фаза контролирует электропроводность мембраны в том смысле, что она обеспечивает хорошую проводимость мембраны даже при очень низкой проводимости «межгелевого» раствора. С увеличением концентрации, влияние «межгелевого» раствора становится все более и более доминирующим. В случае винной кислоты, этот фактор, тем не менее, не отражается в экспериментальных данных, поскольку тенденция к снижению электропроводности при увеличении концентрации в доступном диапазоне концентраций, ограниченном низкой растворимостью гидротартрата калия, сохраняется достаточно сильной. В случае фосфорной кислоты, где переход от двухзарядной к однозарядной форме амфолита с увеличением концентрации происходит при довольно низких концентрациях, небольшое увеличение электропроводности можно увидеть в диапазоне концентраций 0.05 – 0.1 М (рисунок 3.2, система AMX-SB /  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ).

Можно ожидать, что в случае гетерогенных мембран, чья объемная доля «межгелевого» раствора  $f_2$  составляет 0.2 и более, фактор «межгелевого» раствора будет еще более важным.

Другим аспектом, влияющим на вид зависимости удельной электропроводности ионообменной мембраны от концентрации является тот факт, что в области низких концентраций толщина внутреннего двойного электрического слоя велика. Это приводит к увеличению объемной доли гелевой фазы и уменьшению «межгелевого» раствора и является еще одной причиной увеличения значимости фактора фазы геля в разбавленных растворах.

### **3.8 Экспериментальное моделирование влияния доли двухзарядных ионов во внутреннем растворе мембраны на увеличение её проводимости**

Чтобы подтвердить правильность сделанных теоретических оценок, с использованием КОН и КНТ были приготовлены две серии тартрат-содержащих растворов. В серии 1 моделировалось влияние обогащения гелевой фазы двухзарядными ионами на ее электропроводность. В этом случае исследовалась электропроводность ряда смешанных растворов  $H_2T$  - КНТ -  $K_2T$  с фиксированной общей концентрацией носителей заряда. Общая эквивалентная концентрация тартратов поддерживалась постоянной и равной  $0.02$  г-эquiv/дм<sup>3</sup>. Таким образом, содержанием ионов  $K^+$  (концентрацией равной  $0.02$  г-эquiv/дм<sup>3</sup> во всех растворах) имитировался постоянный положительный заряд фиксированных ионов в АОМ,  $C_{K^+} = C_{HT^-} + 2C_{T^{2-}}$ . Молярную долю тартрат-ионов  $X_{T^{2-}} = C_{T^{2-}} / (C_{H_2T} + C_{HT^-} + C_{T^{2-}})$  варьировали от  $0.16$  (рН =  $3.70$ ) до  $0.87$  (рН =  $5.15$ ).

В серии 2, общая молярная концентрация тартрат - ионов поддерживалась постоянной и равной  $0.02$  моль/ дм<sup>3</sup>. Этот эксперимент моделировал ситуацию, возникающую в практике электродиализа, когда на поверхности одной или обеих мембран в канале обессоливания имеет место генерация ионов  $H^+$ ,  $OH^-$ . Сдвиг рН в результате этой генерации приводит к увеличению (или уменьшению) количества носителей заряда, в то время как количество ионных форм амфолита на единицу объема обрабатываемого раствора остается постоянным. В этой серии  $C_{H_2T} + C_{HT^-} + C_{T^{2-}} = 0.02$  моль/дм<sup>3</sup>, в то время как варьировались рН и молярная доля  $T^{2-}$ . Концентрацию ионов  $K^+$  варьировали от  $0.020$  г-эquiv/дм<sup>3</sup> (рН =  $3.70$ ) до  $0.037$  г-эquiv/дм<sup>3</sup> (рН =  $5.15$ ).

В обоих случаях состав раствора, полученного при смешивании растворов КНТ и КОН, описывается уравнениями (3.18) - (3.22). Следует отметить, что концентрации всех тартрат-содержащих форм могут быть найдены, если известны только две величины: рН раствора и концентрация катионов соли.

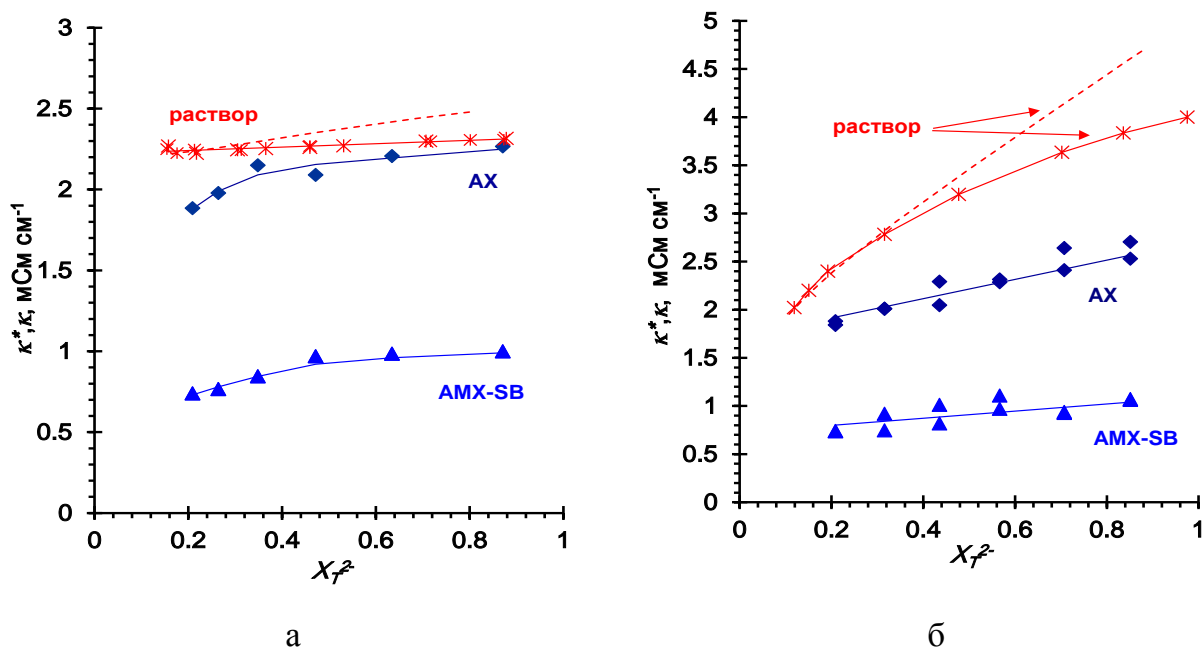


Рисунок 3.10 – Зависимость удельной электропроводности смешанных растворов  $\text{H}_2\text{T}$  -  $\text{KHT}$  -  $\text{K}_2\text{T}$  и мембран АХ и АМХ от мольной доли иона  $\text{T}^{2-}$  во внешнем растворе в случае постоянной концентрации иона калия,  $C_{\text{K}^+} = 0.02$  г – экв/дм<sup>3</sup> (а) и в случае постоянной общей концентрации тартрат – содержащих частиц,  $C_{\text{H}_2\text{T}} + C_{\text{HT}^-} + C_{\text{T}^{2-}} = 0.02$  моль/дм<sup>3</sup> (б). Пунктирной линией обозначена зависимость удельной электропроводности внешнего раствора, рассчитанная по уравнению (3.39)

На рисунках 3.10а и 3.10б показаны зависимости мольной доли аниона  $\text{T}^{2-}$ ,  $X_{\text{T}^{2-}} = C_{\text{T}^{2-}} / (C_{\text{H}_2\text{T}} + C_{\text{HT}^-} + C_{\text{T}^{2-}})$  от удельной электропроводности раствора и мембраны, уравновешенной с этими растворами.

Удельная электропроводность раствора в обоих экспериментах была рассчитана по следующей формуле:

$$\kappa = \sum |z_i| C_i \lambda_i, \quad (3.39)$$

где  $\lambda_i$  и  $C_i$  – молярная электропроводность и молярная концентрация иона  $i$ , соответственно. Молярная электропроводность  $\lambda_i$  индивидуального иона  $i$  рассчитывалась из уравнения электропроводности вида [196]:

$$\lambda_i = \lambda_i^0 - S_i \sqrt{I} + E_i I \ln I + j_{1i} I, \quad (3.40)$$

где  $\lambda_i^0$  предельная электропроводность иона  $i$ ,  $I$  - ионная сила, коэффициенты  $S_i$ ,  $E_i$ ,  $j_{li}$  взяты из теории Квинта-Вилларда (Quint-Viallard) [201]. Численные значения этих коэффициентов и предельных проводимостей иона  $i$  были взяты из [196].

Экспериментальные значения электропроводности раствора и рассчитанные с помощью формул (3.18) - (3.22), (3.39) и (3.40), находятся в относительно хорошем согласии в области низких концентраций КНТ и при низком рН, где доля анионов  $T^{2-}$  незначительна. Разница увеличивается с ростом  $C_{КНТ}$  и рН (по-видимому, из-за отклонения поведения  $T^{2-}$  от предсказанного использованными уравнениями), однако вид расчетных и экспериментальных кривых одинаков. Увеличение доли анионов  $T^{2-}$  вызывает увеличение электропроводности раствора и мембраны. Как уже упоминалось выше, это происходит из-за двухзарядности  $T^{2-}$ , увеличивающей «вес» слагаемого в формуле (3.39), относящегося к данному иону. Как видно из рисунка 3.10, рост удельной электропроводности раствора и мембран в 1 серии экспериментов ниже, чем во 2 серии. В серии 1 концентрация ионов  $K^+$ , которые вносят основной вклад в электропроводность раствора, остается постоянной; а в серии 2 возрастает с увеличением доли иона  $T^{2-}$ . Сравнение наклона кривых, описывающих зависимости  $\kappa$  от  $X_{T^{2-}}$  и  $\kappa^*$  от  $X_{T^{2-}}$ , показывает, что вклад фиксированных катионов в электропроводность мембраны равен нулю, в то время как в растворе катионы ( $K^+$ ) в значительной степени влияют на электропроводность, что снижает относительное увеличение электропроводности, вызванной трансформацией ионов  $HT^+$  в  $T^{2-}$ .

На рисунке 3.10 можно увидеть еще одну особенность: наклон кривой, описывающей зависимость  $\kappa^*$  от  $X_{T^{2-}}$ , выше в серии 2, чем в серии 1. Причиной этого является микрогетерогенность мембраны. В связи с тем, что в серии 2 растет общая концентрация электролита, электропроводность раствора, заполняющего "межгелевые" промежутки, возрастает сильнее, чем в серии 1; последнее приводит к более высоким значениям электропроводности мембран.

Аналогичные экспериментальные зависимости удельной электропроводности мембран от доли двухзарядных ионов  $T^{2-}$  были получены в работе [202].

### 3.9 Влияние амфолитов на структуру мембран

На рисунке 3.11а представлены порометрические кривые<sup>1</sup> гомогенных (АХ, АМХ, АМХ-Sb) и гетерогенных (МА-40, МА-41) мембран, которые контактировали только с раствором NaCl. На рисунке 3.11б влагосодержание нормировано на обменную ёмкость мембран. В таблице 3.5 суммированы результаты обработки порограмм, представленных на рисунках 3.11 и 3.12.

Из представленных данных следует, что в случае выдержки в растворе NaCl мембраны АМХ и АМХ-SB характеризуются близкими по размеру радиусами пор, диаметр которых не превышает 60 нм (АМХ) и 80 нм (АМХ-Sb). Увеличение объёма воды на 11% в мембране АМХ-Sb объясняется более высоким содержанием пор радиус которых находится в интервале  $1.2 < lgr < 2$ , по сравнению с мембраной АМХ. Мембрана АХ содержит большее количество пор размером от  $lgr=0$  до  $lgr=2$  ( $1 \text{ нм} < r < 100 \text{ нм}$ ) по сравнению с АМХ и АМХ SB и, в отличие от них, имеет поры, размер которых примерно равен  $lgr=2.4$ . Увеличение в АХ количества мезопор и появление в ней макропор, эффективный радиус которых достигает 250 нм, ведет к росту суммарного влагосодержания на 69 % по сравнению с мембраной АМХ. Мембрана АХ, по-видимому, является самой слабосшитой гомогенной мембраной из всех изученных нами. Распределение радиусов мезопор в ней схоже с распределением в ионообменной смоле, из которой изготовлена гетерогенная мембрана МА-41 (рисунок 3.11). Вместе с тем, пик в области пор с радиусами около 250 нм на порограммах МА-41, представленных в дифференциальной форме, является менее выраженным по сравнению с АХ. Это указывает на меньшее количество таких пор в ионообменном материале гетерогенной мембраны.

---

<sup>1</sup> Порометрические кривые исследуемых мембран получены Черняевой М.А.

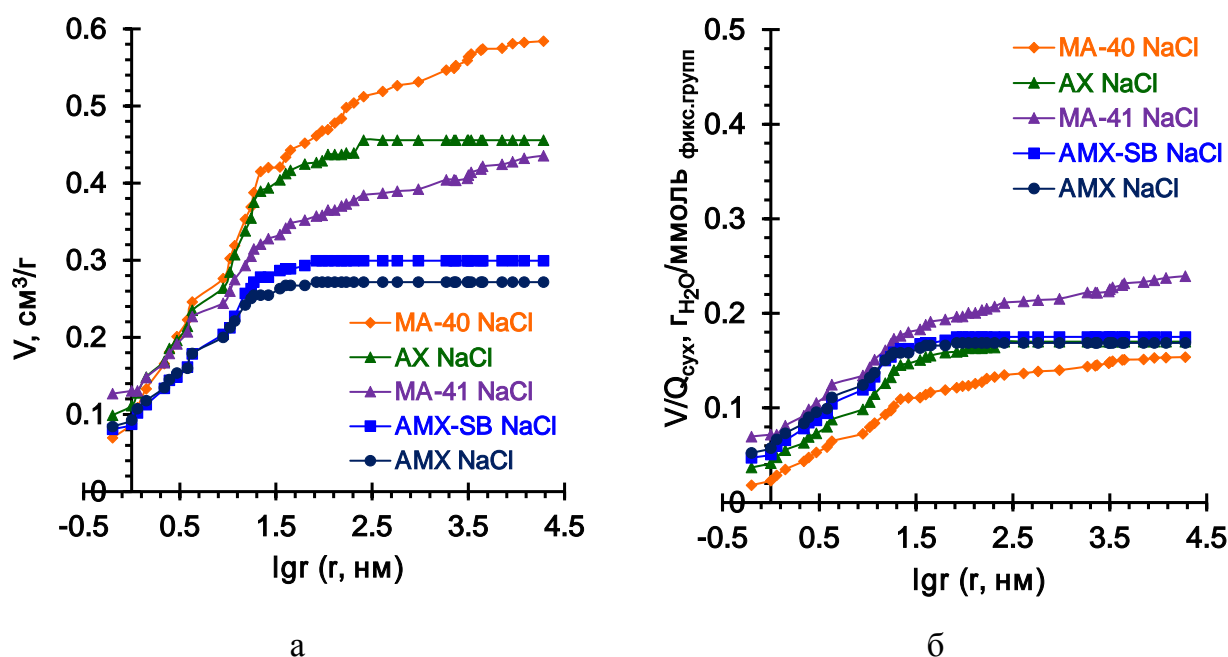
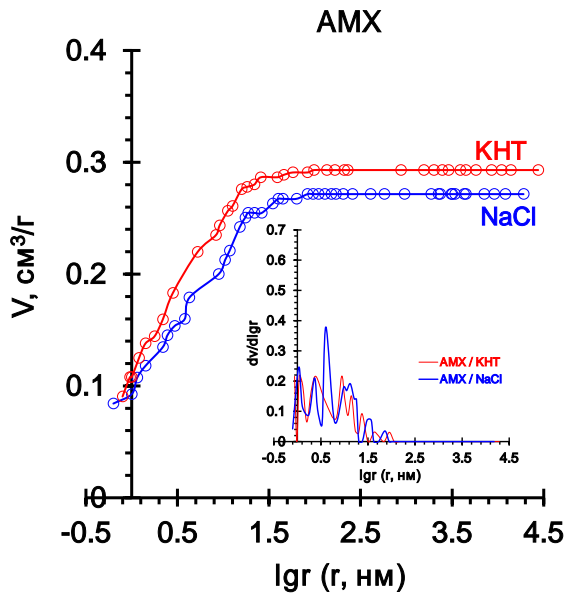


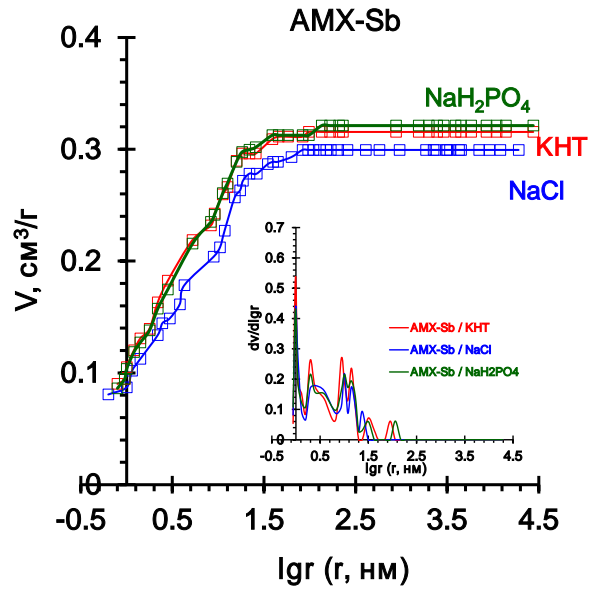
Рисунок 3.11 – Распределение воды по эффективным радиусам пор гомогенных и гетерогенных АОМ, находившихся в контакте с раствором NaCl (а), и те же кривые, нормированные на полную обменную ёмкость мембран в сухом состоянии

Соответственно, объем воды во всех порах, радиус которых не превышает 250 нм в мембране МА-41 на 16% меньше, чем в гомогенной мембране АХ. Следует заметить, что МА-41, как и все гетерогенные мембраны российского производства, содержит крупные макропоры между ионообменным материалом и инертным связующим – полиэтиленом. Эти поры хорошо визуализируются не только на воздушно сухих, но и на набухших ионообменных мембранах [203]. По данным порометрии их эффективный радиус может достигать 1000 нм. Вклад этих макропор в суммарное влагосодержание гетерогенных мембран составляет не менее 12 %. Мембрана МА-40 отличается от МА-41 большим количеством пор, размеры которых составляют около 15 нм и 100 нм. Соответственно, эта мембрана характеризуется самым высоким влагосодержанием.

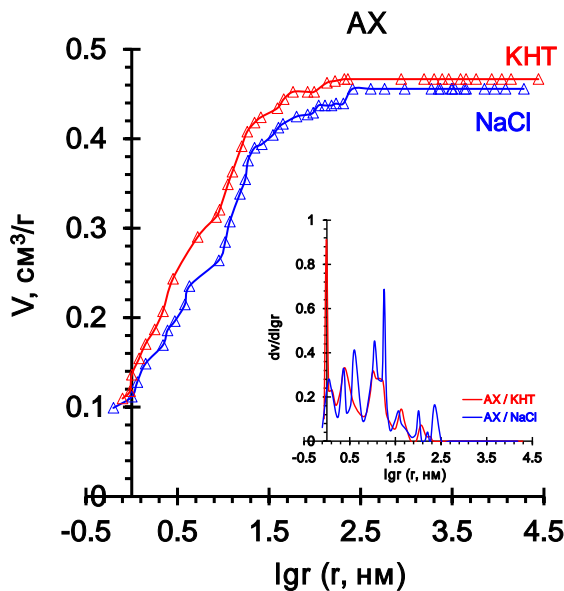
Заметим, что объем воды в микропорах мембран в основном определяется количеством полярных фиксированных групп и степенью их гидратации. Чтобы исключить из рассмотрения этот эффект, рекомендуют [204] нормировать суммарное влагосодержание на полную обменную ёмкость воздушно-сухих



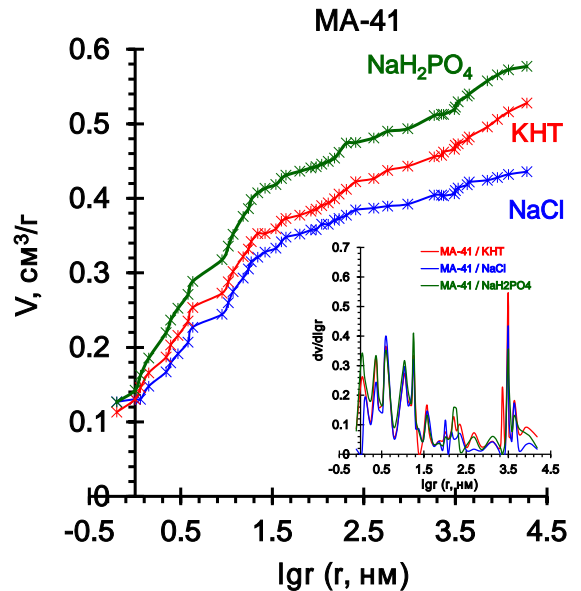
а



б



в



г

Рисунок 3.12 – Распределение воды по эффективным радиусам пор AMX (а), AMX-Sb (б), AX (в), MA-41 (г), находившихся в контакте с растворами NaCl и KHT, NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>

мембран, как это сделано на рисунке 3.11б. Действительно, в случае AMX, AMX-Sb и MA-41 такая нормировка позволяет получить практически одну кривую распределения воды по эффективным радиусам пор в расчете на одну фиксированную группу. Для мембран AX и MA-40 нормированные кривые идут ниже по сравнению с другими исследованными мембранами. Особенно низкие значения наблюдаются для мембраны MA-40 (рисунок 3.11б). Причиной, по-



видимому, является высокое содержание в этих мембранах слабоосновных вторичных и третичных аминогрупп. В условиях проведения эксперимента эти группы находятся в депротонированном состоянии. То есть реальная обменная ёмкость мембраны АХ и, особенно, мембраны МА-40 оказывается ниже той, которая определена с применением кислотно-основного метода и использована для нормировки. Поскольку все исследуемые нами мембраны имеют разное соотношение сильноосновных и слабоосновных фиксированных групп (см. раздел 4.1.2), более продуктивным представляется попарное сравнение исходных порограмм, полученных для одной и той же мембраны, но контактировавшей с раствором сильного электролита NaCl и амфолита (КНТ, NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) (рисунок 3.12).

Таблица 3.6 – Суммарное влагосодержание и интегральная площадь внутренней удельной поверхности пор мембран, находившихся в контакте с растворами NaCl и КНТ

Мембрана	V <sub>0</sub> , ГН <sub>2</sub> O/Г <sub>сух</sub>		S, м <sup>2</sup> /Г <sub>сух</sub>		Г <sub>max</sub> , нм		f <sub>2</sub>	
	NaCl	КНТ*	NaCl	КНТ*	NaCl	КНТ*	NaCl	КНТ*
АМХ	0.27	0.29	290	340	60	80	0.10±0.1	-
АМХ-Sb	0.30	0.31	290	340	80	100	0.12±0.1	0.16±0.2
АХ	0.46	0.49	380	480	260	260	0.12±0.1	-
МА-41	0.44	0.53	370	410	1000	1000	0.21±0.1	0.27±0.2

\*измерена в NaCl после пребывания АОМ в контакте с КНТ в течение 150 часов

Эти данные демонстрируют, что суммарное влагосодержание и интегральная площадь внутренней удельной поверхности пор всех без исключения мембран растут после пребывания в растворе сильно гидратированного амфолита (рисунок 3.12, таблица 3.6). Более того, в случае наиболее сильно сшитых мембран АМХ и АМХ-Sb можно заметить увеличение размера максимального диаметра пор на 15-20% по сравнению с достигаемым при контакте с раствором NaCl. Сильнее всего (на 25%) интегральная площадь внутренней удельной поверхности пор растет в случае слабо сшитой мембраны АХ.

Сравнение данных (рисунок 3.12 б, г), полученных после контакта мембран АМХ-Sb и МА-41 с растворами КНТ и NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> подтверждает тот факт, что

причиной увеличения суммарного влагосодержания и интегральной площади внутренней удельной поверхности пор мембран является внедрение в них сильно гидратированных амфолитов. Чем больше числа гидратации (ЧГ) амфолита, тем сильнее проявляется этот эффект: по различным литературным источникам числа гидратации анионов  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HT}^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  равны соответственно  $2.3 \pm 0.6$  [205],  $14 \pm 3$  [205],  $15 \pm 3$  [206].

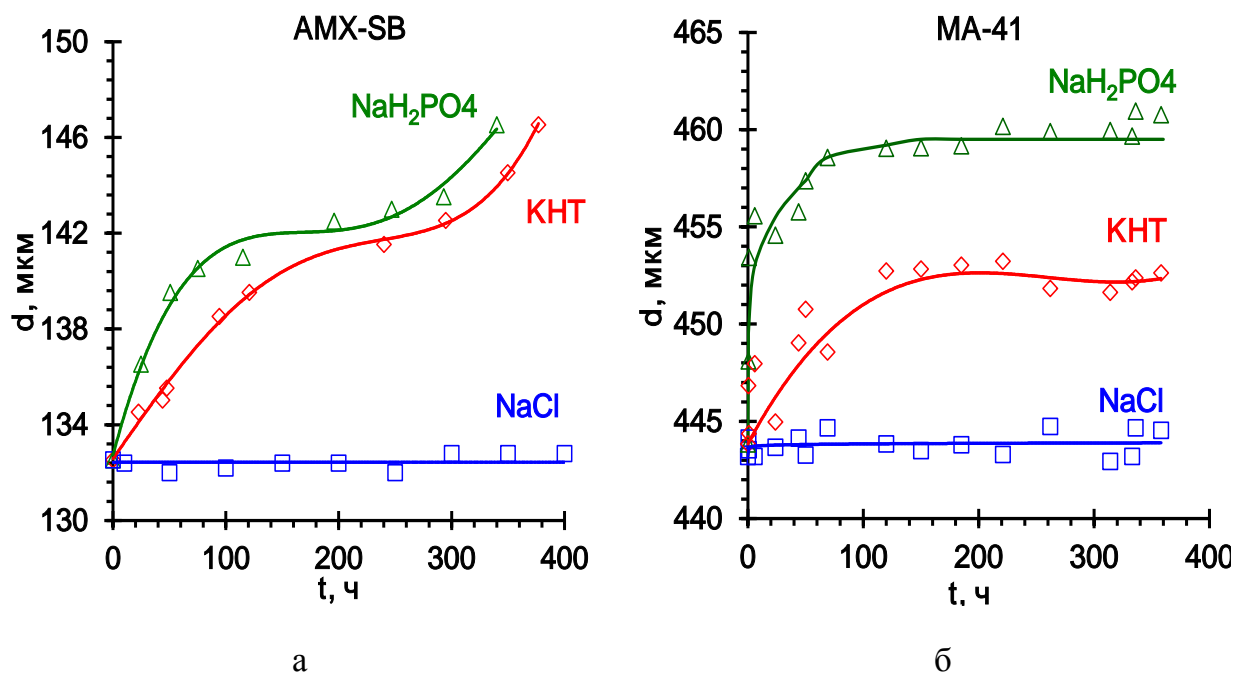


Рисунок 3.13 – Кинетическая зависимость толщины мембран AMX-Sb (а) и MA-41 (б), контактирующих с 0.02 М растворами NaCl, KHT,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$

Следствием изменения внутренней структуры АОМ при внедрении в них сильно гидратированных веществ является рост линейных размеров, и в частности, толщины исследуемых образцов (рисунок 3.13). Она растет в ряду  $\text{NaCl} < \text{KHT} < \text{NaH}_2\text{PO}_4$ . Интересно отметить, что в случае NaCl толщина гомогенных (рисунок 3.13а) и гетерогенных (рисунок 3.13б) мембран практически не изменяется с течением времени. Причиной является ее стабилизируется еще на стадии солевой подготовки образцов примерно через 70 - 100 часов их пребывания в растворе NaCl заданной концентрации. При попадании таких образцов в растворы KHT,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  интенсивный рост толщины мембран наблюдается в первые 80-100 часов, затем значение  $d$ , стабилизируется, однако после 250-300 часов контакта АОМ с растворами амфолитов рост толщины мембран опять ускоряется. Особенно заметным это ускорение является для гомогенных мембран (рисунок 3.13).

Полученные экспериментальных зависимости позволяют предположить, что время установления равновесия между разностью осмотического давления в порах АОМ и внешним раствором, а также электростатическими силами отталкивания между соседними фиксированными группами, которые способствуют расширению эластичной матрицы и компенсируют ее стремление к сжатию, в основном определяется степенью сшивки ионообменной матрицы и концентрацией в ней фиксированных групп, как и предсказывает теория [164]. Поскольку ионообменный материал, из которого изготовлены исследуемые мембраны АМХ-Sb и МА-41П имеет близкие характеристики, то время, которое требуется для достижения новых линейных размеров этих мембран оказывается практически одинаковым и составляет  $90 \pm 10$  часов.

Известно, что жесткость координационной сферы гидратных оболочек анионов винной и фосфорной кислот заметно увеличивается с ростом их заряда [207, 205]. Увеличение этой жесткости должно способствовать повышению осмотического давления. Поэтому не исключено, что время установления нового ионообменного равновесия, связанного с доннановским исключением из мембраны протонов – продуктов реакций протонирования – депротонирования амфолитов и обогащением внутреннего раствора АОМ многозарядными ионами также оказывает влияние на скорость изменения линейных размеров мембран. Однако, установление нового равновесия, по-видимому, протекает быстрее, чем раздвижение полимерных цепей ионообменной матрицы. Чем выше степень гидратации противоиона, тем интенсивнее структурная трансформация ионообменной матрицы и тем сильнее изменяются линейные размеры мембран (рисунок 3.13).

Из данных порометрии (рисунки 3.11, 3.12) следует, что структура ионообменных материалов всех изученных нами мембран не является гомогенной. Можно предположить, что степень гидратации противоиона проявляется в создании внутри пор такого осмотического давления, которое оказывается достаточным для частичного разрыва – С – С – связей сшивающего агента. По-видимому, разрывы – С – С – связей возникают на наиболее слабо сшитых участках матрицы гомогенных мембран. Появление более крупных пор способствует нарушению установившегося равновесию и усилению набухания

мембран вплоть до их разрушения. Ионообменный материал гетерогенных мембран характеризуется более однородными размерами эффективных радиусов микро- и мезопор по сравнению со случайно сшитым полимером гомогенных мембран. Поэтому линейные размеры этих мембран после 100 и более часов пребывания в растворах амфолитов оказываются более стабильными по сравнению с исследованными гомогенными АОМ.

### **Выводы к главе 3**

Таким образом, с разбавлением внешнего амфолит содержащего раствора наблюдается увеличение удельной электропроводности АОМ, чего не происходит в присутствии сильных электролитов (таких как NaCl).

В случае амфолит содержащих растворов этот эффект вызван ростом вклада в перенос заряда двухзарядных противоионов амфолита в гелевой фазе мембраны. Он обусловлен изменением рН внутреннего раствора с разбавлением внешнего раствора. Это изменение вызвано смещением ионных равновесий вследствие эффекта доннановского исключения коионов: разбавление внешнего раствора приводит к более сильному исключению  $H^+$  ионов из АОМ.

Форма кривой зависимости  $\kappa^*$  от  $C$  зависит от природы амфолита, а именно, от значения  $(pK_2 - pK_1)/2$ : чем меньше это значение, тем выше внешняя концентрация амфолита, при которой происходит трансформация однозарядной формы амфолита в двухзарядную во внутреннем растворе мембраны.

Оценка электропроводности мембраны в однозарядной  $\kappa_1^*$  и двухзарядной  $\kappa_2^*$  формах показывает, что чем больше отношение коэффициентов диффузии соответствующих ионов ( $D_2/D_1$ ) в растворе, тем больше отношение  $\kappa_2^* / \kappa_1^*$  в мембране. Однако, потеря подвижности иона при переходе из раствора в гелевую фазу мембраны существенно выше в случае амфолита по сравнению с противоионом сильного электролита.

При длительном контакте мембран с растворами амфолитов наблюдается рост суммарного влагосодержания и интегральной площади внутренней удельной поверхности пор мембран. Этот эффект вызван расширением эластичной

ионообменной матрицы вследствие внедрения в ее поры сильно гидратированных ионов амфолита.

Наиболее важными для понимания механизмов отравления АОМ амфолитами являются следующие результаты. Доннановское исключение из мембраны протонов – продуктов протонирования амфолитов в водных растворах приводит к росту рН гелевой фазы АОМ. Следствием этого эффекта является обогащение внутреннего раствора многозарядными противоионами карбоновых кислот и возможное изменение знака заряда антоцианов по сравнению с внешним раствором.

При длительном контакте амфолитов с ионообменными материалами высокая способность амфолитов к структурированию воды и увеличение этой способности с ростом заряда таких веществ ведут к увеличению эффективных радиусов пор АОМ по сравнению с растворами сильных электролитов (NaCl). Причем этот эффект наблюдается для всех пор, размер которых превышает 1 нм.

## 4 Транспортные характеристики анионообменных мембран до и после контакта с амфолит содержащими растворами

### 4.1 Характеристики мембран после их контакта с виноматериалами

На рисунке 4.1 представлены кинетические зависимости удельной электропроводности (рисунок 4.1а) и толщины (рисунок 4.1б) мембран, находящихся в 0.02 М растворе NaCl, которые нормированы на соответствующие характеристики исследуемых образцов в вине (такие АОМ обозначены индексом w).

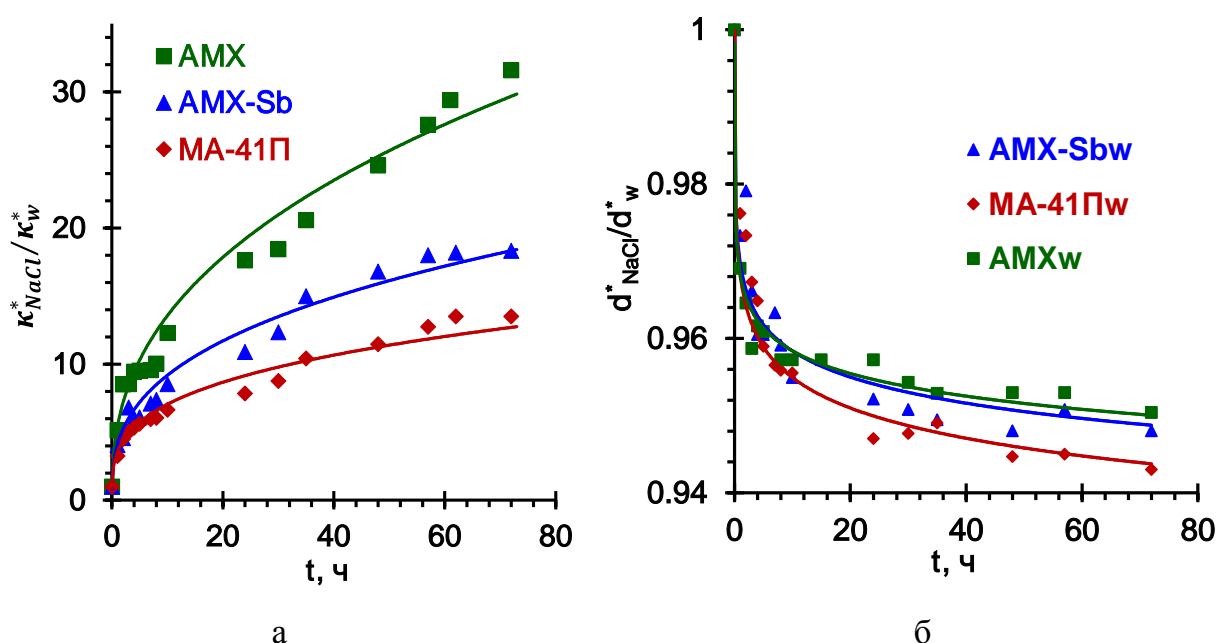


Рисунок 4.1– Кинетические зависимости удельной электропроводности (а) и толщины (б) мембран AMX-Sb, AMX, MA-41П (в 0.02 М растворе NaCl), нормированные на их удельную электропроводность (а) и толщину (б) в вине.

Из этих данных следует, что уже в первые часы контакта АОМ с вином имеет место резкое падение удельной электропроводности  $\kappa_w^*$ , и, соответственно, увеличение их поверхностного сопротивления (рисунок 4.1а) по сравнению с  $\kappa_{NaCl}^*$  исходных образцов. Через 20-30 часов после погружения образцов в вино скорость роста сопротивления уменьшается, однако тенденция к увеличению сопротивления АОМ сохраняется весь период наблюдений. Наиболее заметно (почти в 30 раз) растет поверхностное сопротивление гомогенной мембраны AMX.

Важно отметить, что после длительного (60 часов) контакта с вином абсолютные значения удельной электропроводности гетерогенной мембраны МА-41П оказываются в 2 и 4 раза выше, чем у гомогенных мембран АМХ-Sb и АМХ. Они равны соответственно  $0.15 \text{ мСм см}^{-1}$  (АМХ),  $0.30 \text{ мСм см}^{-1}$  (АМХ-Sb),  $0.64 \text{ мСм см}^{-1}$  (МА-41П).

Увеличение поверхностного сопротивления и, соответственно, падение удельной электропроводности мембран может быть связано с частичной потерей мембранами обменной ёмкости вследствие взаимодействия амфолитов и других компонентов вина с функциональными группами АОМ. Прямым доказательством наличия этого эффекта являются результаты потенциметрического титрования образцов до и после их контакта с вином. Результаты этого титрования представлены на рисунке 4.2 и в таблице 4.1.

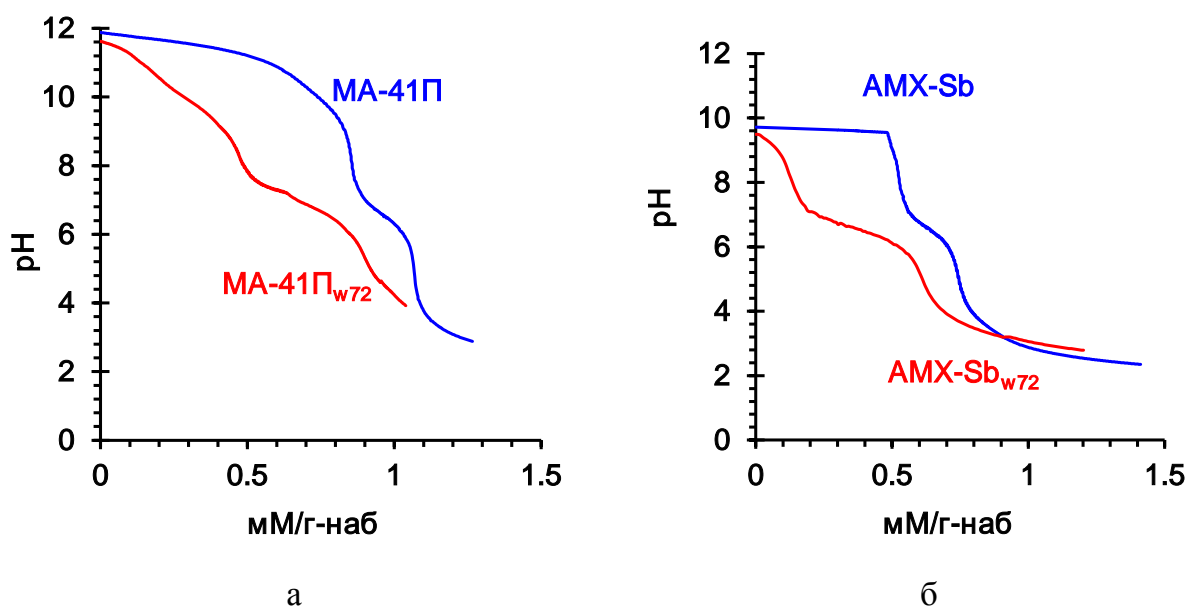
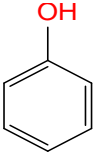
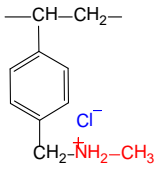
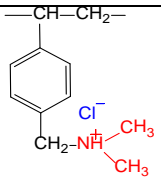


Рисунок 4.2 – Кривые потенциметрического титрования слабоосновных групп мембран МА-41П (а) и АМХ-Sb (б) до и после их контакта с вином в течение 72 часов

Таблица 4.1 - Результаты потенциметрического титрования слабоосновных групп мембраны МА-41П до и после ее контакта с вином в течение 72 часов

Полярные группы	Структурная формула	МА-41П		МА-41П <sub>w72</sub>	
		<i>pK<sub>i</sub></i>	<sup>1</sup> Q, мМ/Г наб	<i>pK<sub>i</sub></i>	<sup>1</sup> Q, мМ/Г наб
Гидроксильные группы, связанные с ароматическим кольцом, <i>pK</i> =10-11 [208]		-	-	11.5	0.4
Первичные амины, <i>pK</i> =8-10 Вторичные амины, <i>pK</i> =6-8 [209]		9.2	1.71	9.3	0.56
Третичные амины, <i>pK</i> =4-6 [209]		5.6	0.43	5.1	0.86

<sup>1</sup>Значения приведены для мембран в набухшем состоянии

В исследованном диапазоне pH (2 - 12) на кривых титрования исходных образцов идентифицируется две ступени с точками перегиба при pH, равных 8.2 и 4.6. Эти значения (pH<sub>п</sub>) использованы нами, чтобы оценить константы ионизации фиксированных групп исследуемых АОМ. Оценка произведена по формуле [164], выведенной в предположении, что степень ионизации фиксированных групп ( $\alpha$ ) равна 0.5:

$$pH \approx pK + \lg[NO_3^-] - \lg \frac{[\bar{X}]}{2} \quad (4.1)$$

где  $[\bar{X}]$  - концентрация активных групп,  $[NO_3^-]$  - концентрация фонового электролита, добавленного в равновесный раствор и титрант для сохранения постоянной ионной силы.



Известно [209], что четвертичные аммониевые основания в ионообменных матрицах имеют очень низкие значения  $pK$  (1-2). Поэтому можно предположить, что регистрируемые перегибы относятся к слабоосновным группам:  $pK=9.2$  соответствует первичным и вторичным аминам (константы равновесия этой реакции находятся в области  $pK$  8-10 [209]);  $pK=5.6$  соответствует третичным аминам (константы равновесия этой реакции находятся в области  $pK$  4-6 [209]). Форма кривой титрования после контакта МА-41П с вином изменяется: на ней идентифицируются по крайней мере три ступени. Точки перегиба для двух из этих ступеней находятся примерно в той же области  $pH$ , что для исходной мембраны: 8.1 и 5.1. Еще одна ступень регистрируется в области щелочных растворов при  $pH$ , равном 10.5 (таблица 4.1). Значения  $pK$  в области 10-11 соответствуют константам ионизации гидроксильных групп ароматических колец [164, 209]. Вероятнее всего, эти гидроксильные группы входят в состав антоцианов и танинов, попавших в объем исследуемой мембраны из вина. Более плавный ход кривой титрования образца МА-41П<sub>w72</sub> указывает на появление в нем и других слабоосновных групп, которые отсутствовали в исходной мембране.

Оценки, сделанные по значениям эффективной обменной ёмкости (таблица 4.1) показывают, что контакт мембраны МА-41П с вином привел к уменьшению на 34 % суммарного содержания в ней слабоосновных групп. Причем более заметно (на 67%) уменьшилось количество первичных и вторичных аминов. Наиболее вероятная причина наблюдаемого явления заключается в образовании этими группами иминов, амидов и карбоматов с гидроксильными и карбоксильными полярными группами [210] антоцианов, танинов, аминокислот и белков, являющихся компонентами вина. К сожалению,  $pK$  карбоксильных групп имеют тот же диапазон, что и третичные амины [209]. По-видимому, именно появление этих групп сдвигает точку перегиба МА-41П<sub>w72</sub> в область более низких значений  $pH$  по сравнению с исходным образцом. Найденное по этой точке значение концентраций функциональных групп отражает суммарную концентрацию третичных аминов (которые являются фиксированными группами мембраны) и карбоксильных групп (которые попадают в мембрану с компонентами вина). Аналогичные результаты получены нами и в случае гомогенных мембран (рисунок 4.2б).

Заметим, что классическая методика осуществления потенциометрического титрования сильноосновных анионообменных материалов предполагает предварительное выдерживание образцов в 2 М растворе NaOH в течение 24 часов [164]. Есть основания полагать, что при столь высоких концентрациях щелочи практически все четвертичные аммониевые основания трансформируются в третичные амины, а третичные амины становятся вторичными и первичными аминами. Методика проведения эксперимента не позволяет исключить необменную абсорбцию протонов, добавляемых с титрантом (HCl) исследуемыми образцами мембран. Поэтому значения суммарной обменной ёмкости, определяемой по количеству добавленного титранта в точках перегиба кривой титрования (таблица 4.1) оказываются завышенными по сравнению с результатами которые получают по разности концентрации NaOH в растворе до и после уравнивания с ним образца мембраны в Cl<sup>-</sup> форме [211], таблица 3.1. Это значит, что полученные результаты дают скорее качественную, а не количественную информацию об эволюции химического состава исследованных мембран после их контакта с вином. Вместе с тем, полученные результаты позволяют заключить, что после контакта с вином имеет место увеличение диаметра пор АОМ. С другой стороны, обменная ёмкость мембран падает вследствие взаимодействия компонентов вина с фиксированными группами мембран. Эти данные дают основание полагать, что диффузионная проницаемость мембран после контакта с вином должна увеличиться по сравнению с исходными образцами.

Параллельно с ростом сопротивления наблюдается увеличение толщины мембран (рисунок 4.1б). Причем скорость изменения этого параметра в первые 80 часов превышает наблюдаемую в растворах КНТ (рисунок 3.13). Чем меньше сшивающего агента содержит ионообменный материал мембраны, тем более заметным является увеличение толщины АОМ (рисунок 4.1б), которое указывает на расширение ее эластичной ионообменной матрицы. Наглядной демонстрацией протекания этого процесса является растрескивание зерен анионита (рисунки 4.3б,в) после их длительного (более 800 часов) контакта с красным вином. Деструкция анионообменной смолы усиливается с уменьшением степени сшивки ионообменной матрицы в смоле АВ-17-2 (рисунок 4.3в) по сравнению с АВ-17-8 (рисунок 4.3б) (последняя цифра в маркировке указывает на количество

сшивающего агента – дивинилбензола). Важно подчеркнуть, что находившиеся в тех же условиях гранулы катионообменной смолы КУ-2-8 остаются неповрежденными (рисунка 4.3а). Учитывая идентичность ионообменных матриц смол АВ-17 и КУ-2 (полистирол, сшитый дивинилбензолом), можно предположить, что основной причиной изменения линейных размеров анионообменных смол и мембран является внедрение в них сильно гидратированных противоионов, которые являются ко-ионами для катионообменных материалов, например, анионов НТ<sup>-</sup>. Как будет показано в разделе 4.2, помимо анионов карбоновых кислот, в этом процессе участвуют танины, антоцианы и сахарады.



Рисунок 4.3 – Оптические изображения гранул катионита КУ-2 (а) и анионитов АВ-17-8 (б), АВ-17-2 (в) после длительного (более 800 часов) контакта с красным вином

Наблюдаемые изменения электропроводности и толщины АОМ хорошо согласуются с описанными в работе [57], в которой анализировались характеристики анионообменных мембран во время их длительной эксплуатации при электродиализной переработке жидких сред пищевой промышленности.

#### **4.2 Влияние отдельных компонентов вина на транспортные характеристики анионообменных мембран**

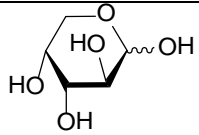
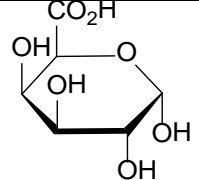
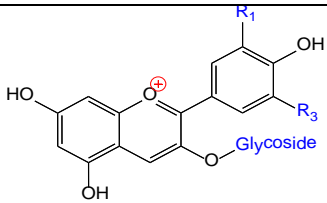
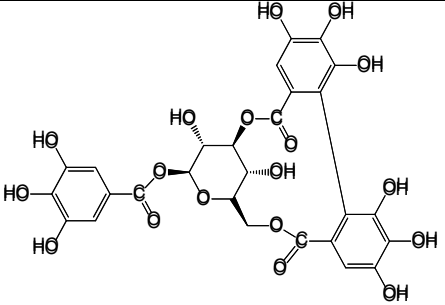
Чтобы выявить вклад отдельных компонентов вина в эволюцию транспортных характеристик АОМ, образцы, уравновешенные с 0.25 М раствором NaCl помещали в стандартный модельный раствор красного вина (WSTS) (таблица 4.2), а также в WSTS к которому добавляли один из компонентов вина, представленных в таблице 4.3.

Таблица 4.2. – Состав модельного раствора вина.

Раствор	Вещество	Формула	М, г/моль	С, г/дм <sup>3</sup>
Модельный раствор вина (WSTS)*	Молочная кислота	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	90.08	1.00
	Уксусная кислота	CH <sub>3</sub> COOH	60.05	0.48
	Винная кислота	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub>	150.1	2.00
	Хлорид калия	KCl	74.55	0.40
	Хлорид кальция	CaCl <sub>2</sub>	111.08	0.36

\* рН раствора довели до значения 3.25 добавляя 1 М раствор КОН. Удельная электропроводность такого модельного раствора составляет 2644 мСм/см при t=25±0.1 °С.

Таблица 4.3 – Модельные водные растворы, в составе которых присутствовали компоненты, содержащиеся в красном вине.

Сокращенное название модельного раствора	Добавляемый в WSTS компонент	С, г/дм <sup>3</sup>	Структурная формула
WSTS+Ar	Арабиноза	1.5	
WSTS+GA	Галактуроновая кислота	0.5	
WSTS+Ant	Антоциан	0.5	
WSTS+Tan	Танин	0.5	

Из полученных данных следует, что наиболее заметный прирост линейных размеров и, в частности, толщины мембран (рисунок 4.4) имеет место при переходе от растворов NaCl к стандартному модельному раствору вина. Причиной такого поведения являются высокие числа гидратации карбоновых кислот, которые входят в состав WSTS, и, в первую очередь, гидротартрата калия (см. раздел 3.9). Высокая гидратация танинов, антоцианов, сахаридов усиливает эффект растяжения ионообменной матрицы и вызывает дополнительный рост линейных размеров АОМ по сравнению с раствором WSTS (рисунок 4.4). Помимо танинов, антоцианов и сахаридов

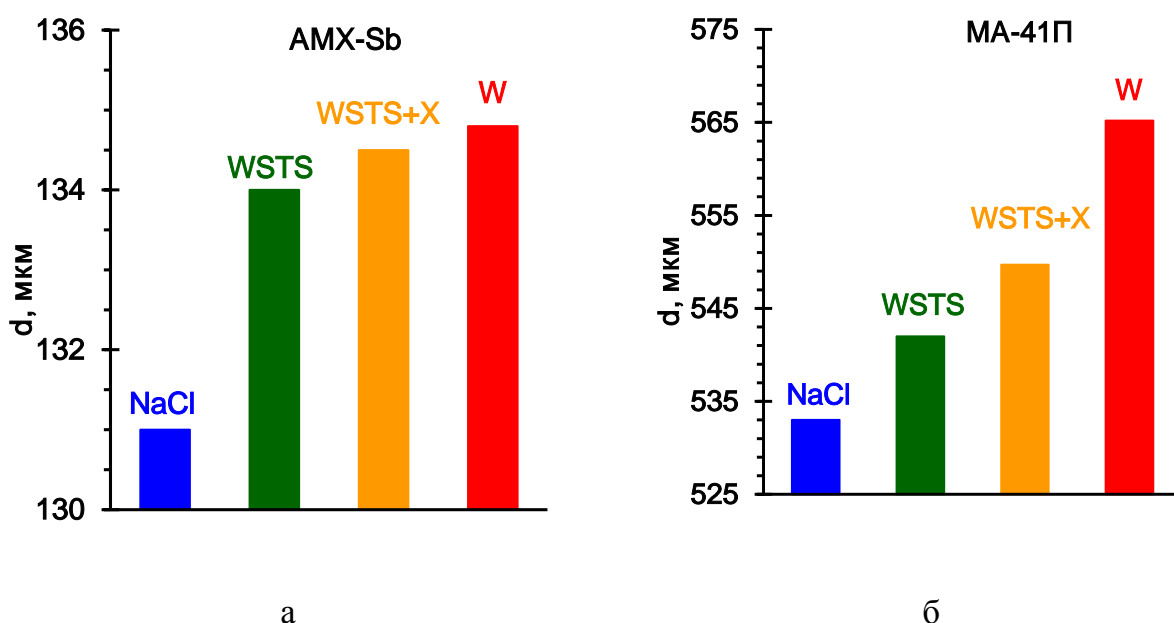


Рисунок 4.4 – Толщина мембран AMX-Sb (а) и MA-41П (б) до и после их контакта с вином и его модельными растворами в течение 72 часов. Индексом X обозначены танины, антоцианы, галактурановая кислота и арабиноза. Измерения осуществлены перед изучением диффузионной проницаемости

вино содержит протеины и другие сильно гидратированные вещества. Поэтому толщина мембран в нем оказывается выше по сравнению с модельными растворами. Обращает на себя внимание тот факт, что диффузионная проницаемость АОМ в вине и его модельных растворах (рисунок 4.5) не находится в прямой зависимости от их линейных размеров.

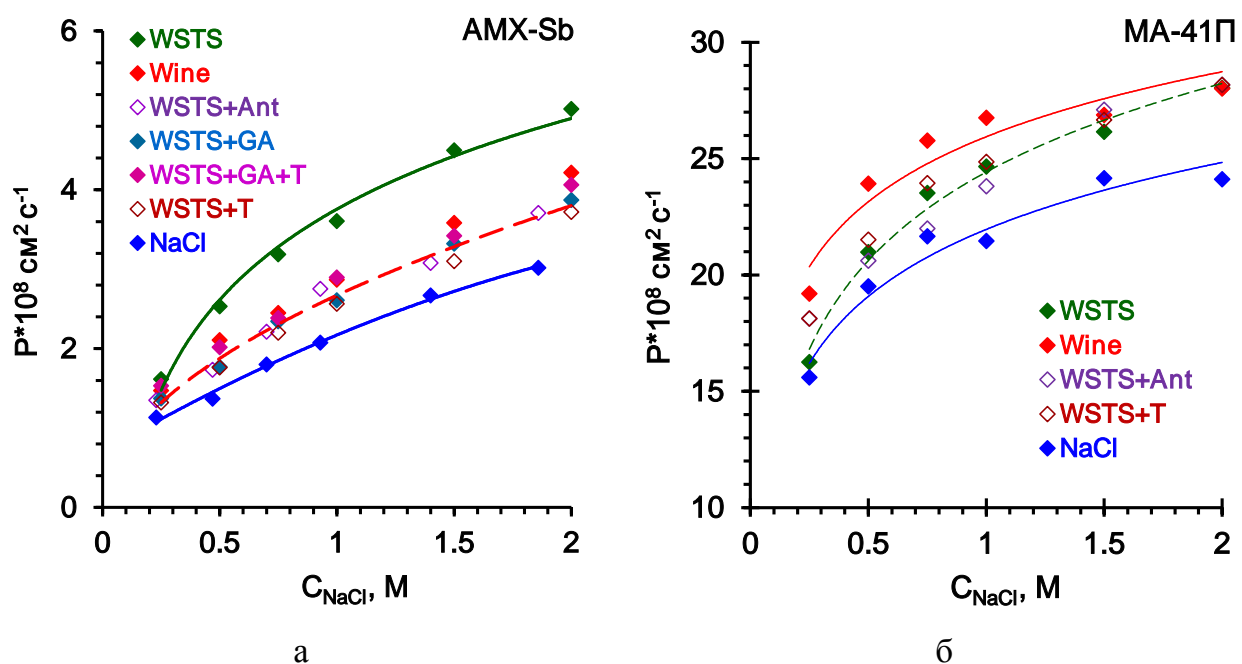


Рисунок 4.5 – Концентрационная зависимость интегрального коэффициента диффузионной проницаемости мембран AMX-Sb (а) и МА-41П (б) до и после их контакта с модельными растворами вина в течение 72 часов. Исследования проведены в растворах NaCl. Предварительно образцы, контактировавшие с вином или его модельными растворами были выдержаны в 0.25 М растворе NaCl в течение 24 часов

соответствующих образцов. В случае гомогенных мембран (рисунок 4.5а) интегральный коэффициент диффузионной проницаемости резко возрастает при переходе от NaCl к WSTS. Добавление танинов, антоцианов, сахаридов в модельный раствор или выдерживание образца в вине приводит к снижению диффузионной проницаемости гомогенных мембран по сравнению с WSTS. Однако, значения  $P$  все же оказываются выше измеренных для исходных образцов, находившихся только в растворе NaCl. В случае гетерогенной мембраны МА-41П наивысшую диффузионную проницаемость демонстрируют образцы, находившиеся в вине. Значения  $P$  для образцов, которые контактировали с модельными растворами, имеют промежуточные значения по сравнению с исходной и находившейся в вине мембраной.

Причиной такого поведения мембран является способность танинов, сахаридов и антоцианов к самоассоциации и образованию комплексов друг с другом, а также карбоновыми кислотами, аминокислотами и притеинами, которая

приводит к образованию разветвленных сетчатых структур. Их образование, ведет к уменьшению гидравлической проницаемости мембран и, по-видимому, является основной причиной снижения диффузионной проницаемости гомогенных АОМ по сравнению с регистрируемой в растворе WSTS.

При контакте АОМ с вином, где одновременно присутствуют антоцианы и танины, возможно образованию танин-антоцианового ( $T - A^+$ ) (рисунок 4.6) или антоциан-танинового ( $A^+ - T$ ) (рисунок 4.6-1) комплексов. Механизмы прямой реакции между антоцианами и танинами, которые приводят к образованию этих веществ описаны в работе [40].

Подобные взаимодействия могут приводить к образованию комплексов танин-белок (танаты, таноиды) (рис 4.6-2) или танин-полисахарид [6, 36, 212, 213]. Коллоидные частицы могут образовываться вследствие взаимодействия антоцианов или комплексов антоциан-танин, танин-антоциан с многозарядными ионами металлов и соединениями, имеющими карбонильную группу, например, карбоновыми кислотами [214, 215, 216, 217]. Основным механизмом появления в порах мембран этих высокомолекулярных соединений является образование комплекса с переносом заряда, или  $\pi$ - $\pi$  взаимодействия, [218], которые возникают между соединениями, имеющими дефицит или избыток электронной плотности. В кольцах, связанных непрочной связью, электронная плотность переносится от кольца, обогащенного электронами, к обедненному кольцу. Поскольку флавилиевый ион антоциана заряжен положительно, он является подходящим кандидатом для формирования комплексов с переносом заряда с обогащенными электронами субстратами (например, ароматическими кольцами танинов).

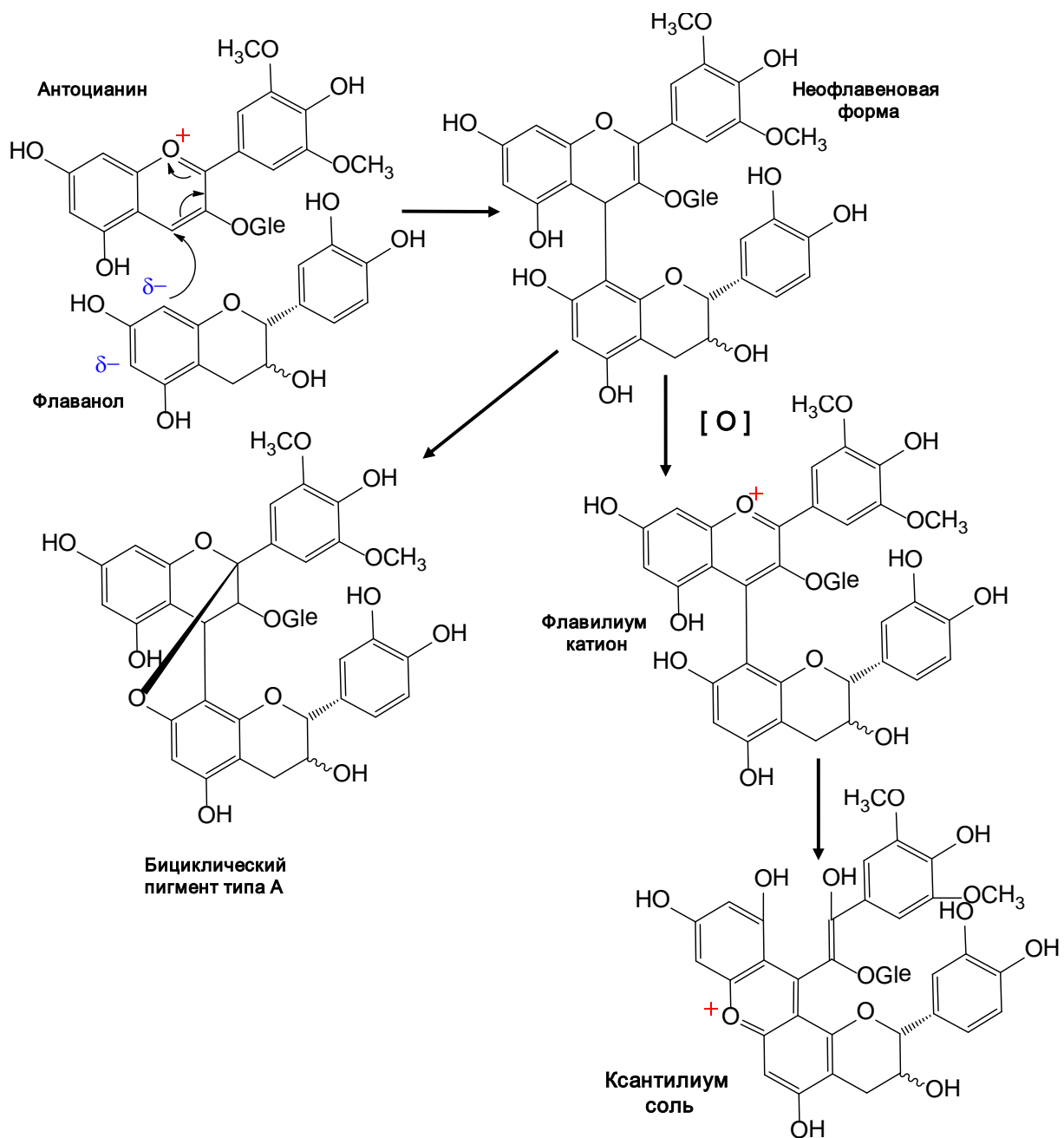
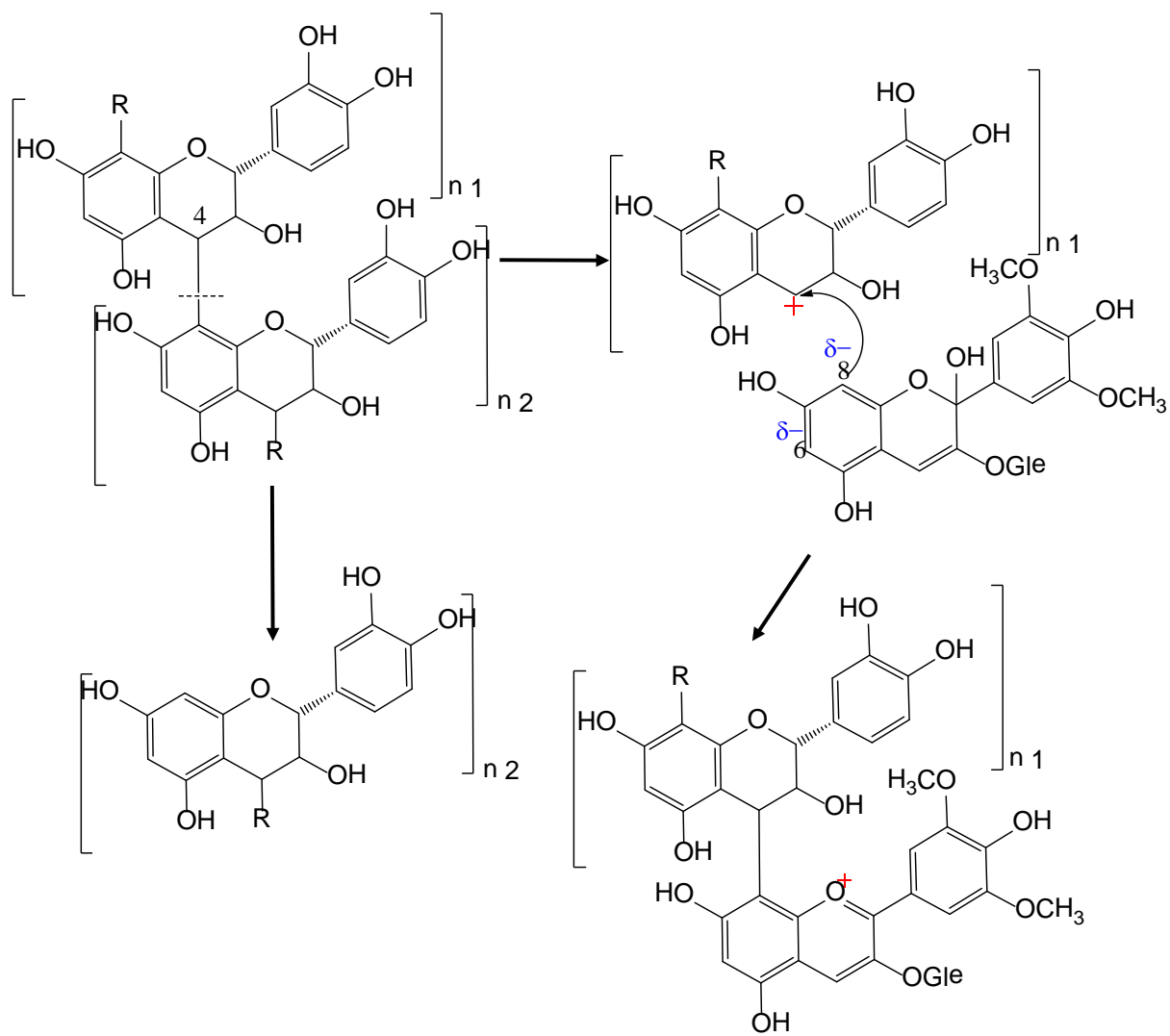


Рисунок 4.6 – Механизм образования танин-антоцианового (Т - А<sup>+</sup>) комплекса [40]





б

Рисунок 4.6-1 – Механизм образования антоциан-танинового ( $A^+ - T$ ) комплекса [40]

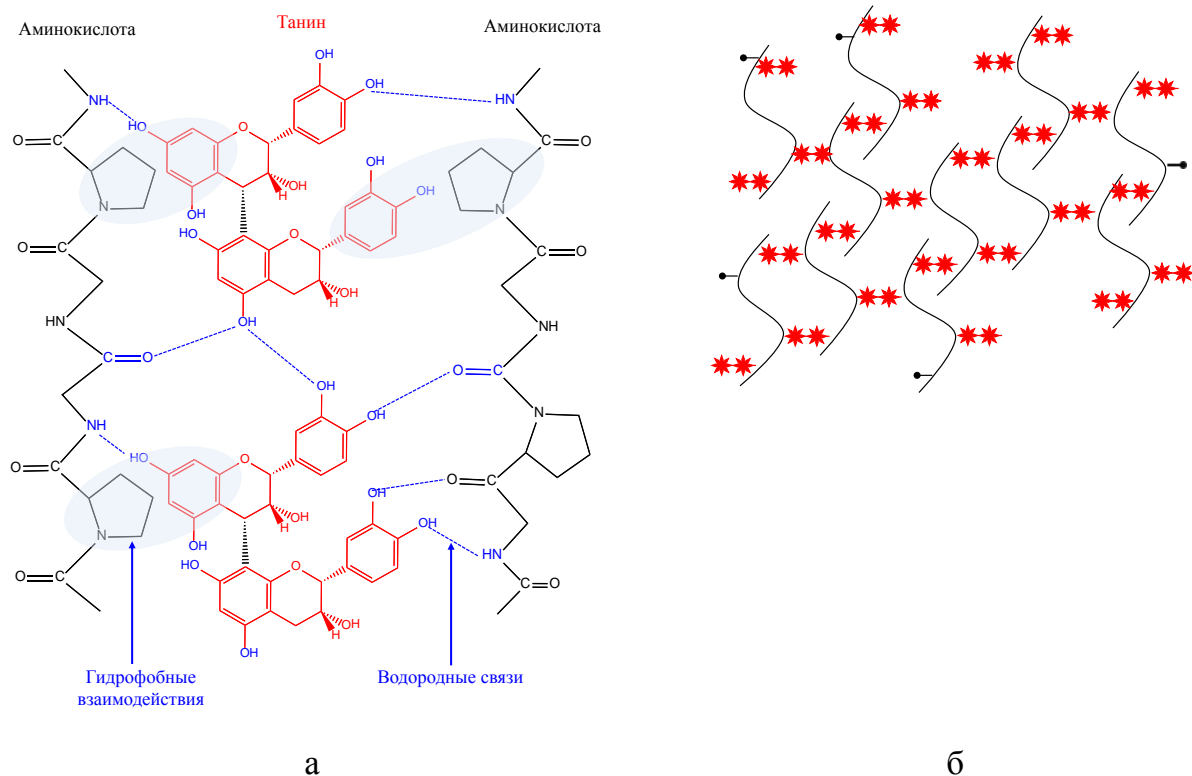


Рисунок 4.6-2 – Схема взаимодействия между таннинами и белками: а) основные движущие силы между фенольными кольцами (сшивками) таннинов и амидными группами и неполярными боковыми цепями таких аминокислот, как пролин; б) протеин-таннинные ассоциаты - серые S-образные структуры обозначают белки, несущие некоторое число участков для связывания таннинов, а черные стрелки обозначают таннины с участками, связывающими белки.

Адаптировано из [219]

Следует заметить, что в отличие от модельных растворов вино содержит аминокислоты и протеины. Внедрение во внутренний раствор сильно гидратированных протеинов способствует расширению пор, однако, заполняющие эти поры сетчатые структуры снижают их гидравлическую проницаемость. В результате диффузионная проницаемость мембран немного растет, но все же остается значительно меньше той, которая наблюдается в растворе WSTS, где сетчатые структуры внутри пор не образуются.

Появление в относительно небольших порах гомогенных мембран дополнительного количества полярных групп антоцианов, сахаридов, танинов и других веществ приводит к возникновению дополнительных электростатических взаимодействий между ними и фиксированными группами на стенках пор. Эти

взаимодействия между возникшей сетчатой структурой и стенками пор выполняют роль дополнительного сшивающего агента. Поэтому линейные размеры гомогенных мембран при добавлении в WSTS других сильно гидратированных компонентов увеличиваются в меньшей степени, чем в случае гетерогенных мембран (рисунок 4.4б), крупные поры которых заполняются такой сетчатой структурой не полностью. При обработке мембран солевыми растворами сетчатые структуры частично разрушаются, а продукты их деструкции легко вымываются из крупных макропор гетерогенных мембран, что и объясняет рост диффузионной проницаемости гетерогенных мембран в процессе получения концентрационных зависимостей этой транспортной характеристики в растворах NaCl. Более подробно этот вопрос рассмотрен в разделе 4.4.

Важно подчеркнуть, что не смотря на увеличение линейных размеров, предполагающее рост эффективных радиусов пор мембран, при переходе к WSTS электропроводность и гомогенных, и гетерогенных мембран падает (рисунок 4.7а), а поверхностное электрическое сопротивление растёт (рисунок 4.7б) в 2-2.5 раза по сравнению с регистрируемой на исходных образцах, находившихся только в растворах NaCl. Снижение электропроводности имеет тот же порядок, как и в случае, когда в растворе находился только гидротартрат калия. Такое поведение АОМ дает основание полагать, что присутствие именно этого амфолита является основной причиной наблюдаемого эффекта. Также, как и в случае растворов КНТ основные изменения электропроводности АОМ происходят в течение первых нескольких часов. Последующий контакт мембран с WSTS слабо влияет на их характеристики. Механизмы снижения электропроводности в растворе WSTS аналогичны рассмотренным в главе 3 и разделе 4.1. Попадая во внутренний раствор мембраны, который имеет более высокие значения рН по сравнению с внешним раствором однозарядные анионы винной кислоты трансформируются в двухзарядные анионы и образуют водородные связи с протонированными слабоосновными группами АОМ [202]. Чем больше этих групп содержит мембрана, тем сильнее снижается ее электропроводность.

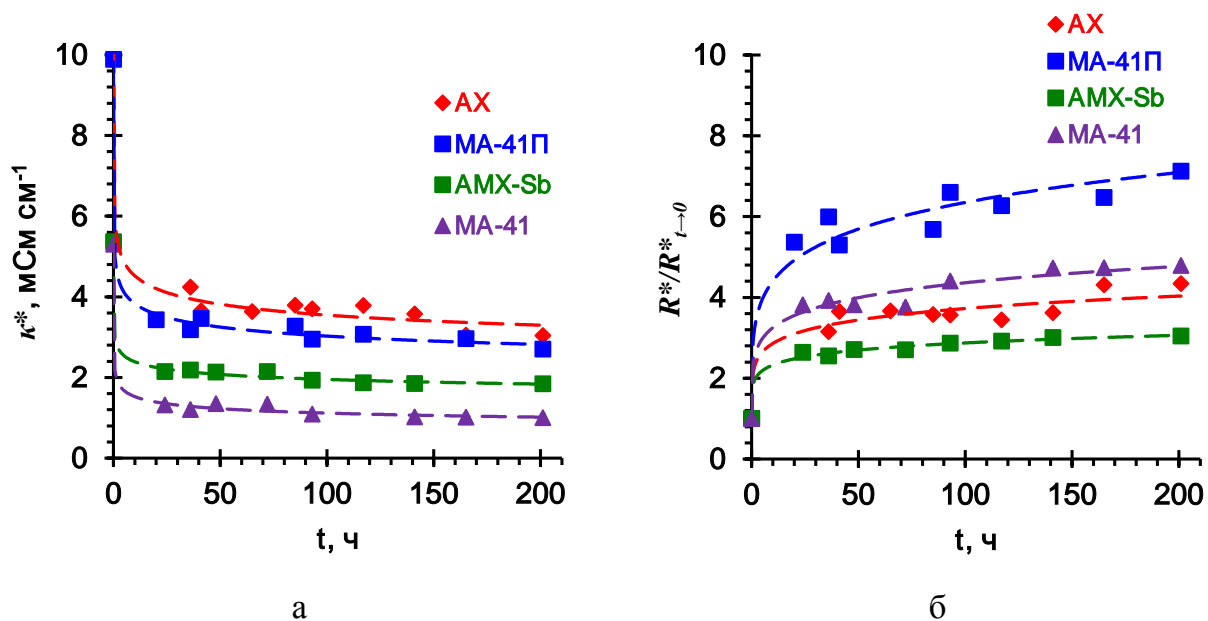


Рисунок 4.7 – Кинетические зависимости удельной электропроводности (а) и поверхностного сопротивления (б) мембран AMX-Sb, AX, MA-41 и MA-41П в стандартном модельном растворе вина. Значения поверхностного сопротивления в WSTS нормированы на значение поверхностного сопротивления образцов в 0.25 М растворе NaCl

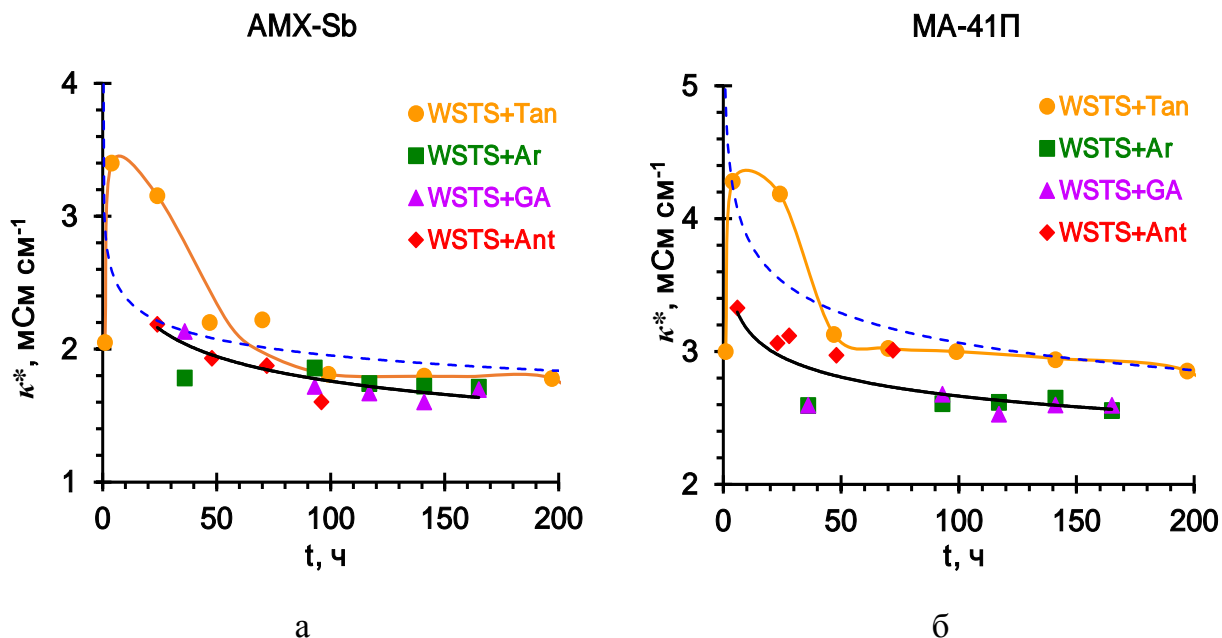


Рисунок 4.8 – Кинетические зависимости удельной электропроводности мембран AMX-Sb (а) и MA-41П (б) в модельных растворах вина

Кинетические зависимости удельной электропроводности гомогенных мембран в растворах, содержащих сахараиды (арабиноза, галактуроновая кислота) и антоцианы мало отличаются от полученных в стандартном модельном растворе вина (рисунок 4.8а). В случае гетерогенных мембран (рисунок 4.8б) антоцианы ведут себя аналогичным образом, а появление в WSTS полисахаридов приводит к небольшому снижению электропроводности. Вместе с тем, добавление в модельный раствор танинов в первые 10-20 часов заметно увеличивает значения  $\kappa^*$  всех исследуемых АОМ, однако при более длительном контакте с этими веществами удельная электропроводность АОМ начинает падать и постепенно достигает значений, характерных для WSTS (рисунок 4.8). Такое поведение АОМ в присутствии танинов можно объяснить большим количеством гидроксильных групп в этих веществах и способностью танинов к самоассоциации [6, 36], в результате которой образуются крупные нерастворимые агломераты [220]. В первые несколько часов после внедрения танинов во внутренний раствор АОМ появление в нем полярных групп благотворно влияет на электропроводность мембран. Постепенное перекрывание части пор агломератами танинов приводит к снижению в них подвижности прототивоионов и нивелирует этот эффект при длительном контакте мембран с раствором WSTS+Tan.

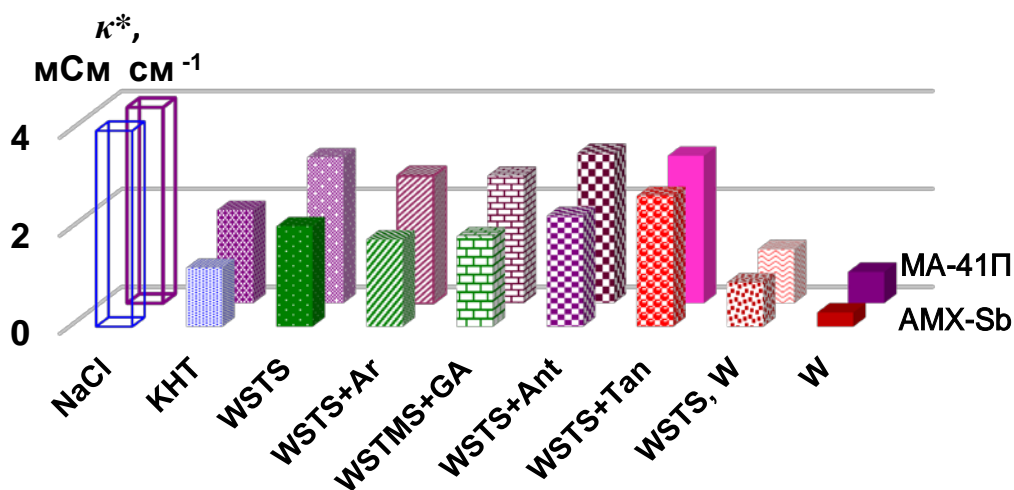


Рисунок 4.9 – Удельная электропроводность мембран MA-41П и AMX-SB после 72 часов контакта с вином и его модельными растворами

Важно отметить, что в целом длительный (более 70 часов) контакт АОМ с модельными растворами вина не приводит к столь существенному падению электропроводности АОМ, который наблюдается при добавлении вина в WSTS или

при контакте мембран с вином (рисунок 4.9). Этот экспериментальный факт позволяет предположить, что катастрофические изменения удельной электропроводности мембран вызваны не столько отдельными компонентами, сколько их совместным присутствием при более высоких, чем в вине, значениях рН, характерных для внутреннего раствора АОМ.

### **4.3 Влияние рН и химической природы матрицы на химические взаимодействия амфолитов с ионообменными материалами**

Механизмы взаимодействия амфолитов с ионообменной матрицей удобно проанализировать на примере антоцианов. На рисунке 4.10 изображены кинетические зависимости сорбции антоцианов ионообменными смолами из водного раствора ( $C_{\text{Ant}} = 11 \pm 1 \text{ мг дм}^3$ ). Катионообменная смола КУ-2-8 и анионообменная смола АВ-17-8 имеют одинаковую ионообменную ароматическую матрицу и степень ее сшивки, но отличаются зарядом фиксированных групп. В случае КУ-2-8 – это отрицательно заряженные сульфогруппы. В случае АВ-17-8 – это положительно заряженные аминогруппы, в основном, четвертичные аммониевые основания. Смола АВ-17-2 имеет меньшую степень сшивки (а значит, более крупные поры) по сравнению с АВ-17-8. Смола ЭДЭ-10П имеет алифатическую матрицу и содержит, в основном слабоосновные первичные, вторичные и третичные амины.

На рисунке 4.10 представлены кинетические зависимости сорбции антоцианов из кислых растворов, рН которых близок к рН красных вин (рН=3.7). На рисунке 4.20 даны равновесные концентрации антоцианов в смоле КУ-2-8 (рисунок 4.11а) и АВ-17-8 (рисунок 4.11б) полученные после контакта образцов с растворами антоцианов, имеющих разные значения рН. В таблице 4.4 даны цвета исследованных смол в растворе NaCl и после уравнивания в течение 75 минут с растворами антоцианов.

Сорбция антоцианов ионообменными материалами может быть обусловлена двумя факторами: 1)  $\pi$ - $\pi$  (стэкинг) взаимодействиями бензольных ядер и бензпирилиевых (хроменилиевых) циклов антоцианов с бензольными ядрами ароматических систем матрицы АОМ; 2) электростатическими и

химическими взаимодействиями бензпирилиевых (хроменилиевых) циклов антоцианов и полярных групп боковых цепей с функциональными группами ионообменных смол.

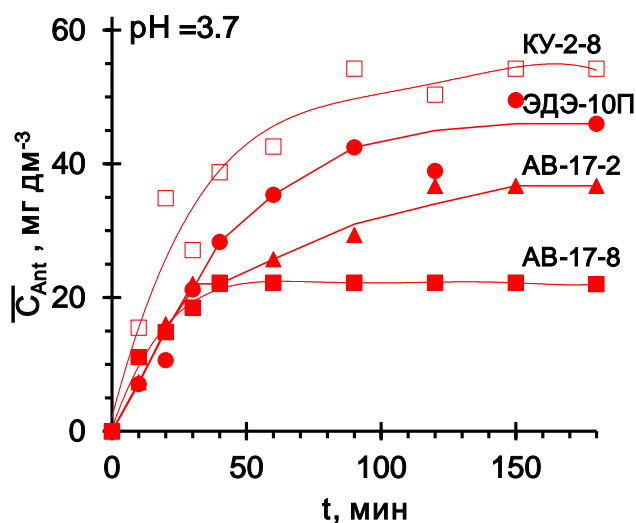


Рисунок 4.10 – Кинетическая зависимость сорбции антоцианов ионообменными смолами из водного раствора, рН которого равно 3.7

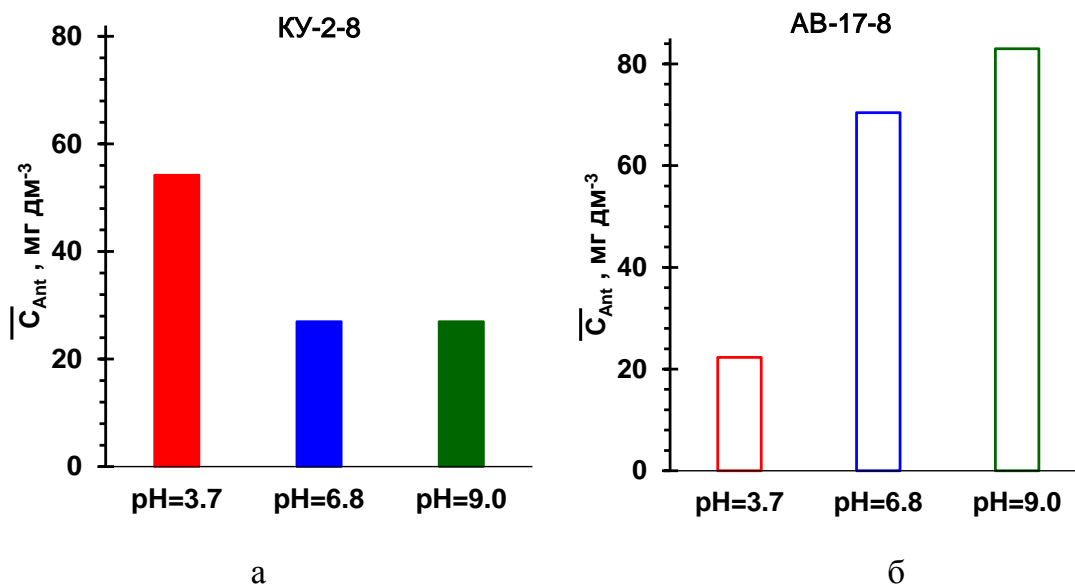


Рисунок 4.11 – Концентрация антоцианов в смоле КУ-2-8 (а) и АВ-17-8 (б) после контакта с растворами антоцианов, имеющих разные значения рН

Анализ зависимостей, представленных на рисунке 4.10, показывает, что в кислых растворах наибольшее количество антоцианов сорбирует катионообменная смола КУ-2-8, наименьшее количество – анионообменная смола АВ-17-8. Поскольку обе эти смолы имеют одинаковую матрицу на основе полистирола, сшитого

дивинилбензолом, разница в их поведении по отношению к антоцианам заключается в заряде фиксированных групп.

Таблицы 4.4 – Цвета растворов антоцианов и уравновешенных с ними образцов ионообменных смол


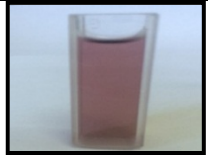



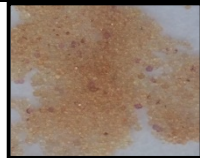










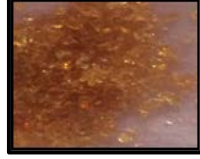
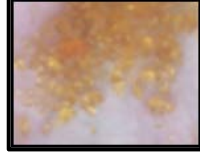
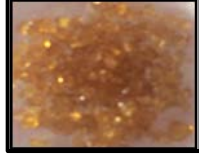
Раствор	NaCl	Антоциан		
		pH=3.7	pH=6.8	pH=9.0
pH	pH=5.5			
ИОС				
КУ-2-8, Q= 1.8 мм см <sup>3</sup> <sub>наб</sub> [221]				
АВ-17-8 Q= 1.15 мм см <sup>3</sup> <sub>наб</sub> [139]				
АВ-17-2 Q= 1.15 мм дм <sup>3</sup> <sub>наб</sub>				
ЭДЭ-10П Q= 2.3 мм см <sup>3</sup> <sub>наб</sub> [139]				

Таблица 4.5 – pH раствора после уравновешивания с навеской смолы

pH исходного раствора	pH раствора после уравновешивания с навеской смолы в течение 75 минут			
	КУ-2-8	АВ-17-8	АВ-17-2	ЭДЭ-10П
3.7	4.21	3.62	3.23	2.59
6.8	6.53	6.17	5.45	2.78
9.0	7.36	7.68	7.12	2.92



Доннановское исключение гидроксил ионов, о котором свидетельствует подщелачивание равновесного с КУ-2-8 раствором (таблица 4.5), приводит к подкислению рН внутреннего раствора катионообменной смолы по сравнению с внешним раствором (рН=3.7). Смола приобретает более интенсивный красный цвет (таблица 4.4), который соответствует  $\text{pH} < 3$ . В такой среде антоцианы существуют в виде красной пирилиевой соли, которая содержит положительно заряженный флавилиум катион. Этот катион является противоионом для фиксированных групп КУ-2-8. Поэтому высокая сорбционная способность КУ-2-8 по отношению к антоцианам в кислых растворах, вероятнее всего, в первую очередь обусловлена кулоновскими взаимодействиями между противоионами (флавилиум катионами антоцианов) и фиксированными группами КУ-2-8.

При более высоких значениях рН внешнего раствора структура антоцианов трансформируется. Судя по окраске раствора (таблица 4.4) при  $\text{pH}=6.8$  в нем сосуществуют нейтральные бесцветные псевдооснования и отрицательно заряженная хиноидная форма. При  $\text{pH}=9$  доминирующей формой в растворе является отрицательно заряженная хиноидная форма. Изменение структуры антоциана во внешнем растворе приводит к резкому снижению содержания этого вещества в катионообменной смоле (рисунок 4.11б). Следует заметить, что при нейтральных ( $\text{pH}=6.8$ ) и щелочных ( $\text{pH}=9.0$ ) значениях рН внешнего раствора рН внутреннего раствора КУ-2-8, судя по шкале цветовой индикации, находится в интервале 4 – 6 (таблица 4.4). При этих значениях рН антоцианы преимущественно находятся в форме бесцветного псевдооснования или пурпурного фенолята хиноидной формы, которые не имеют электрического заряда. По-видимому, основным механизмом сорбции антоцианов в этом случае являются  $\pi$ - $\pi$  (стэкинг) взаимодействия с матрицей смолы. Поэтому для растворов с рН 6.8 – 9.0 количество сорбированных антоцианов остается практически неизменным.

При рН внешнего раствора, равном 3.7, флавилиум катионы антоцианов являются ко-ионами для анионообменной смолы АВ-17-8. Однако попадая во внутренний раствор ионообменной смолы они, судя по окраске АВ-17-8 (таблица 4.4), трансформируются в пурпурный фенолят хиноидной формы, который не имеет электрического заряда, и сорбируются преимущественно вследствие стэкинг взаимодействия с матрицей смолы. Поскольку механизмы сорбции антоцианов

смолами АВ-17-8 (рН внешнего раствора 3.7) и КУ-2-8 (рН внешнего раствора 6.8 - 9.0) одинаковы, сходными оказываются и концентрации антоцианов при этих условиях.

При рН внешнего раствора 6.8 – 9.0 значения рН внутреннего раствора в смоле АВ-17-8 увеличиваются соответственно до 9 и 12 (таблица 4.4), при которых антоцианы приобретают отрицательный заряд, трансформируясь в однозарядную синюю хиноидную форму и двухзарядную сине-зеленую форму. По мере обогащения внутреннего раствора двухзарядными анионами антоцианов их электростатические взаимодействия с положительно заряженными фиксированными группами АВ-17-8 усиливаются, и сорбция этих веществ анионообменной смолой растет (рисунок 4.11б).

Наличие в АВ-17-2 более крупных пор по сравнению с АВ-17-8 частично снимает стерические затруднения, связанные с диффузией достаточно крупных молекул антоцианов в ионообменную матрицу. В результате окраска смолы АВ-17-2 приобретает более интенсивный цвет (таблица 4.4). Концентрация антоцианов в этой слабосшитой смоле растет (рисунок 4.10б) по сравнению со смолой АВ-17-8 .

Следует заметить, что алифатическая матрица ЭДЭ-10П не предполагает  $\pi$ - $\pi$  (стэкинг) взаимодействия с ней антоцианов. Тем не менее, эта смола демонстрирует наиболее высокую способность к сорбции антоцианов среди всех исследованных анионообменных смол. Причина такой высокой сорбционной способности заключается в том, что в отличие от смол АВ-17, которые содержат преимущественно четвертичные аммониевые основания, фиксированными группами ЭДЭ-10П в основном являются третичные, вторичные и первичные амины. Эти группы могут образовывать водородные связи с протонированными полярными группами антоцианов. Обменная емкость, а значит и концентрация положительно заряженных групп в смоле ЭДЭ-10П в несколько раз превышает эту концентрацию в смолах АВ-17 (таблица 4.4). Поэтому эффект доннановского исключения протонов и сдвиг рН внутреннего раствора по сравнению с внешним раствором в щелочную область являются максимальными по сравнению с другими анионообменными смолами. О наличии более сильного доннановского исключения протонов из внутреннего раствора ЭДЭ-10П свидетельствует существенное подкисление всех, контактировавших с этой смолой растворов (таблица 4.5). В

результате при рН внешнего раствора 3.7 внутренний раствор имеет значения выше 11 (таблица 4.4), при которых образуется желтый двухзарядный халкон-анион. С увеличением рН внешнего раствора доля этого аниона во внутреннем растворе растет. Поэтому цвет смолы ЭДЭ-10П после пребывания в контакте с растворами антоцианов мало отличается от желтого цвета исходной смолы (таблица 4.4).

Важно подчеркнуть, что строение амфолита во внутреннем растворе во многом определяется рН внешнего раствора. Об этом свидетельствует сложная форма кинетических зависимостей сорбции антоцианов смолой ЭДЭ-10П из нейтральных и щелочных растворов (рисунок 4.12).

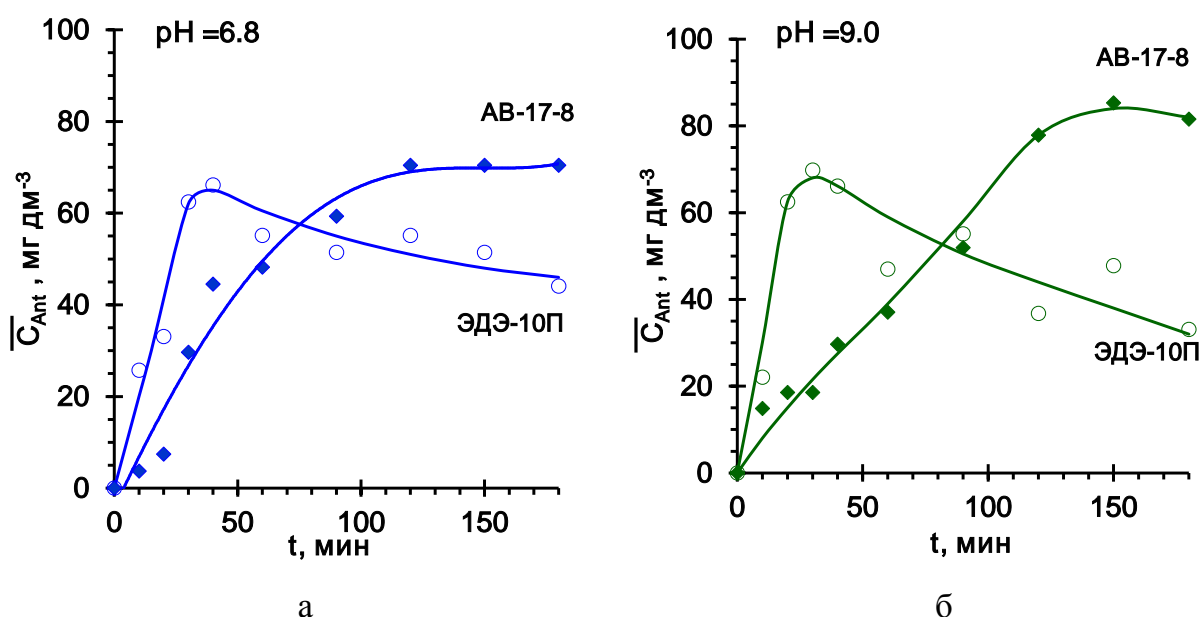


Рисунок 4.12 – Кинетическая зависимость сорбции антоцианов анионообменными смолами из водных растворов, рН которых равно 6.8 (а) и 9.0 (б)

Наличие этой сложной формы объясняется тем, что после достаточно длительного промежутка времени (около 100 мин) в граничащем с ЭДЭ-10П растворе накапливается заметное количество протонов. В результате часть антоцианов в приповерхностном слое смолы, по-видимому, трансформируется в положительно заряженную пирилиевую форму и десорбируется из мембраны в результате электростатического отталкивания от имеющих тот же заряд фиксированных групп. Поэтому кинетическая кривая сорбции этой смолы проходит через максимум, который прослеживается и в кислых (рисунок 4.10), и в нейтральных (рисунок 4.12) растворах. Еще одной причиной снижения

сорбционной способности ЭДЭ-10П, по-видимому, является частичное депротонирование вторичных и первичных аминов, являющихся фиксированными группами этой смолы в щелочной среде внутреннего раствора этой смолы [222]. В результате такого депротонирования количество отрицательно заряженных групп в ЭДЭ-10П уменьшается, соответственно, снижается и количество антоцианов, удерживаемых в этой смоле за счет кулоновских взаимодействий. Наличие перечисленных взаимодействий обеспечивает заметный рост концентрации антоцианов в ЭДЭ-10П и снижение ее электропроводности (и, соответственно, электропроводности изготовленной из неё мембраны МА-40) по сравнению с АВ-17-8 (и изготовленной на её основе мембраны МА-41). Отношение электропроводностей в растворе NaCl и вине в точке изоэлектропроводности для этих смол равны,  $\kappa_{iso}^{*NaCl} / \kappa_{iso}^{*W}$ : 1.6 (ЭДЭ-10П) и 1.1 (АВ-17-8).

Приведенные выше результаты показывают, что катионообменные материалы более интенсивно сорбируют антоцианы из кислых растворов по сравнению с анионообменными смолами. Тем не менее, концентрации этих веществ в АВ-17-8, АВ-17-2 и ЭДЭ-10П, матрицы которых во многом схожи с матрицами исследуемых нами мембран, могут быть достаточно значительными. Стэкинг взаимодействия вносят определенный вклад в сорбцию антоцианов ионообменными материалами, однако основную роль играют кулоновские взаимодействия антоцианов с фиксированными группами и образование между ними водородных связей. Есть основания полагать, что другие амфолиты (ионы многоосновных карбоновых кислот, аминокислот, а также протеины ведут себя аналогично антоцианам.

#### **4.4 Влияние солевой регенерации на транспортные характеристики контактировавших с вином анионообменных мембран**

Известно, что одним из способов регенерации ионообменных материалов после их контакта с вином является их промывка раствором NaCl [223]. Этот метод основан на так называемом эффекте высаливания [164], когда появление во внутреннем растворе дополнительного количества ионов  $Na^+$  и  $Cl^-$  приводит к частичной дегидратации полярных групп анионов многозарядных карбоновых

кислот, аминокислот, танинов, антоцианов и протеинов, а также частичной потере заряда образованных этими веществами коллоидных частиц. В результате снижения электростатического отталкивания этих групп и уменьшения их гидратной оболочки имеют место разрушение или агломерация уже образовавшихся коллоидных частиц. В том случае, если эти процессы имеют место в достаточно крупных порах, продукты деструкции коллоидных частиц должны вымываться током жидкости из смол и ионообменных мембран.

Чтобы проверить, насколько сильно влияет такая обработка на транспортные характеристики АОМ, был проведен следующий эксперимент. Образцы, которые находились в контакте с вином в течение 72 часов (АОМ<sub>w72</sub>), помещали в 0.1 М раствор NaCl, выдерживали в нем не менее 24 часов, а затем были уравновешены с растворами NaCl различных концентраций. рН всех растворов NaCl равнялся 3.6 (как у вина, в котором предварительно были выдержаны мембраны, маркированные индексом <sub>w72</sub>). В результате этого пребывания раствор NaCl приобрел окраску, характерную для смеси антоцианов и танинов. Интенсивность окраски возрастала в ряду: АМХ<sub>w72</sub> < АМХ-Sb<sub>w72</sub> < МА-41П<sub>w72</sub>, то есть с увеличением размеров пор мембран, но намного уступала интенсивности окраски образцов. Этот факт свидетельствует о том, что часть поступивших в АОМ компонентов вина была удалена из них в процессе уравновешивания с раствором NaCl.

Подготовленные образцы были использованы для получения концентрационных зависимостей удельной электропроводности (рисунки 4.13 - 4.15) и диффузионной проницаемости (рисунок 4.16). Концентрационные зависимости удельной электропроводности мембран были обработаны с помощью микрогетерогенной модели [168].

Из представленных данных следует, что после регенерации контактировавших с вином АОМ значения их удельной электропроводности в растворах NaCl остаются ниже, чем у исходных образцов. Однако, падение удельной электропроводности составляет от 10% до 30%, то есть не является столь катастрофичным (200% - 300%), как в случае измерений, сделанных без предварительного выдерживания АОМ в растворе NaCl (рисунок 4.1). В меньшей степени удельная электропроводность снижается в случае гомогенной мембраны

AMX-Sb. В большей степени этот эффект затрагивает гетерогенную мембрану МА-41П.

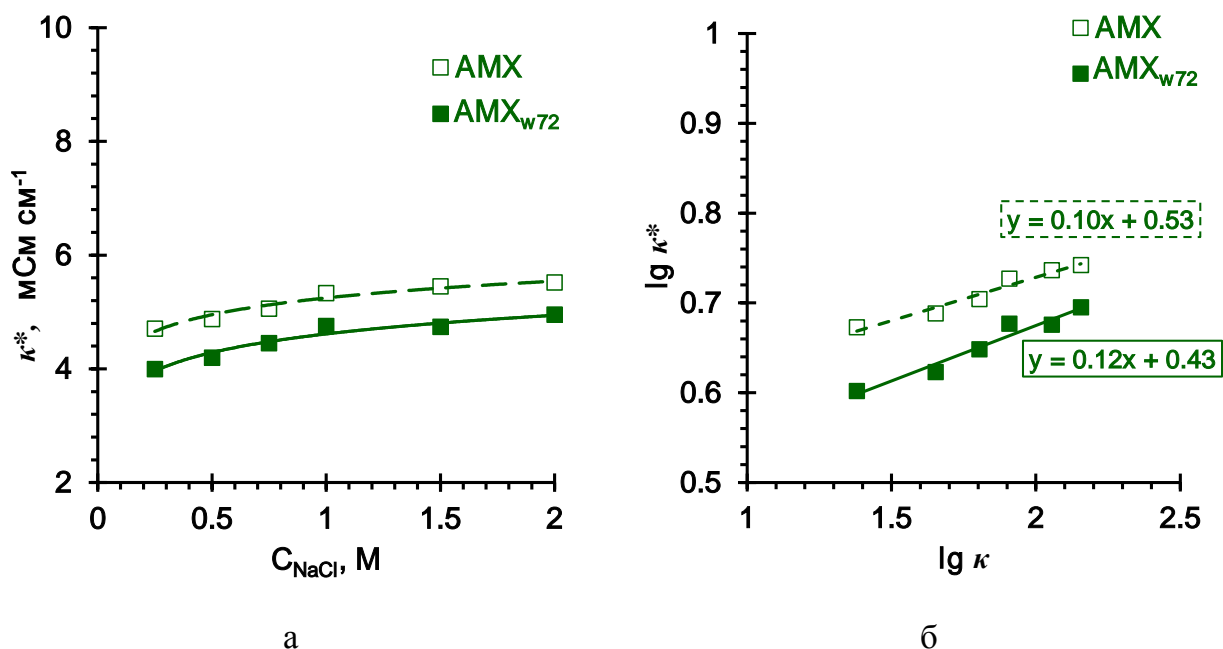


Рисунок 4.13 – Концентрационные зависимости удельной электропроводности гомогенной мембраны AMX до и после ее контакта с вином в течение 72 часов (а) и те же зависимости, представленные в логарифмических координатах (б)

Удельная электропроводность гелевой фазы мембран после контакта с вином снижается на 20% (AMX) – 30% (МА-41П). Скорее всего, частичное разрушение коллоидных структур не приводит к полному восстановлению обменной ёмкости вследствие более сильных, чем образование химических связей, взаимодействий компонентов вина с фиксированными группами мембран.

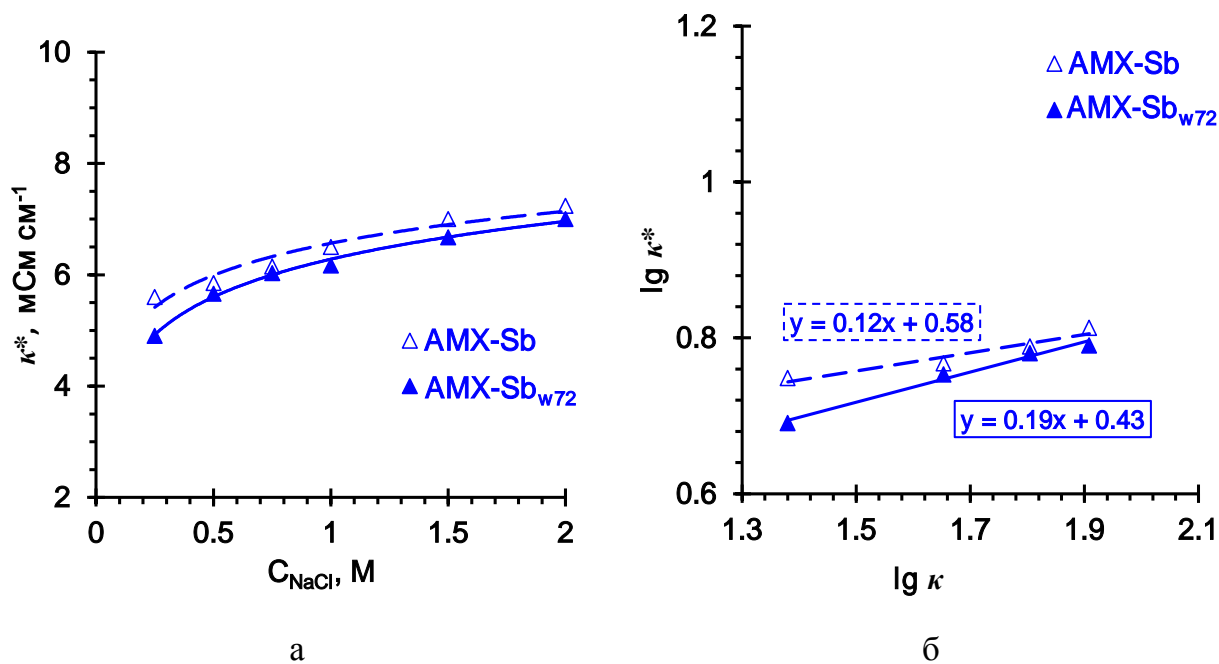


Рисунок 4.14 – Концентрационные зависимости удельной электропроводности гомогенной мембраны AMX-Sb до и после ее контакта с вином в течение 72 часов (а) и те же зависимости, представленные в логарифмических координатах (б)

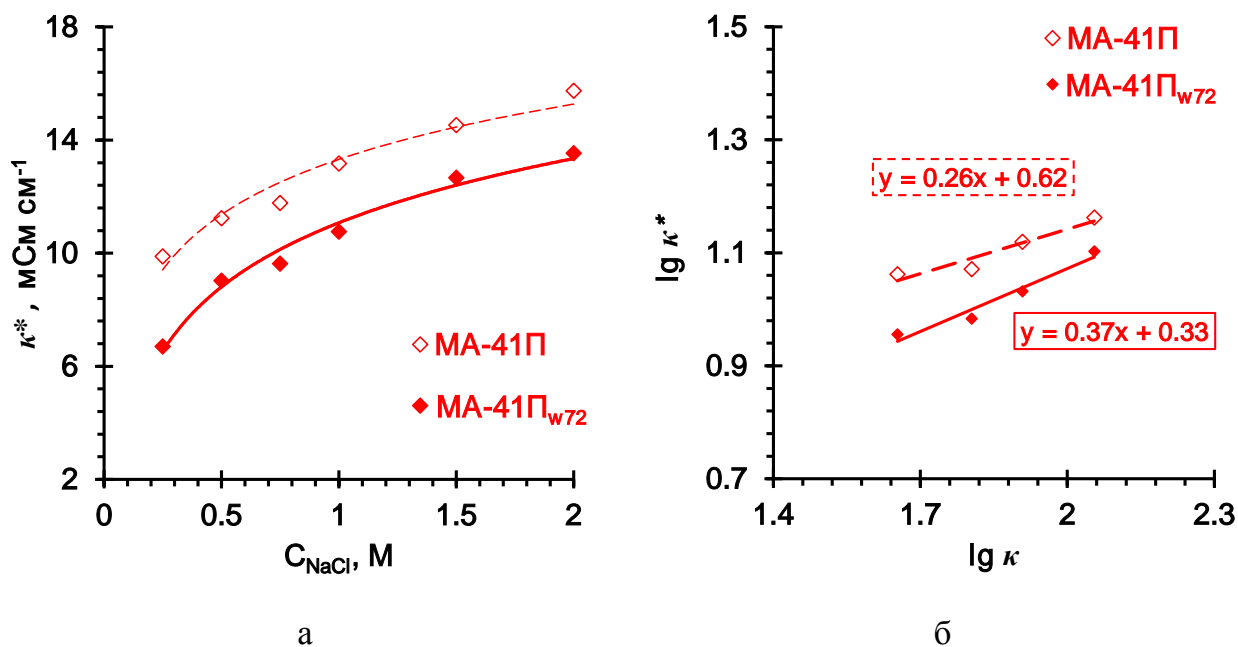


Рисунок 4.15 – Концентрационные зависимости удельной электропроводности гомогенной мембраны MA-41П до и после ее контакта с вином в течение 72 часов (а) и те же зависимости, представленные в логарифмических координатах (б)

Форма концентрационных зависимостей удельной электропроводности АОМ до и после контакта с вином в целом совпадает: в обоих случаях падение удельной электропроводности мембран происходит с разбавлением внешнего раствора (рисунки 4.13а-4.15а). Представление этих кривых в логарифмических координатах позволяет выделить линейные участки в окрестностях точки изоэлектропроводности (рисунки 4.13б-4.15б).

Из уравнения (3.1), полученного в рамках микрогетерогенной модели [179], следует, что в уравнении линейной регрессии  $y=ax+b$ , которое аппроксимирует экспериментальные данные на этих участках, значение  $a$  соответствует объемной доле межгелевой фазы  $f_2$  (равновесный электронейтральный раствор, заполняющий центральные части пор); значение  $b=f_1lg \bar{\kappa}$ , где  $\bar{\kappa}$  – это электропроводность гелевой фазы мембраны (образована микропорами и внешними частями мезопор, содержащих фиксированные и подвижные ионы, воду и полимерные цепи). Объемную долю гелевой фазы  $f_1$  нетрудно найти, принимая во внимание, что  $f_1+f_2=1$ . Эти данные суммированы в таблице 4.6. Из их анализа следует, что после

Таблица 4.6 - Значения удельной электропроводности и доли гелевой фазы исследуемых мембран в растворе NaCl

Мембрана	$f_2$	$f_{2w}/f_2$	$\bar{\kappa}$ , мСм см <sup>-1</sup>	$\bar{\kappa}_w/\bar{\kappa}$
АМХ	0.10±0.01		3.9±0.2	
*АМХ <sub>w72</sub>	0.12±0.01	1.2	3.1±0.2	0.79±0.04
АМХ-Sb	0.12±0.01		4.6±0.2	
*АМХ-Sb <sub>w72</sub>	0.18±0.01	1.5	3.4±0.2	0.74±0.04
МА-41П	0.26±0.01		6.8±0.2	
*МА-41П <sub>w72</sub>	0.37±0.01	1.4	4.8±0.2	0.71±0.04

\*Мембрана находилась в контакте с вином 72 часа, а затем подверглась солевой регенерации

контакта с вином рост объемной доли межгелевой фазы по сравнению с исходной АОМ составляет от 20% (АМХ) до 50 % (АМХ-Sb) и также, как в случае КНТ, рассмотренном в разделе 3.8, по-видимому, определяется степенью сшивки ионообменных материалов, из которых изготовлены мембраны. В первую очередь



наблюдаемый рост связан с увеличением диаметра микро- или мезопор вследствие растяжения полимерной ионообменной матрицы при внедрении в неё сильно гидратированных веществ (анионов карбоновых кислот, полифенолов, протеинов и др.).

Измерения концентрационных зависимостей интегрального коэффициента диффузионной проницаемости мембран AMX-Sb и MA-41П проводились от меньшей концентрации NaCl к большей.

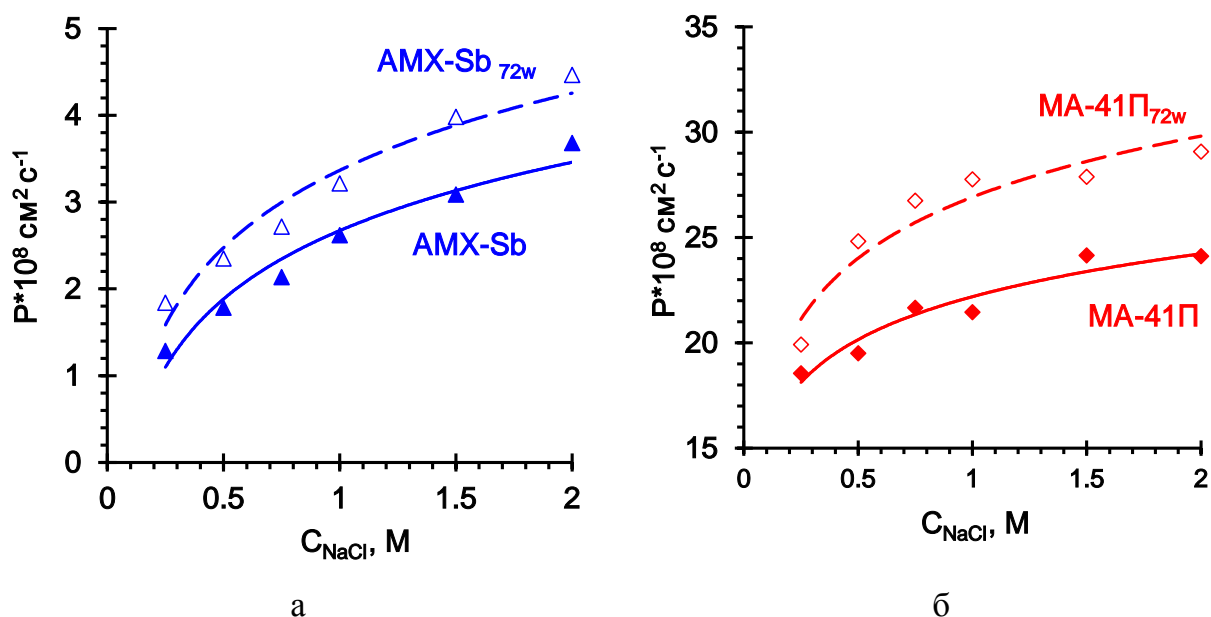


Рисунок 4.16 – Концентрационные зависимости интегрального коэффициента диффузионной проницаемости мембран AMX-Sb и MA-41П до и после их контакта с вином в течение 72 часов

Как и следовало ожидать, интегральные коэффициенты диффузионной проницаемости контактировавших с вином мембраны выросла по сравнению с исходными образцами. В случае гомогенных мембран этот прирост составил около 35 % во всем исследованном диапазоне концентраций внешнего раствора NaCl (рисунок 4.16а). В случае гетерогенной мембраны MA-41П прирост интегрального коэффициента диффузионной проницаемости для 0.25 M внешнего раствора NaCl составило около 15%. С увеличением концентрации раствора NaCl между этими транспортными характеристиками MA-41П увеличивалась и для 2.0 M раствора NaCl достигла 25% (рисунок 4.16б). Разное поведение гомогенных и гетерогенных мембран объясняется действием двух факторов. увеличение размеров пор влечет за собой рост в мембране доли электронейтрального раствора, концентрация

компонентов которого равна их концентрации во внешней жидкой среды. Влияние этого эффекта на диффузионную проницаемость должно усиливаться с увеличением концентрации раствора. Снижение обменной ёмкости приводит к ослаблению доннановского (электростатического) исключения коионов из гелевой фазы мембраны. Влияние этого эффекта должно расти с разбавлением раствора. В случае гомогенных мембран, которые в основном содержат микро и мезопоры, два этих разнонаправленных эффекта обеспечивают примерно одинаковое приращение значений коэффициентов диффузионной проницаемости в исследованном диапазоне концентраций. В случае гетерогенных мембран диффузионная проницаемость в первую очередь определяется количеством и размером макропор.

Концентрационные зависимости интегрального коэффициента диффузионной проницаемости и удельной электропроводности были использованы, чтобы оценить величины эффективных чисел переноса противоионов ( $\text{Cl}^-$ ) и коионов ( $\text{Na}^+$ ) АОМ до и после их контакта с вином. Расчет значений эффективных чисел переноса ко-ионов  $T_{\text{Na}^+}$  проводили с использованием выражения:

$$T_{\text{Na}^+} = \frac{1}{2} - \sqrt{\frac{1}{4} - \frac{P^* F^2 C}{2RT\kappa^*}}, \quad (4.2)$$

полученного авторами [ 224 ] путем решения уравнений Онзагера и Кедем–Качальского. Здесь  $\kappa^*$  - удельная электропроводность мембраны в растворе заданной концентрации;  $P^*$  – дифференциальный коэффициент диффузионной проницаемости.  $P^*$  связана с коэффициентом интегральной диффузионной проницаемости соотношением [225]:

$$P^* = P + C \frac{dP}{dC} = P + P \frac{d \lg P}{d \lg C} = P \left( 1 + \frac{d \lg P}{d \lg C} \right) = P(1 + \beta) \quad (4.3)$$

Значения коэффициента дифференциальной диффузионной проницаемости определяли по формуле (4.3), где коэффициент  $\beta = \frac{d \lg P}{d \lg C}$  найден как тангенс угла наклона концентрационной зависимости интегрального коэффициента диффузионной проницаемости, представленной в логарифмических координатах. Числа переноса противоионов через исследуемые АОМ находили из выражения:

$$T_{Cl^-} = 1 - T_{Na^+} \quad (4.4)$$

Результаты расчетов представлены на рисунках 4.17-4.19.

В случае исходных мембран найденные значения чисел переноса противоионов и коионов находятся в хорошем согласии с результатами, полученными для подобных мембран [224, 185]. В разбавленных растворах эффективные числа переноса противоионов через гомогенные мембраны АМХ и АМХ-Sb стремятся к единице. С увеличением концентрации NaCl во внешнем

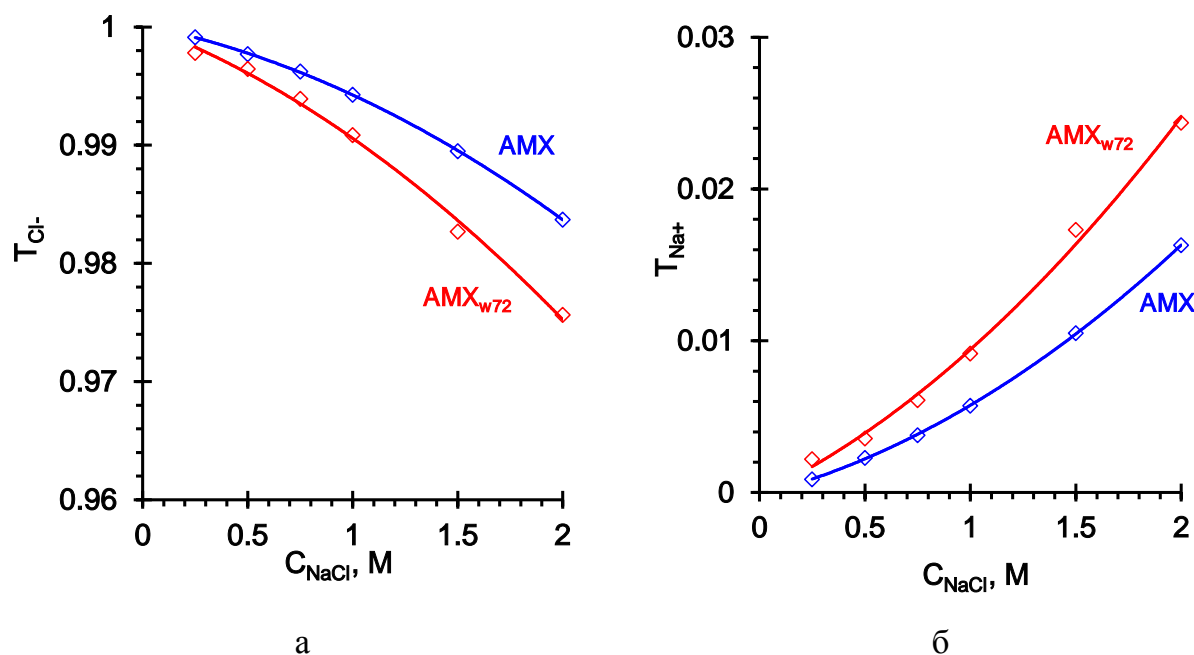


Рисунок 4.17 – Концентрационная зависимость эффективных чисел переноса противоионов (а) и коионов (б) в мембране АМХ до и после контакта с красным вином

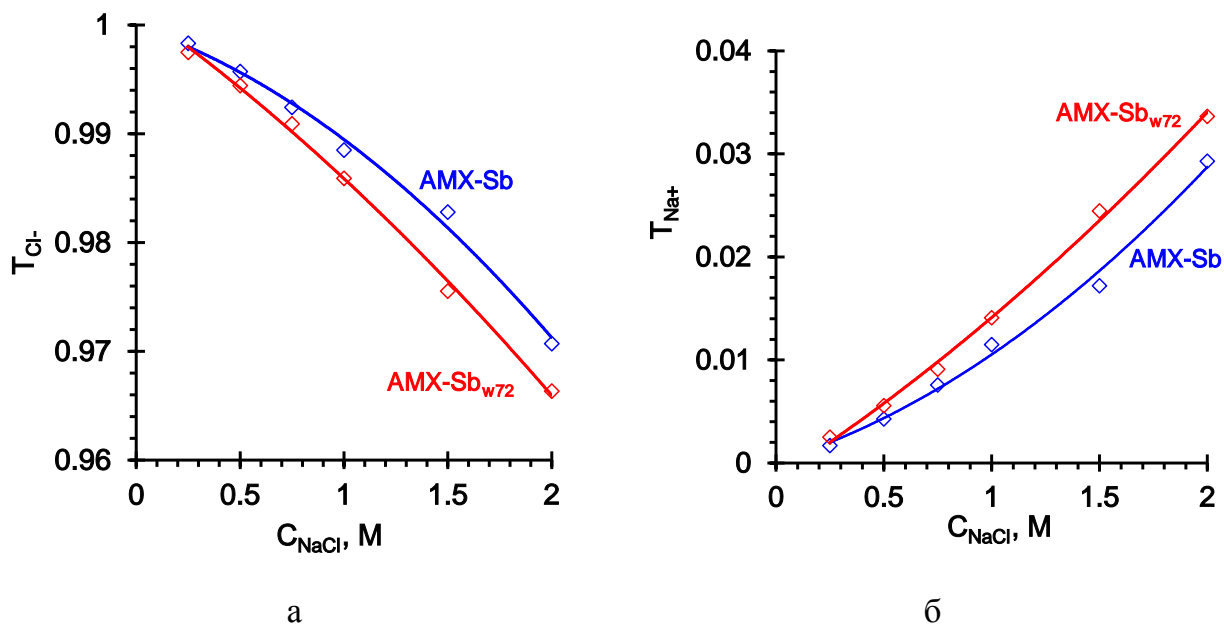


Рисунок 4.18 – Концентрационная зависимость эффективных чисел переноса противоионов (а) и коионов (б) в мембране АМХ–SB до и после ее контакта с красным вином

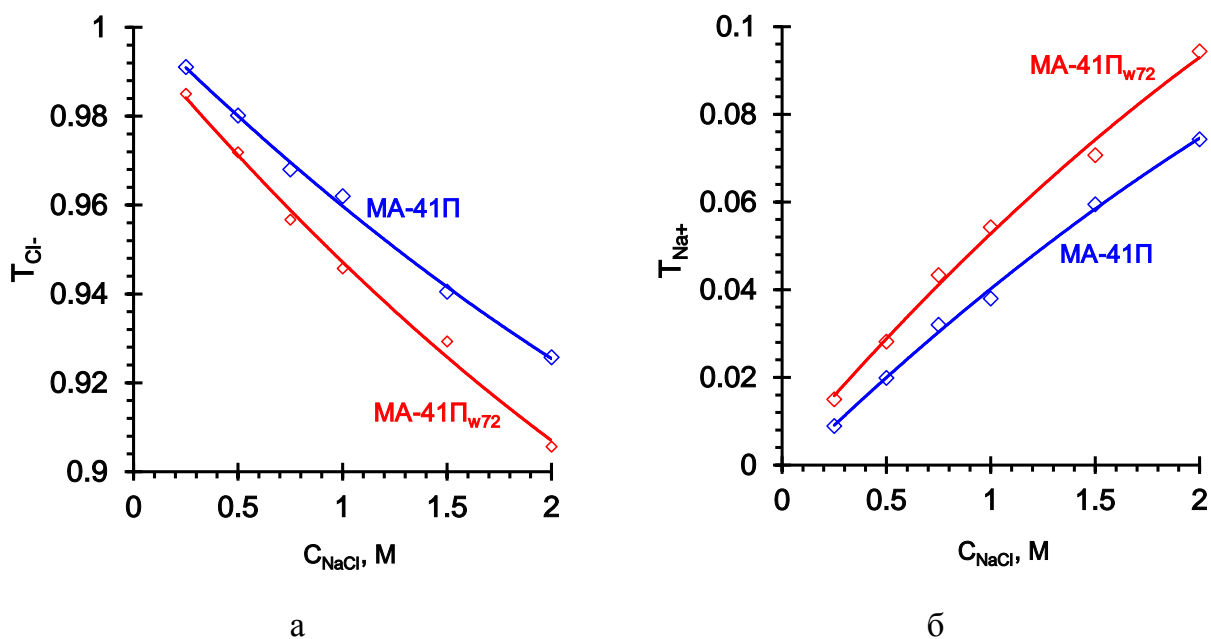


Рисунок 4.19 – Концентрационная зависимость эффективных чисел переноса ионов в мембране МА–41П до и после ее контакта с красным вином

растворе значения  $T_{Cl^-}$  снижаются (рисунки 4.17а, 4.18а, 4.19а) и, соответственно, значения  $T_{Na^+}$  растут (рисунки 4.17б, 4.18б, 4.19б). Например, при  $C_{NaCl} = 2$  М числа переноса коионов ( $Na^+$ ) имеют значения 0.02 (АМХ) и 0.03 (АМХ–SB).

Гетерогенная мембрана является менее селективной. При тех же условиях число переноса коионов в ней равно 0.07. После контакта с вином  $T_{Na+}$  растут на 50 % (АМХ), 15 % (АМХ-Sb), 27 % (МА-41П).

Таким образом, солевая регенерация контактировавших с вином образцов заметно улучшает их транспортные характеристики. Поэтому в том случае, если мембранный пакет электродиализного аппарата периодически подвергается солевой регенерации с использованием раствора NaCl, эта характеристика не является лимитирующей для достаточно длительного функционирования и гомогенных, и гетерогенных АОМ в процессах тартратной стабилизации или коррекции рН виноматериалов.

#### **Выводы к главе 4**

Исходя из совокупности полученных экспериментальных данных можно предложить, что к ухудшению транспортных характеристик АОМ при контакте с компонентами вина ведет совокупность нескольких факторов (рисунок 4.20).

**На первой стадии** относительно небольшие анионы амфолитов (например, КНТ) достаточно легко проникают в поры АОМ. Доннановское исключение протонов – продуктов реакций протонирования-депротонирования этих амфолитов вызывает сдвиг рН в щелочную область. Более высокие, чем во внешнем растворе значения рН способствуют не только увеличению заряда в них противоионов многозарядных карбоновых кислот. Антоцианы, которые во внешнем растворе находятся в виде катионов, попадая в объем АОМ трансформируются в нейтральные молекулы или анионы. В результате электростатическое отталкивание этих амфолитов положительно заряженными фиксированными группами АОМ исчезает, и сорбция мембранами антоцианов растет. Этому росту способствуют специфические взаимодействия амфолитов с ароматической матрицей некоторых АОМ ( $\pi$ - $\pi$  (стэкинг) взаимодействия бензольных ядер и бензпирилиевых циклов антоцианов с бензольными ядрами ПС+ДВБ матрицы), а также с вторичными и третичными фиксированными группами (образование водородных связей с гидроксильными и карбоксильными группами). Последние приводят к частичной потере обменной ёмкости и падению электропроводности АОМ. Накопление в мембране этих

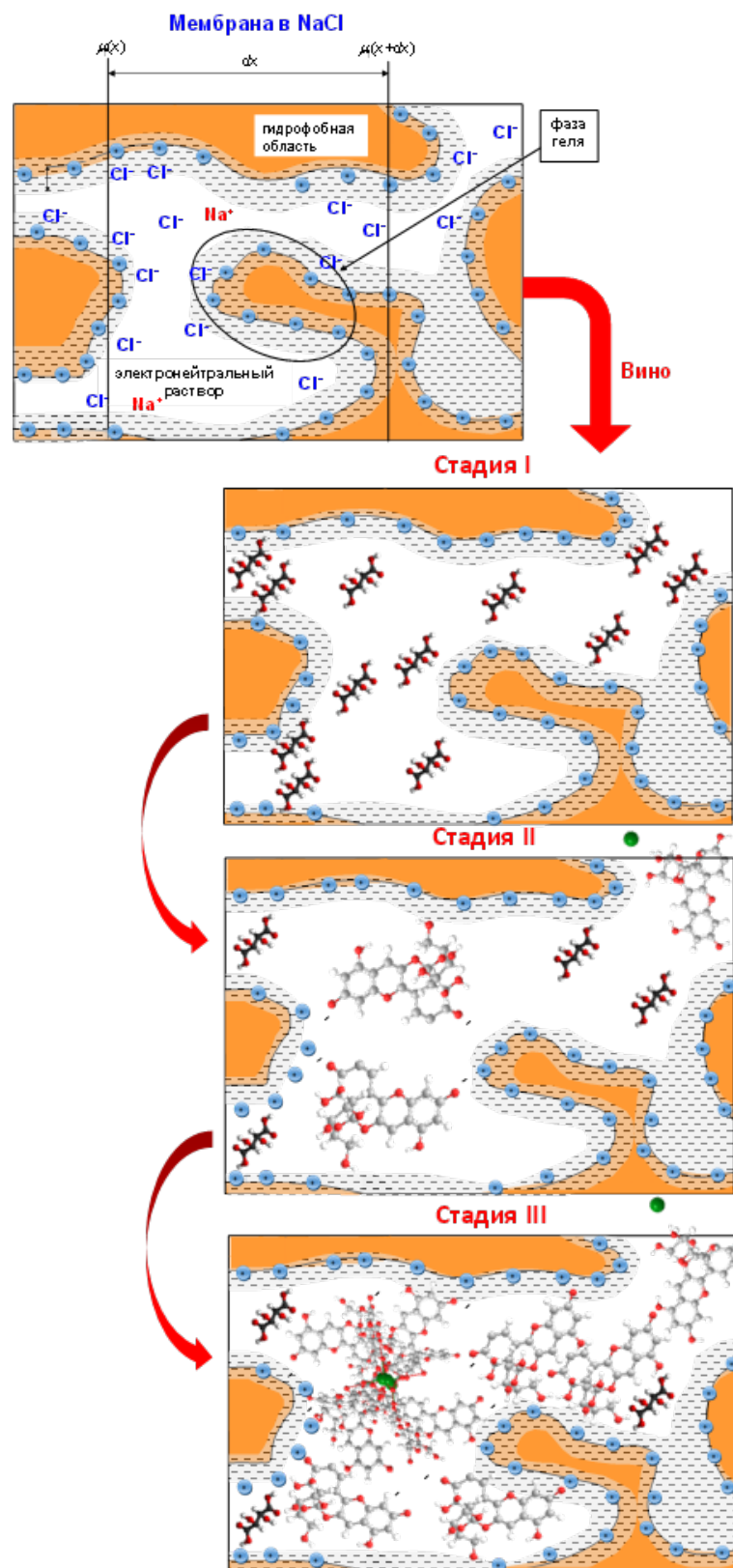


Рисунок 4.20 – Стадии отравления АОМ в амфолит содержащем многокомпонентном растворе

сильно гидратированных веществ приводит к увеличению размеров тех пор, диаметр которых изначально превышает 1 нм.

*На второй стадии*, благодаря увеличению эффективных диаметров пор, в мембраны диффундируют более крупные гидратированные молекулы танинов, полисахаридов и протеинов, которые также могут менять заряд в более щелочной, по сравнению с внешней, среде.

*Третья стадия* характеризуется образованием внутри пор пространственных структур из комплексов антоцианов с ионами металлов (кальция, магния, алюминия, железа) [38], а также их самоассоциатов и ассоциатов с танинами, полисахаридами и протеинами [219] вследствие гидрофобно-гидрофобных взаимодействий и образования водородных связей.

В щелочной среде внутреннего раствора часть карбоксильных и гидроксильных групп боковых цепей таких молекул депротонируются и приобретают отрицательный заряд. Эти группы способны вступать в кулоновские взаимодействия с положительно заряженными фиксированными группами мембран, а также образовывать с частью из них водородные связи. Результатом такого взаимодействия является заметное снижение гидравлической проницаемости мембран и потеря ими обменной ёмкости, которые приводят к заметному (в 20 - 30 раз) увеличению поверхностного сопротивления АОМ и значительному росту их диффузионной проницаемости.

Обработка находившихся в контакте с вином образцов растворами NaCl приводит к частичному разрушению сложных коллоидных систем и восстановлению их транспортных характеристик. Удельная электропроводность регенированных АОМ отличается от исходных всего на 10-30% против 200-300%, регистрируемых при контакте мембран с вином. В условиях, характерных для тарtratной стабилизации вина числа переноса противоионов в регенированных мембранах достигают значений 0.99 (AMX-Sb) – 0.97 (MA-41П), что позволяет надеяться на эффективную работу АОМ при переработке жидких сред пищевой промышленности.

## 5 Эволюция поверхности анионообменных мембран в процессе контакта с красным вином и её влияние на электрохимические характеристики

### 5.1 Морфология поверхности анионообменных мембран

Под морфологией поверхности мы подразумеваем размер, форму и пространственную организацию различных фаз: ионообменного материала и инертного наполнителя, а также компонентов красного вина (и/или микроорганизмов). В ряде работ [158, 226 ] показано, что отравление аминокислотами и протеинами увеличивает шероховатость поверхности гомогенных мембран и, напротив, делает поверхность гетерогенных мембран более гладкой. Рассмотрим, как изменяется морфология поверхности исследуемых мембран в процессе их контакта с красным вином.

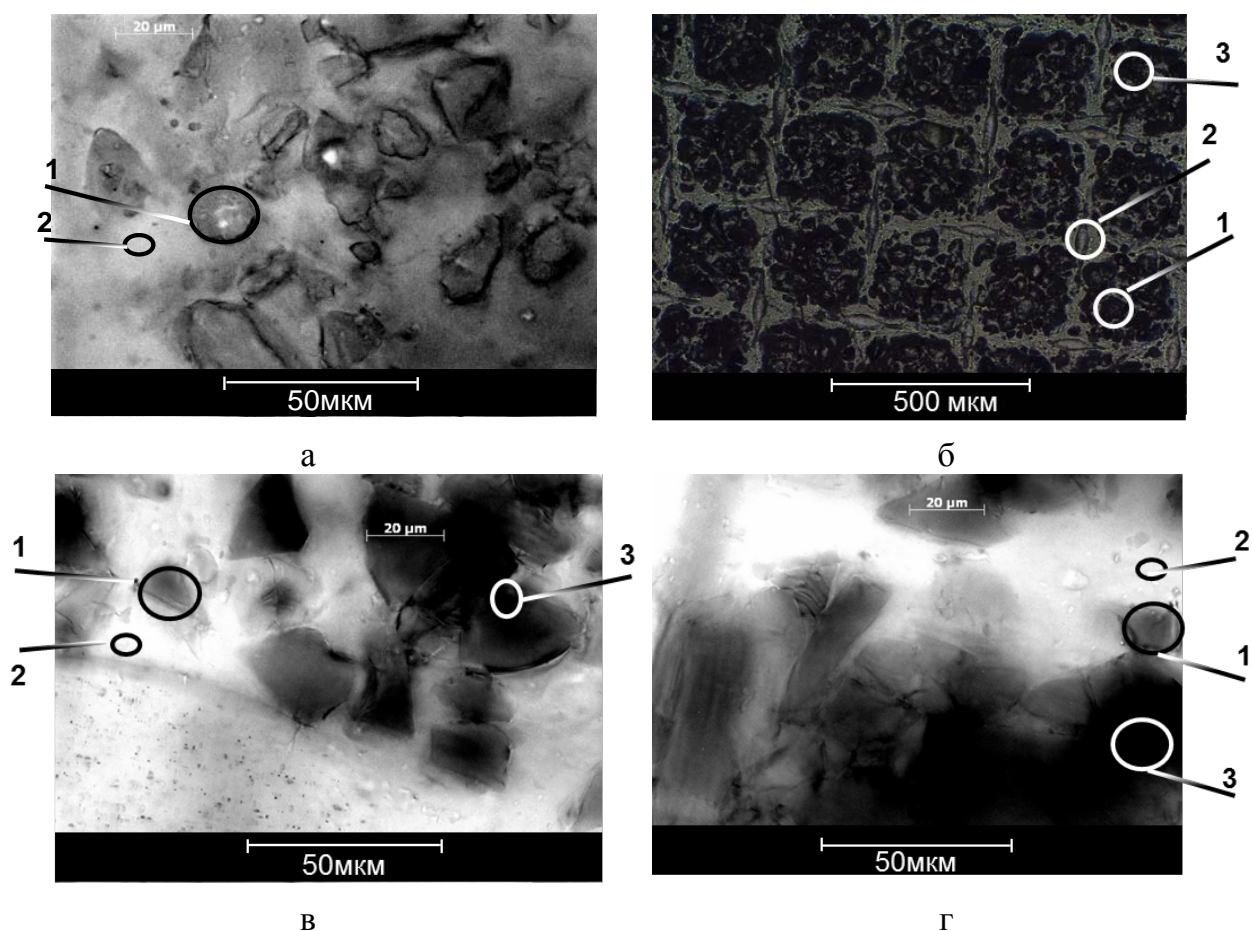


Рисунок 5.1 – Изображения поверхности набухшей мембраны МА-41П до (а) и после контакта с красным вином в течение 72 часов (б, в, г), полученные с использованием оптического микроскопа Zeiss Imager.Z1 (программное обеспечение Axio, объектив 63x.1.4 oil DIC). Цифрой 1 обозначен ионит, цифрой 2 – полиэтилен, цифрой 3 –осадок компонентов вина в углублениях поверхности



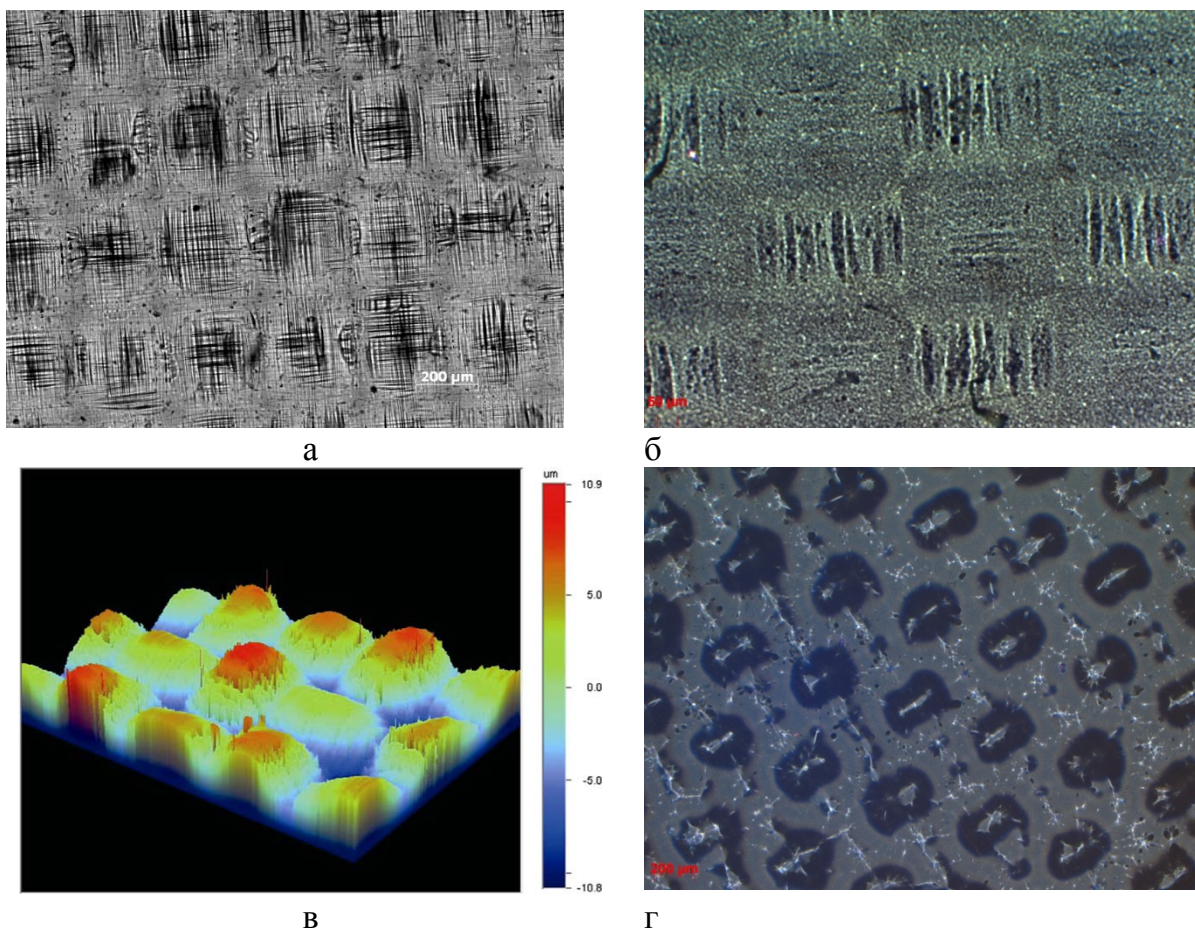


Рисунок 5.2 – Изображения поверхности набухших мембран АМХ(а,б) и АМХ-Sb (г) до (а) и после контакта с красным вином в течение 72 часов (г), полученные с использованием оптического микроскопа Zeiss Imager.Z1, (программное обеспечение Axio, объектив 63x.1.4 oil DIC1), а также сухой мембраны АМХ (в), полученное методом оптической интерферометрии [227] (площадь образца 1257×942 мкм<sup>2</sup>).

Из данных сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) следует, что большую часть поверхности гетерогенной мембраны МА-41П занимает пленка полиэтилена [145, 203]. Гранулы ионообменной смолы находятся под разрывами этой плёнки. Некоторые из краёв гранул смолы выглядывают на поверхность. Содержание ионообменной смолы в объеме мембраны значительно превышает долю проводящей поверхности МА-41П, что связано с выдавливанием части полиэтилена в процессе прессования мембран. Поверхности гомогенных мембран АМХ, АМХ-Sb на СЭМ изображениях выглядят гладкими и практически однородными. Размер наблюдаемых шероховатостей не превышает 1-3 мкм [117].

В отличие от сканирующей электронной микроскопии, которая, как правило, исследует сухие образцы, оптическая микроскопия даёт более объективную информацию о морфологии поверхности. Исследование мембран в этом случае можно проводить в набухшем состоянии, то есть практически в тех же условиях, в которых АОМ функционируют в электродиализном аппарате. Оптические изображения набухших гомогенных мембран АМХ, АМХ-Sb и гетерогенной мембраны МА-41П представлены на рисунках 5.1 и 5.2.

Анализ этих данных показывает, что ионообменная фаза занимает  $30 \pm 3$  % поверхности. Длительный контакт гетерогенных мембран с красным вином приводит к окрашиванию гранул ионообменной смолы (рисунок 5.2 б, г) и появлению осадка в углублениях инертного связующего (рисунок 5.2г), а также в щелях между гранулами ионита и инертным связующим (рисунок 5.2б). На выпуклых участках инертного связующего (полиэтилена) и выходах армирующей сетки на поверхность гетерогенной мембраны осадок не визуализируется.

Поверхность гомогенных мембран не является геометрически однородной. Сравнение полученных оптических изображений поверхности мембраны АМХ (рисунок 5.2 а, б, г) с результатами оптической интерферометрии (рисунок 5в) указывает на ее волнистый характер. Он обусловлен неравномерным набуханием ионообменного материала над армирующей сеткой и в местах, где армирующий материал отсутствует. Длина «волны» (среднее расстояние между самой низкой и самой высокой точками поверхности) составляет 400-450 мкм. Максимальный разлет высот (по данным оптической интерферометрии [227]) равняется не менее 20 мкм. На выпуклостях поверхности наблюдаются пучки тяжей. Во впадинах, которые находятся над выходами армирующей сетки, поверхность ионообменного материала является более гладкой. О волнистости поверхности мембраны АМХ-Sb свидетельствуют регулярно расположенные черные пятна (рисунок 5.2 г). Их появление обусловлено присутствием воды под выпуклостями исследуемой мембраны. Пребывание гомогенной мембраны в контакте с красным вином (рисунок 5.2 б) приводит к усилению интенсивности окраски образца во впадинах поверхности.

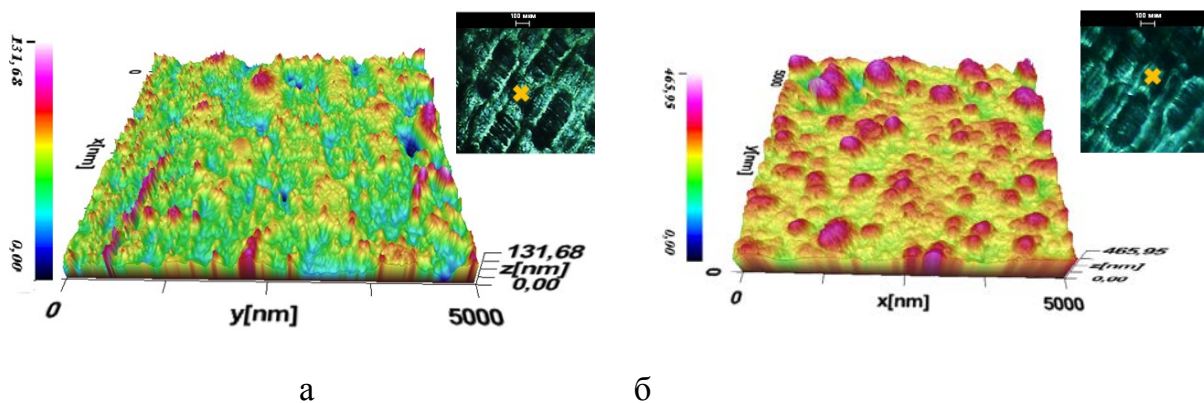
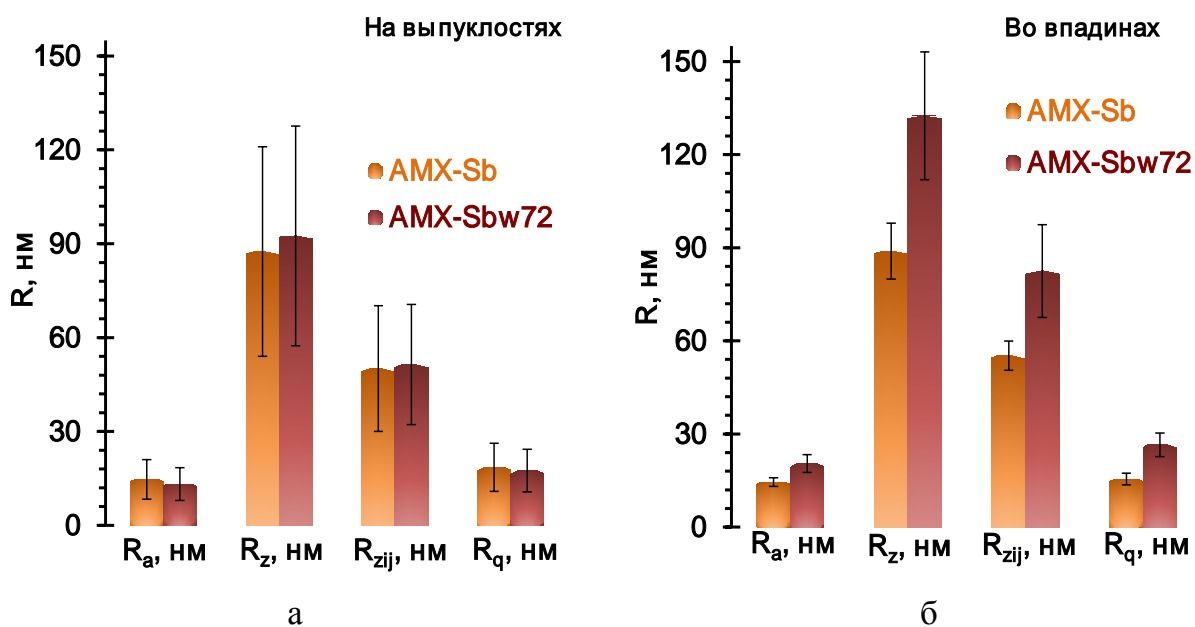


Рисунок 5.3 – Изображения впадин поверхности мембраны AMX-Sb до (а) и после (б) контакта с красным вином. Локализация исследованных участков отмечена крестиками на оптических фотографиях, полученных с использованием камеры атомно-силового микроскопа JEOL TM-44021ZCC.



$R_a$  – это средняя арифметическая шероховатость (ISO 4287/1)

$R_z$  – это шероховатость поверхности по выбранным десяти максимальным высотам и впадинам (среднее абсолютное значение пяти наивысочайших пиков и пяти самых глубоких впадин, ISO 4287/1)

$R_{zij}$  – асимметрия ( характеризует несимметричность распределения, т.е. скошенность распределения профиля, асимметрия положительна, если распределение имеет длинный правый «хвост», и отрицательна, если распределение имеет левый «хвост», ISO 4287/1)

$R_q$  – средняя квадратичная шероховатость (ISO 4287/1)

Рисунок 5.4 – Данные статистической обработки АСМ изображений впадин поверхности образцов AMX-Sb до и после ее контакта с красным вином в течение

72 часов

Пример изображений, полученных с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) во впадинах исследуемых образцов мембраны АМХ-Sb до и после ее контакта с красным вином, представлен на рисунке 5.3. Результаты статистической обработки 10 таких изображений для каждого из образцов показаны на рисунке 5.4. Из полученных данных следует, что линейные размеры шероховатости впадин поверхности после контакта мембран с красным вином увеличиваются (рисунок 5.4), как и в случае отравления мембран протеинами и аминокислотами [158, 226]. В то же время они практически не изменяются на вершинах выпуклостей. Обращает на себя внимание тот факт, что в случае исходных мембран (рисунок 5.3а) острые пики и впадины равномерно распределены по площади анализируемого образца ( $5 \cdot 5 \text{ мкм}^2$ ). В случае мембран, анализ которых произведен после контакта с вином, единичные выступы поверхности имеют более округлую форму, по-видимому, вследствие адсорбции на поверхности мембраны компонентов вина. Полученные данные указывают на островной характер локализации компонентов вина на поверхности, по крайней мере, в первые несколько часов контакта гомогенных мембран с вином.

## **5.2 Степень гидрофобности и химический состав поверхности**

На рисунке 5.5 представлена зависимость углов смачивания поверхности мембран АМХ-Sb<sub>w</sub> и МА-41П<sub>w</sub> от времени их контакта с вином.

Из представленных данных (рисунок 5.5) следует, что поверхность исходных образцов АОМ является достаточно гидрофобной (угол смачивания  $\theta=60 \pm 5$  град). В течение первых 10 часов контакта гомогенной мембраны АМХ-Sb с вином угол смачивания ее поверхности снижается на 15 градусов и далее практически не изменяется. В случае гетерогенной мембраны это снижение достигает 35 градусов. Стационарное значение угла смачивания достигается через 100 часов такого контакта. Причиной, наблюдаемой гидрофилизации поверхности АОМ, является адсорбция ею антоцианов и их ассоциатов с танинами и полисахаридами, которые содержат большое количество сильно гидратированных гидроксильных групп [6]. Данный вывод базируется на нескольких экспериментальных фактах.

Во-первых, как видно из рисунка 5.6 ИК- спектр поверхности мембраны AMX-Sb<sub>w</sub>, аналогичен спектру исходной мембраны, однако на нем отчетливо

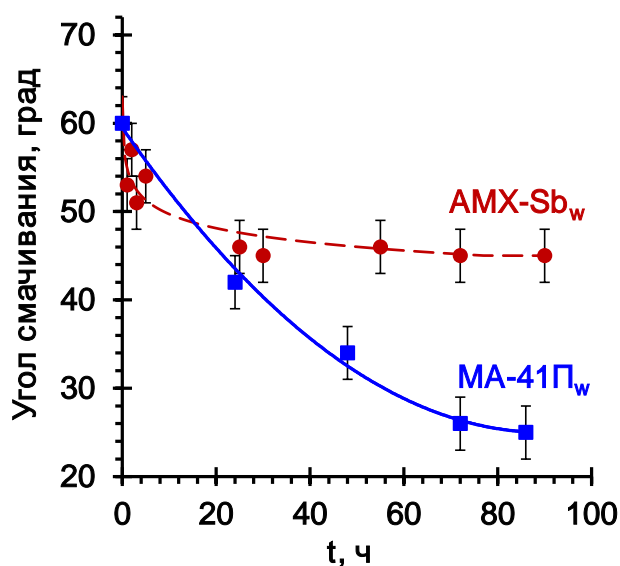


Рисунок 5.5 – Зависимость угла смачивания поверхности мембран AMX-Sb<sub>w</sub> и MA-41П<sub>w</sub> от времени их контакта с красным вином

видны пики высокой интенсивности в так называемой области "отпечатков пальцев"(диапазон от 1542 до 965 см<sup>-1</sup>). Эта область аналогична спектру красного вина. Она свидетельствует о наличии полисахаридов, полифенольных соединений, спиртов и некоторых органические кислот [228, 229, 230,231]. Кроме того, наличие полосы поглощения (группы PO<sup>2-</sup>) говорит о присутствии микроорганизмов, оседающих на поверхности мембраны. Вырождение полос, соответствующих колебаниям связей C-N-H аминогрупп (1580-1658 см<sup>-1</sup>,) в одну широкую интенсивную полосу в области 1608 см<sup>-1</sup>, свидетельствует об образовании слабых водородных связей с гидроксильными и карбоксильными полярными группами компонентов вина [202]. В таблице 5.1 приведены основные полосы поглощения мембран AMX-Sb и AMX-Sb<sub>w</sub>.

Во-вторых, наличие антоцианов и их производных нетрудно обнаружить с использованием метода цветовой индикации, подробно описанного в разделе 3.5. Эти исследования проведены с использованием оптического микроскопа Альтами БИО-2 (увеличение 10х). На рисунке 5.7 представлены изображения поверхности и срезов исходных мембран; на рисунках 5.8, 5.9 даны изображения тех же мембран после их контакта с WSTS+Ant в течение 3, 10 и 72 часов. Перед исследованиями

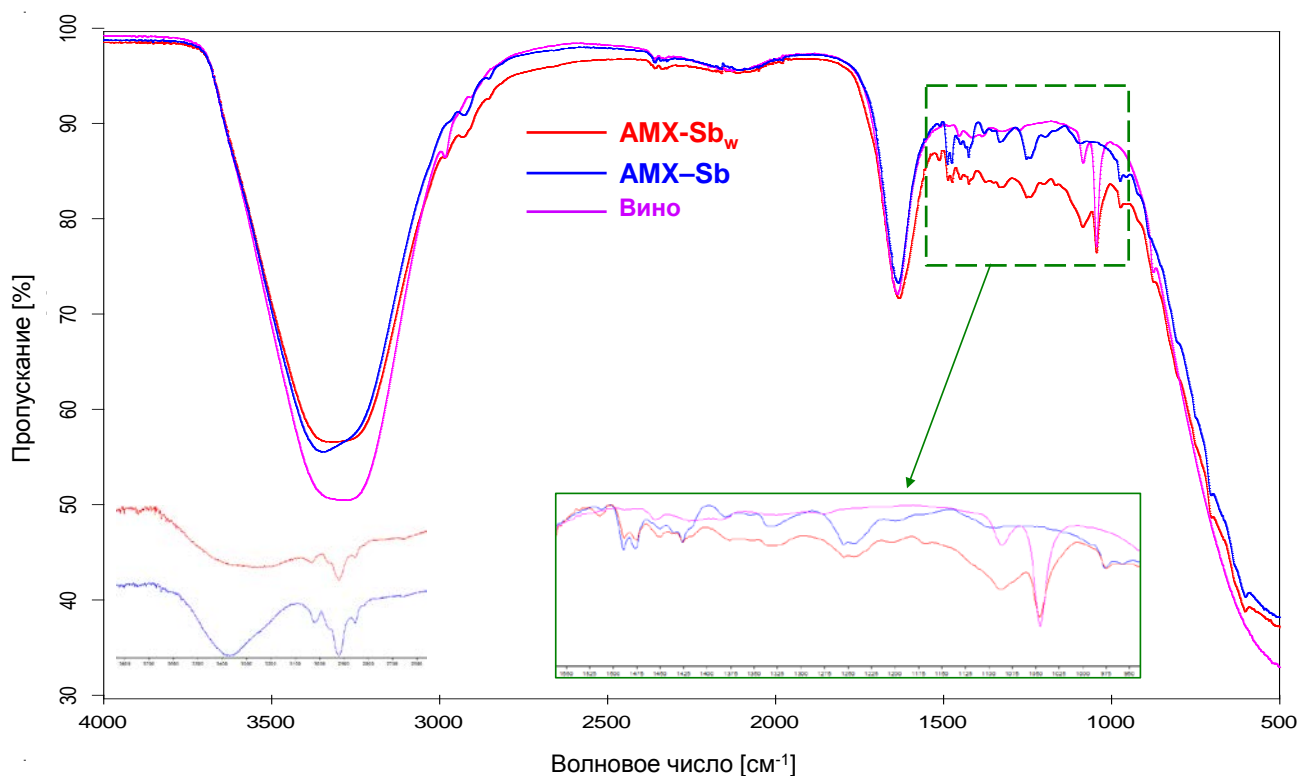


Рисунок 5.6 – ИК спектры красного вина и мембран AMX-Sb, AMX-Sb<sub>w</sub>

Таблица 5.1. Основные полосы поглощения для коммерческой AMX-Sb и после контакта с вином AMX-Sb, а также красного вина [231, 232, 233].

Полоса поглощения (см <sup>-1</sup> )	Отнесение
~3350-3380	$\nu$ O-H
~2920	$\nu_{as}$ C-H (метилен.группа)
~2965	$\delta$ C-H
~3025	$\nu$ C-H (аром.)
~2850	$\nu$ C-H (алифатич. ПС).
~1635, ~1490, ~1475	Пики относимые к ПС-ДВБ матрице
~1425	$\delta$ C-H (метилен.группа)
~635	$\nu$ C-Cl
~1025, ~1100, ~ 765, ~870, ~1510	Пики относимые к фенольным соединениям (галловая кислота, дубильная кислота)
~1080	$\nu_s$ PO <sub>2</sub> - (PHK) [233]



Из рисунка 5.7 следует, что наиболее подходящими для цветовой индикации объектами являются бесцветная оптически прозрачная мембрана АМХ (рисунок 5.8) и МА-41П (рисунок 5.9), исходный образец которой имеет кремовый цвет. В кислой среде ( $\text{pH}=1.68$ ) после трехчасового контакта с WSTS+Ant поверхность гомогенной мембраны приобретает розовый оттенок. По мере увеличения времени экспозиции образца цвет поверхности становится

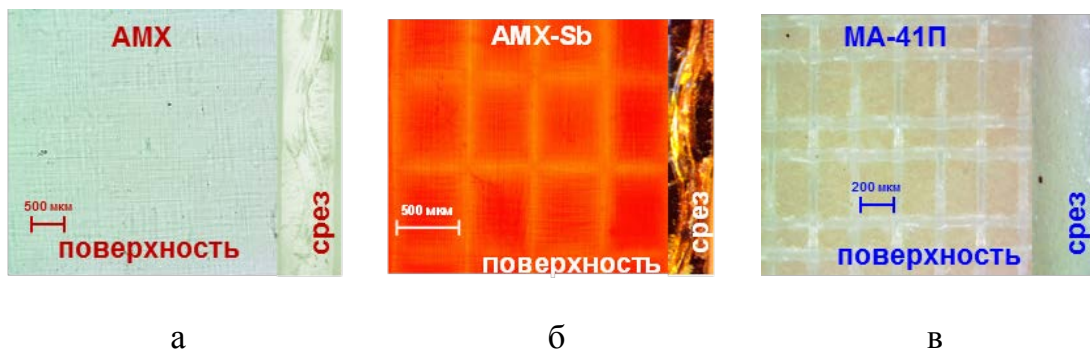


Рисунок 5.7– Оптические изображения поверхности и среза исходных мембран АМХ (а), АМХ-Sb (б) и МА-41П (в) в растворе NaCl ( $\text{pH}=6.0$ ), полученные с использованием оптического микроскопа Альтами БИО-2

все более коричневым. После 72 часов на поверхности появляются интенсивно окрашенные бурые пятна, морфология которых свидетельствует об образовании пространственных сетчатых структур. Рост  $\text{pH}$  среды увеличивает долю коричневого цвета в окраске поверхности АМХ. Более темные участки локализуются над армирующей сеткой, то есть на выпуклостях поверхности. При нейтральных значениях  $\text{pH}$  количество бурых пятен на поверхности АМХ сокращается, но они снова появляются при попадании образца в щелочную среду. Важно отметить, что окраска срезов АМХ отличается от окраски ее поверхности. Это различие наиболее заметно для образца, контактировавшего с раствором в течение 72 часов и затем выдержанного при  $\text{pH}=1.68$ . Его срез имеет ярко красный цвет. Эти цветовые различия позволяют заключить, что объем мембраны обогащен антоцианами, а ее поверхность содержит ассоциаты антоцианов с образующимися танинами. Известно [ 234 , 235 ], что изменение цветов обусловлено высокой чувствительностью хроменилиевого цикла антоцианов к  $\text{pH}$  (рисунок 3.6): в кислой среде антоцианы существуют в виде красных пирилиевых солей; при повышении  $\text{pH}$  сначала идет присоединение гидроксид-иона с образованием

бесцветного псевдооснования, а затем имеет место отщепление воды с образованием пурпурного фенолята хиноидной формы; который в дальнейшем присоединяя гидроксид-ион переходит в халкон-анион желтого цвета. Комплексы антоцианов с танинами в кислой среде имеют красно-коричневую окраску [6].

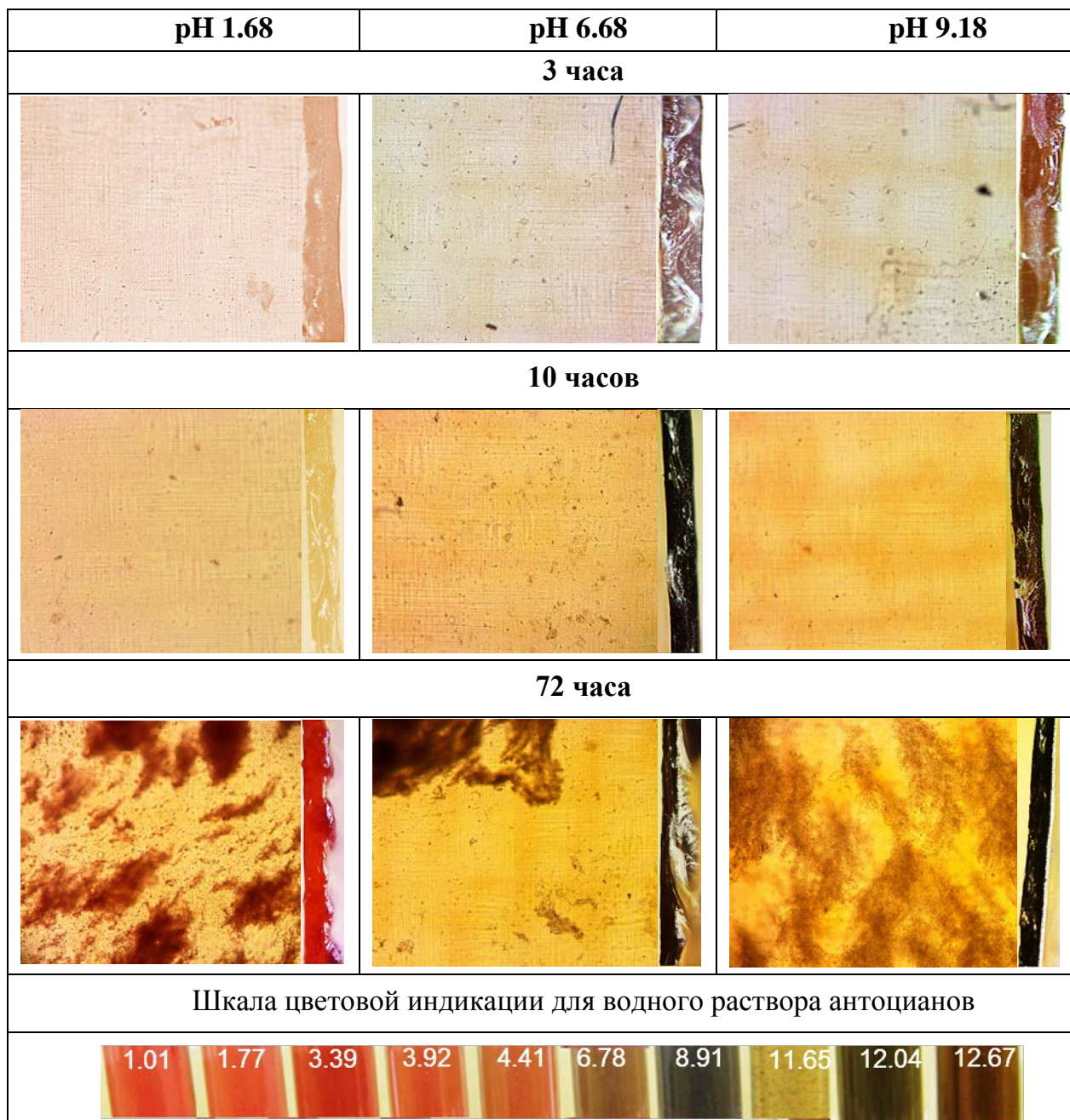


Рисунок 5.8 – Оптические изображения поверхности и среза мембраны AMX после 3, 10 и 72 часов контакта с WSTS+Ant, полученные при разных значениях pH



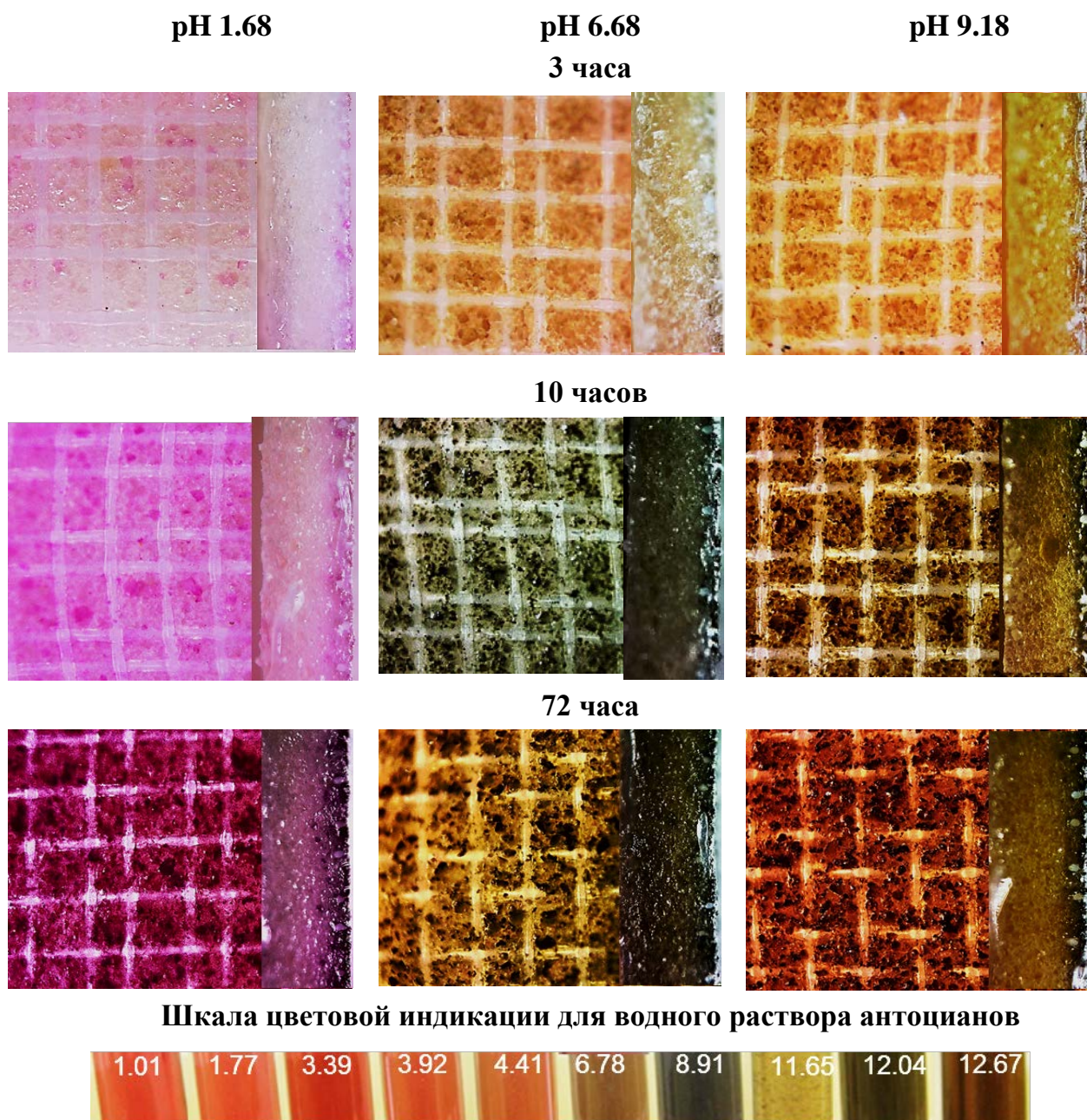
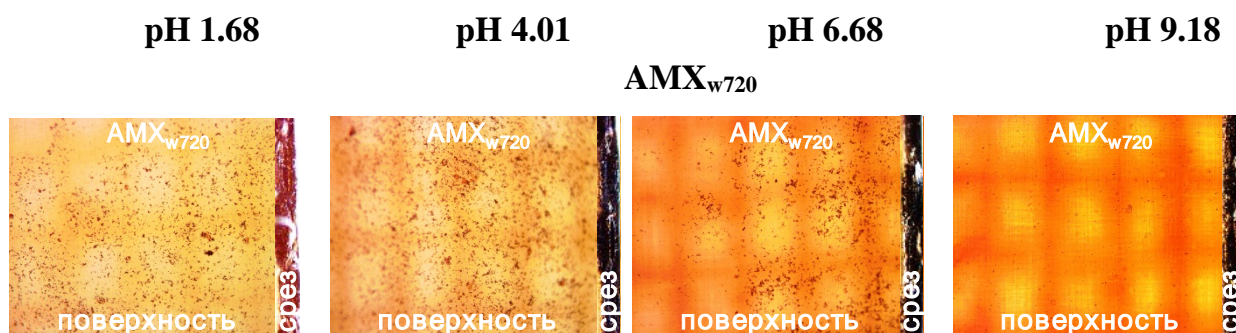


Рисунок 5.9 – Оптические изображения поверхности и среза мембраны МА-41П после трех, десяти и семидесяти двух часов контакта с WSTS+Ant, полученные при разных значениях pH.



а



Шкала цветовой индикации для водного раствора антоцианов



Рисунок 5.10 – Оптические изображения поверхности и среза мембраны AMX после 720(а), и 72 (б) часов контакта с вином, полученные при разных значениях pH.

С увеличением времени контакта с раствором окраска поверхности в карминно-красный цвет, характерный для положительно заряженного флавилюм катиона антоциана, становится все более интенсивной. На срезах МА-41П все более отчетливо различаются два слоя. Один, более бледный, сначала занимает практически все сечение мембраны. Другой, более яркий, граничит с отравляемой поверхностью. Его толщина растет с увеличением времени контакта мембраны с вином. Обращает на себя внимание и тот факт, что цвет этого слоя все больше отличается от цвета среза в объеме мембраны. Весьма примечательным является изменение цветов поверхности и срезов МА-41П с увеличением длительности ее контакта, которые наблюдаются при переносе исследуемых образцов в нейтральную и щелочную среду. Например, в случае pH=6.68 при t= 3 ч.

хроменилиевый цикл антоциана находится в форме бесцветного основания; при  $t=10$  ч. он трансформируется в сине-зеленый мезомер; при  $t=72$  часа – превращается в желтый халкон-анион. Известно, что конкретные значения рН, при которых осуществляются цветовые переходы, и оттенки цветов зависят от числа и природы заместителей [6]. Общая суммарная копигментация основана на двух эффектах [236]: (1) образовании  $\pi$ - $\pi$  комплексов, изменяющих спектральные свойства молекул в флавилиевом ионе так, что возрастают интенсивность абсорбции (гиперхромный эффект) и ее длина волны (батохромный сдвиг); и (2) стабилизации флавилиевого иона путем смещения равновесия  $\pi$ -комплексом таким образом, что усиливается красная окраска. Следовательно, интенсивность эффекта копигментации зависит от рН, поскольку при значениях  $\text{pH} < 4$  все молекулы антоциана существуют в флавилиевой форме, а при более высоких значениях  $4 < \text{pH} < 6$  они существуют в форме бесцветного карбинолового псевдооснования

Эффект копигментации проявляется наиболее ярко в том случае, когда антоцианы находятся в бесцветной форме. Имеются сведения о том, что образование  $\pi$ - $\pi$  комплексов индуцирует реакцию между антоцианами и танинами вина, приводящую к формированию ковалентной связи, производящей окрашенные танины [237].

Таким образом, наблюдаемое изменение цвета поверхности с увеличением времени ее контакта с вином и модельным раствором вина с добавлением антоцианов свидетельствует о трансформации структуры адсорбированных на поверхности веществ.

О наличии на поверхности АОМ антоцианов или их ассоциатов свидетельствуют и данные, представленные в таблице 5.2. Из этих данных следует, что контакт АМХ-Sb с вином приводит к уменьшению заряда ее поверхности. В кислой среде заряд контактировавшей с вином поверхности остается положительным, как и в случае исходной мембраны. В нейтральной среде поверхность приобретает отрицательный заряд. Наблюдаемые трансформации нетрудно объяснить, если принять во внимание, что фиксированные группы АОМ имеют положительный заряд. При рН, характерных для красного вина хроменилиевый цикл антоциана находится в форме положительно заряженного

Таблица 5.2. Характеристики поверхности мембраны AMX-Sb до и после ее контакта с красным вином<sup>2</sup>

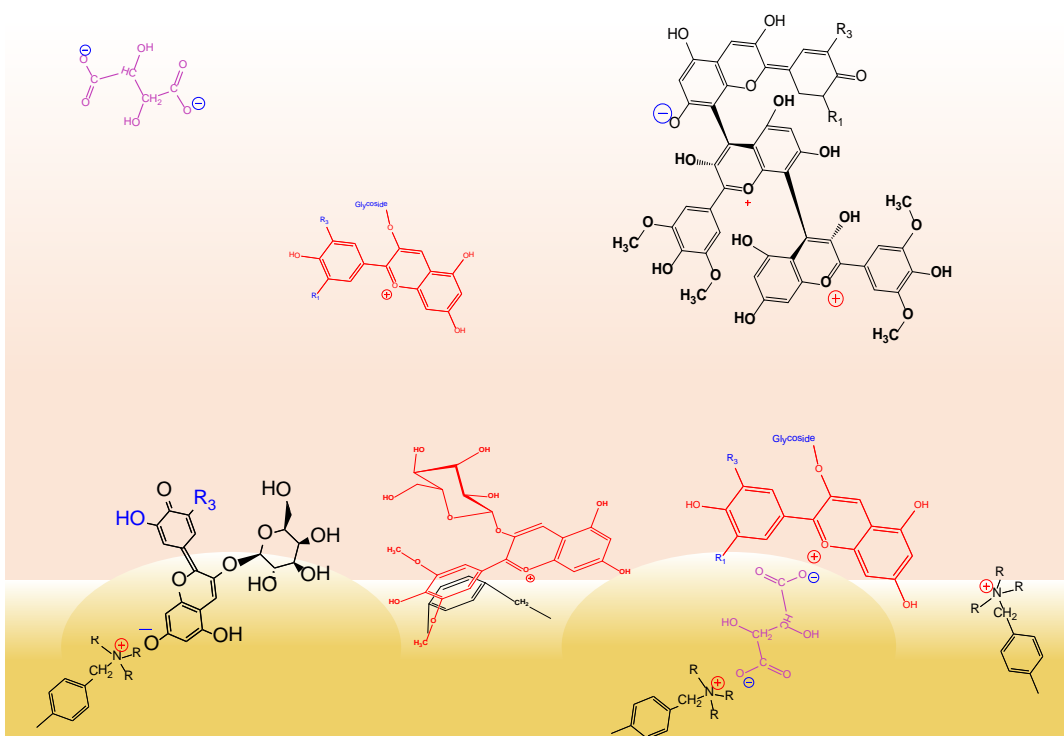
	AMX-Sb	AMX-Sb <sub>w</sub> , pH 3	AMX-Sb <sub>w</sub> , pH 6.5
Коэффициент потенциала течения, мВ/атм	15.1	4.5	-0.6
Потенциал течения, мВ	27.5	8.2	-1.0
Заряд поверхности, мКл/м <sup>2</sup>	9.5	2.7	-0.3

флавилиум катиона и не может взаимодействовать с находящимися на поверхности фиксированными группами мембраны из-за электростатического отталкивания. Более вероятным механизмом адсорбции представляются  $\pi$ - $\pi$  взаимодействия (стэкинг-эффект) [69] ароматических углеводородных радикалов антоцианов и танинов с аналогичными структурами дивинил-бензольной ионообменной матрицы АОМ (рисунок 5.10). Адсорбированные поверхностью АОМ вещества частично экранируют положительные фиксированные группы, снижая заряд поверхности. При pH=7-8 нейтральные гидроксильные группы боковых цепей антоцианов депротонируются и приобретают отрицательный заряд, что и является причиной наблюдаемой в эксперименте перезарядки поверхности. Следует заметить, что внутренний раствор мембраны имеет более высокие значения pH по сравнению с внешним раствором (см. главу 3). Это значит, что часть гидроксильных групп боковых цепей антоцианов в приповерхностном слое мембраны приобретает отрицательный заряд. Поэтому нельзя исключать и электростатические взаимодействия этих групп с положительно заряженными фиксированными группами мембраны (в первую очередь, вторичными и третичными аминами), которые так же могут привести к снижению заряда ее объема и поверхности.

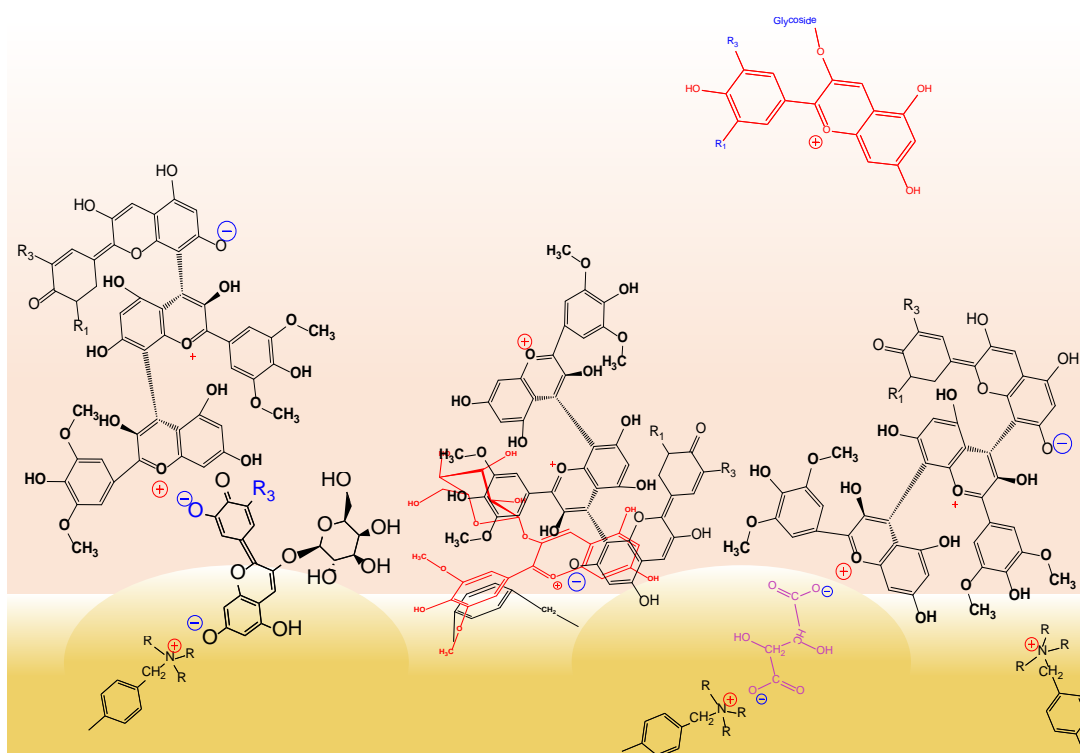
При длительном контакте АОМ с вином адсорбированные поверхностью мембраны антоцианы и их производные образуют ассоциаты с аналогичными веществами, находящимися в жидкой фазе. Судя по росту в окраске поверхности мембран коричневых тонов, в этих ассоциатах преобладают танины. Сами по себе антоцианы являются относительно небольшими молекулами и легко проникают в объем гомогенных и гетерогенных мембран. Вместе с тем, транспорт более

<sup>2</sup> Измерения потенциала течения мембран произведены Небавской К.А.





а (стадия I)



б (стадия II)

Рисунок 5.10 – Предполагаемые механизмы отравления поверхности АОМ антоцианами и их производными

крупных молекул (ассоциатов антоцианов с танинами и полисахаридами) внутри мембраны сопряжен со стерическими затруднениями. Поэтому при прочих равных

условиях этот слой является более тонким в случае гомогенных мембран (рисунки 5.8, 5.10) и хорошо визуализируется в случае гетерогенных мембран (рисунок 5.9), имеющих макропоры. На срезах гетерогенной мембраны МА-41П отчетливо видны два различающихся по цвету слоя. Один из них (в объеме мембраны) соответствует доминированию в порах мембраны антоцианов. Другой, граничащий с отравляемой вином поверхностью, обогащен соединениями антоцианов с танинами, полисахаридами и, возможно, белками.

Аналогичные соединения, по-видимому, преобладают и на поверхности мембран. В первую очередь они локализуются на впадинах поверхности гомогенных мембран и на поверхности зерен ионита гетерогенных мембран. С увеличением времени контакта АОМ с красным вином структура адсорбированных поверхностью мембран соединений становится все более разветвленной и обогащенной сильно гидратированными танинами. В результате отравленная компонентами вина поверхность становится гидрофильной. Заряд поверхности заметно снижается, но внутри образовавшейся сложной коллоидной системы имеется достаточно большое количество гидроксильных и карбоксильных групп, которые могут приобрести отрицательный заряд при контакте с нейтральной или щелочной средой.

### **5.3 Результаты электрохимической импедансной спектроскопии и вольтамперометрии**

На рисунке 5.11 представлены спектры электрохимического импеданса (СЭИ) образца исходной мембраны АМХ-Sb (рисунок 5.11а) и образца АМХ-Sb<sub>w10</sub> (рисунок 5.11б), обращенная в канал обессоливания (КО) сторона которого 10 часов контактировала с красным вином. Затем образец на 24 часа перенесли в 0.02 М раствор NaCl и осуществили электрохимические измерения в таком же растворе. Из представленных данных следует, что форма СЭИ образцов исходной и контактировавшей с вином мембран в значительной мере отличаются.

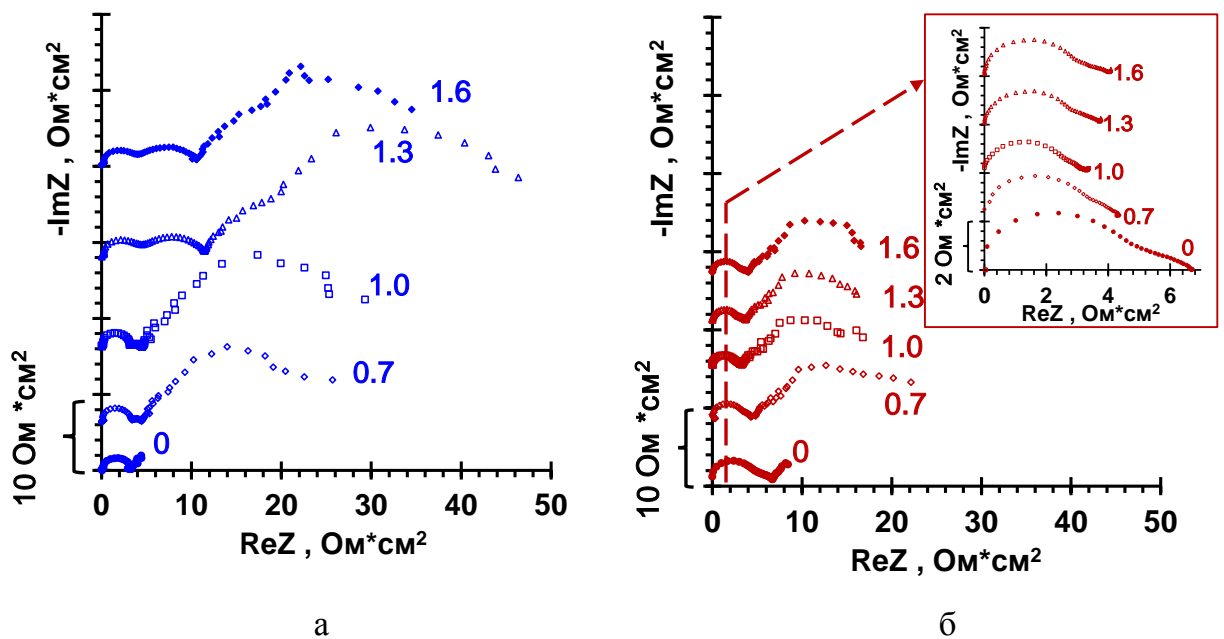


Рисунок 5.11 – Спектры электрохимического импеданса образцов AMX-Sb (а) и AMX-Sb<sub>w10</sub> (б), представленные в комплексной плоскости. Цифрами обозначены значения  $i/i_{lim}^{theor}$  для каждой кривой

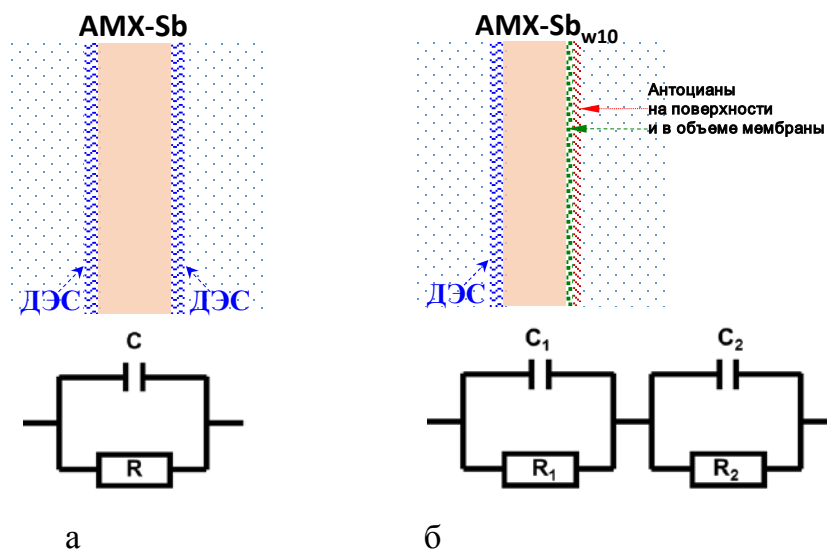


Рисунок 5.12 – Эквивалентные схемы для исходной (а) и контактировавшей с вином (б) мембран. Пояснения в тексте

Рассмотрим сначала высокочастотную область СЭИ. В случае мембраны AMX-Sb в исследованном диапазоне частот (10Гц-130кГц) СЭИ имеют форму полукруга (рисунок 5.11а, 5.13). Их можно интерпретировать, используя RC элемент (рисунок 5.12а), в котором сопротивление  $R$  определяется омическим сопротивлением мембраны и её межфазных границ, а эффективная ёмкость  $C$ , в

основном, контролируется ёмкостью двойного электрического слоя на межфазных границах. Отличие этой эквивалентной схемы от описанных во многих работах [6, 176, 177], заключается в том, что в нее не входит омическое сопротивление ДС и раствора, находящегося между ДС и измерительными электродами: эта составляющая исключена из СЭИ на стадии обработки экспериментальных данных.

Спектр мембраны  $AMX-Sb_{w10}$  в аналогичной области частот имеет специфическую форму (рисунки 5.11б, 5.13), указывающую на появление дополнительного слоя, который обладает собственным сопротивлением и эффективной ёмкостью. Схематичное изображение такой мембранной системы и ее эквивалентной схемы представлено на рисунке 5.12б. Эта схема состоит из двух последовательно расположенных  $RC$  элементов, первый из которых относится к мембране и межфазным границам (мембрана/раствор; мембрана/слой, обогащенный антоцианами и их производными (обозначен индексом 1), а второй (обозначен индексом 2) характеризует слой антоцианов и ассоциированных с ними веществ в приповерхностном слое и на поверхности  $AMX-Sb_{w10}$ . Пример аппроксимации экспериментальных данных этими эквивалентными схемами представлен на рисунке 5.13б. Найденные с использованием эквивалентных схем значения сопротивлений и эффективных ёмкостей суммированы на рисунке 5.14.

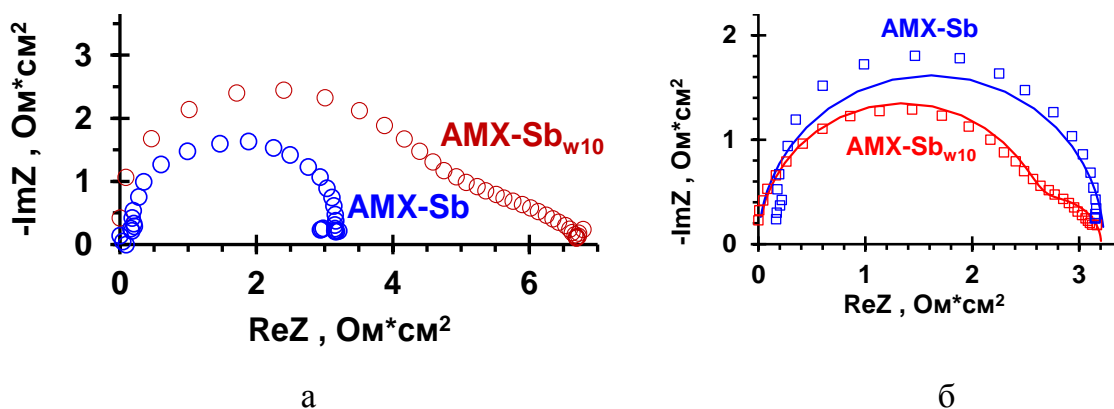


Рисунок 5.13 – Высокочастотные участки СЭИ мембран  $AMX-Sb$  и  $AMX-Sb_{w10}$ , полученные при  $i/i_{lim}^{theor}=0$  (а) и  $i/i_{lim}^{theor}=1.0$  (б): эксперимент (точки); аппроксимация с использованием эквивалентных схем (сплошная линия)



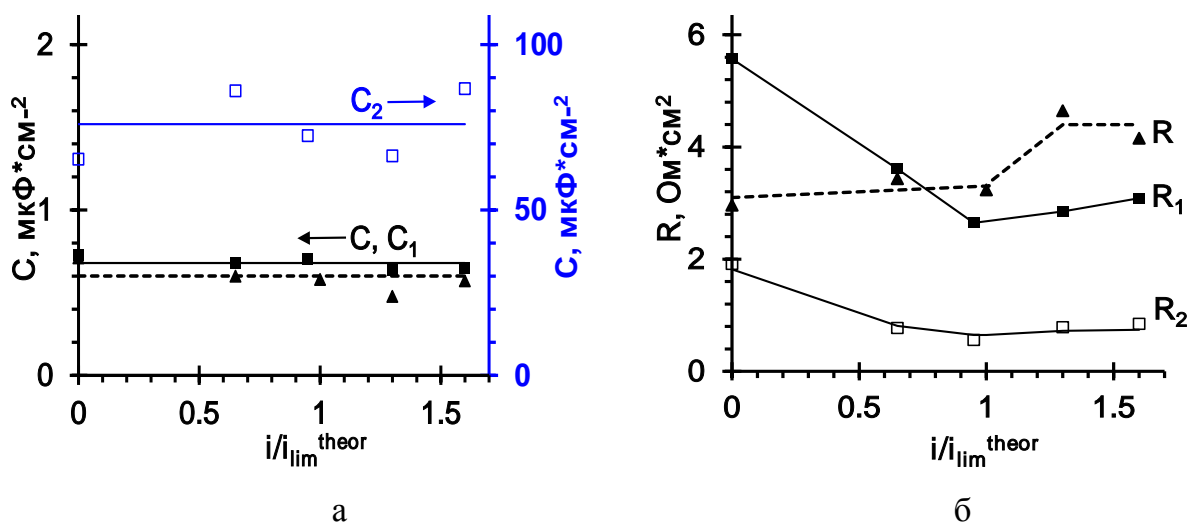


Рисунок 5.14 – Зависимость сопротивлений (а) и эффективных ёмкостей (б) исходной ( $R$ ,  $C$ ) и контактировавшей с вином мембраны  $\text{AMX-Sb}_{w10}$  ( $R_1, C_1$  и  $R_2, C_2$ ) от плотности тока, нормированной на предельный ток, рассчитанный по уравнению (2.13)

Из полученных данных (рисунок 5.14а) следует, что найденная с использованием эквивалентной схемы эффективная ёмкость,  $C = 0,47 \text{ мкФ см}^{-2}$ , характеризующая заряд двойных электрических слоев мембраны  $\text{AMX-Sb}$ , находится в хорошем согласии со значением, приведенным в работе [238] для близкой по характеристикам мембраны  $\text{AMX}$ . Величина этой ёмкости практически не меняется с ростом плотности тока. Вклад геометрической ёмкости ДС в исследованном диапазоне частот не проявляется [6]. Постоянство заряда поверхности  $C$  (рисунок 5.14а) свидетельствует о том, что условия проведения эксперимента не вызывают отрыва фиксированных групп от ионообменной матрицы, который иногда наблюдается в сверхпредельных токовых режимах [239].

Эффективная ёмкость поверхности мембраны  $\text{AMX-Sb}_{w10}$ ,  $C_2$ , на 2 порядка выше, чем ёмкость на границе объем  $\text{AMX-Sb}_{w10}$  /приповерхностный слой,  $C_1$ , и ёмкость,  $C$ , границы исходная мембрана  $\text{AMX-Sb}$ /раствор. Этот рост  $C_2$ , по-видимому, связан со значительным увеличением фактора шероховатости и реальной площади границы раздела  $\text{AMX-Sb}_{w10}$  /раствор вследствие появления на ней сильно гидратированных ассоциатов антоцианов и танинов.

В отсутствие постоянного электрического тока ( $i/i_{lim}^{theor} = 0$ ) значение поверхностного сопротивления  $R$  (мембрана  $\text{AMX-Sb}$ ) близко к значению

измеренным в отдельном эксперименте с использованием ячейки-пинцета [234] и равняется  $2,8 \text{ Ом см}^2$ . Эти данные хорошо согласуются с литературными данными [240]. Сопротивление исходной мембраны AMX-Sb остается неизменным в диапазоне токов  $0 < i/i_{\text{lim}}^{\text{theor}} < 1$  (рис. 5.14б). При  $i/i_{\text{lim}}^{\text{theor}} > 1$  на границе мембрана/раствор начинается генерация  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$  ионов. Известно, что перенос генерированных  $\text{OH}^-$  ионов через исследуемую мембрану может способствовать снижению ее сопротивления [241]. Однако, по нашим оценкам, частичный перевод в  $\text{OH}^-$  форму может уменьшить эти значения  $R$  на 5-10%. Мы наблюдаем обратный эффект. Вероятнее всего он связан с тем, что ионы гидроксила, которые переносятся через AMX-Sb частично депротонируют вторичные и третичные аминогруппы. Снижение обменной ёмкости ведет к увеличению значения  $R$  в сверхпредельных токовых режимах. Действительно, замедление роста омического сопротивления, найденного с использованием эквивалентной схемы (рисунок 5.13а), совпадает с появлением на СЭИ мембраны AMX-Sb импеданса Геришера (рисунок 5.11а), что подтверждает начало интенсивной генерации  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$  ионов на границе AMX-Sb/раствор. Ход зависимостей  $R_1$ ,  $R_2$  (мембрана AMX-Sb<sub>w10</sub>) от плотности постоянного тока (рисунок 5.14а) заметно отличается от наблюдаемого для мембраны AMX-Sb. Как и ожидалось, при  $i=0$  суммарное сопротивление мембраны AMX-Sb<sub>w10</sub> ( $R_1+R_2$ ) оказывается в несколько раз выше значения  $R$  для исходной мембраны AMX-Sb (рис. 14б). При  $i=0$   $R_1$  оказывается в 2 раза выше значения, найденного для исходной мембраны. В интервале  $0 < i/i_{\text{lim}}^{\text{theor}} \leq 1$  величина  $R_1$  быстро уменьшается. При  $i=i_{\text{lim}}^{\text{theor}}$  значение  $R_1$  приближается к полученному для исходной мембраны, но при дальнейшем увеличении плотности тока постепенно растет. Величина  $R_2$  при  $i=0$  оказывается сопоставимой с  $R$  для исходной мембраны, заметно (почти в 4 раза) уменьшается при наложении электрического тока, но после достижения предельного состояния остается практически неизменной. Снижение омического сопротивления  $R_2$ , скорее всего, обусловлено уменьшением толщины этого слоя с увеличением времени проработки мембраны под током. По-видимому, в наложенном электрическом поле антоцианы, которые содержат положительно заряженные флавилиум-катионы и удерживаются в образовавшемся слое только за счет водородных связей и Ван-дер-Ваальсовых сил, устремляются к отрицательно заряженному катоду. Определяющей для

уменьшения толщины слоя является не столько сила тока, сколько время пребывания мембраны в электрическом поле. С течением времени на поверхности мембраны остаются только те из компонентов вина, которые адсорбированы на межфазной границе. На присутствие антоцианов и их соединений в объеме мембраны АМХ-Sb<sub>w10</sub> указывают приобретение контактировавшими с вином срезами АОИ характерной окраски (см. раздел 5.2), а также более высокие значения  $R_l$  по сравнению с  $R$  при  $i=0$ . Эти более высокие значения сопротивления, по-видимому обусловлены снижением обменной ёмкости мембран. Как уже упоминалось в разделах 4.2.1 и 5.2 причиной такого снижения может стать депротонирование боковых гидроксильных групп антоцианов в нейтральной и щелочной среде внутреннего раствора АОМ и их взаимодействие с положительно заряженными фиксированными группами мембран. Аналогичные взаимодействия могут иметь место и с анионами многоосновных карбоновых кислот (например, винной кислоты).

Следует заметить, что, часть адсорбированных поверхностью и попавших в приповерхностный слой мембраны антоцианов и их производных остается там после достаточно длительной (более 20 часов) проработки АМХ-Sb<sub>w10</sub> под током. Об этом свидетельствуют ненулевые значения  $R_2$  (рисунок 5.14а) и высокие значения  $C_2$  при  $i/i_{lim}^{theor} = 1.6$  (рисунок 5.14б). Как уже обсуждалось в разделе 5.2, антоцианы и их производные экранируют большую часть фиксированных групп на поверхности мембраны. Полярные группы тех веществ, которые адсорбируются на поверхности мембран в первые несколько часов их контакта с вином, по-видимому, обладают низкой каталитической активностью по отношению к реакции диссоциации воды. Поэтому способность поверхности АМХ-Sb<sub>w10</sub> к генерации  $H^+$ ,  $OH^-$  ионов заметно ослабляется. Об этом свидетельствует практически полное отсутствие импеданса Геришера на СЭИ контактировавшей с вином мембраны (рисунок 5.11б) в то время как в случае мембраны АМХ-Sb (рисунок 5.11а) этот импеданс появляется при  $i \geq i_{lim}^{theor}$  и развивается с увеличением задаваемого тока в диапазоне частот (10 – 1000 Гц). Найденные по формуле (2.16) значения эффективной константы диссоциации воды  $\chi$  для исходной мембраны составляют от  $250 \text{ с}^{-1}$  ( $i/i_{lim}^{theor} = 1.0$ ) до  $700 \text{ с}^{-1}$  ( $i/i_{lim}^{theor} = 1.6$ ), в то время как для мембраны

AMX-Sb<sub>w10</sub> значения  $\chi \rightarrow 0$ . Числа переноса OH<sup>-</sup> ионов, измеренные примерно при тех же условиях равны соответственно 0.16 и 0.09 (рис. 5.15) соответственно.

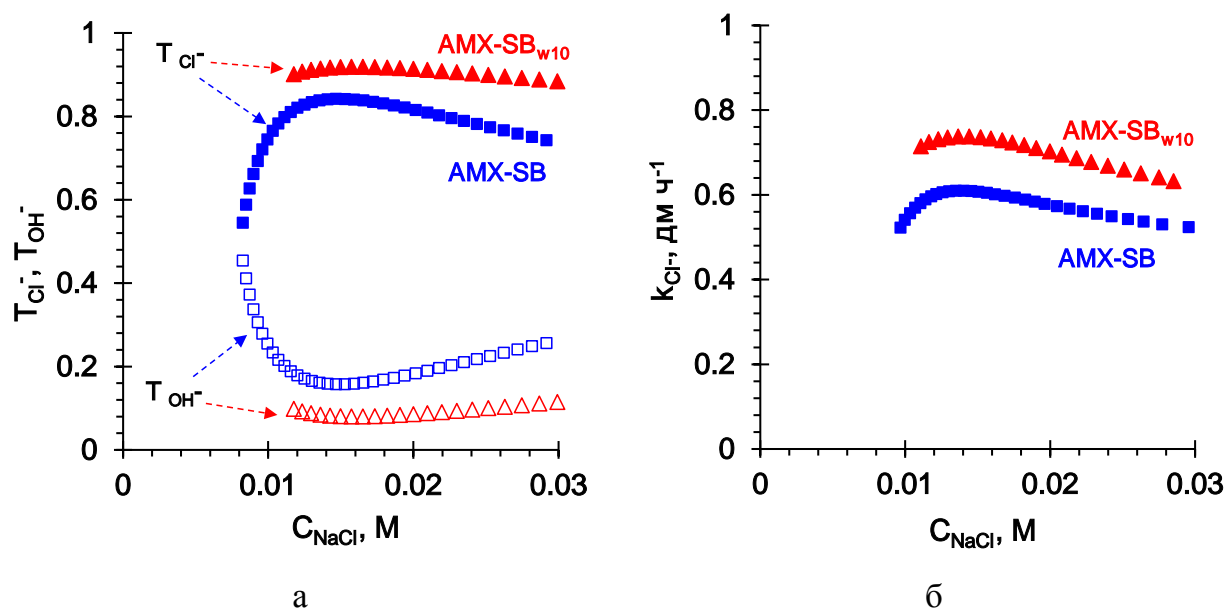


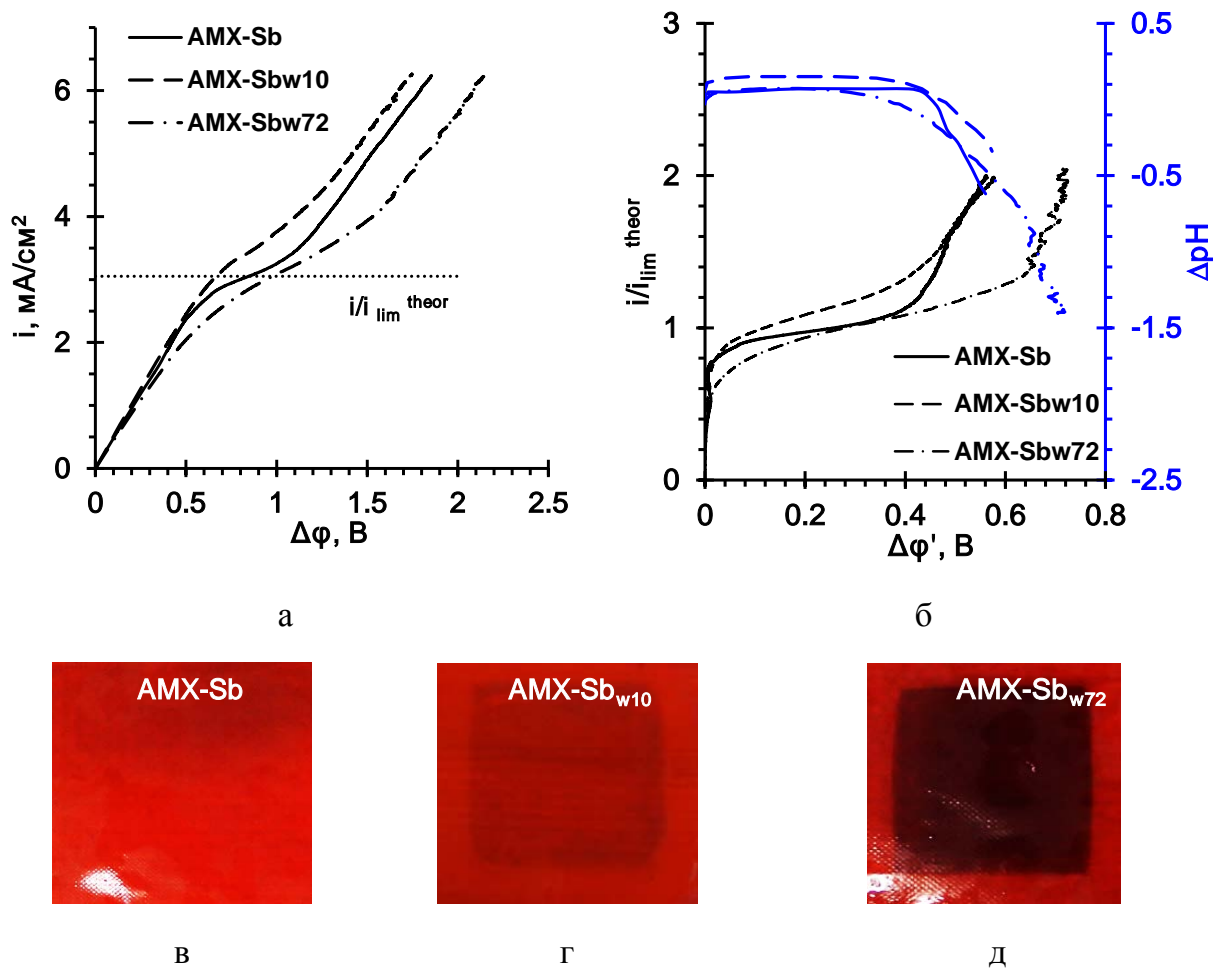
Рисунок 5.15 – Концентрационные зависимости чисел переноса противоионов (а) и коэффициента массопереноса иона Cl<sup>-</sup> (б) через исходную мембрану AMX-Sb и мембрану AMX-Sbw10, контактировавшую с вином в течение 10 часов. Данные получены при  $\Delta\phi'=0,6$  В ( $\Delta\phi=1,5$  В)

Снижение генерации H<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup> ионов сопровождается ростом электроконвекции. Индикатором ее развития является сокращение размеров и уплощение импеданса Варбурга в случае мембраны AMX-Sb<sub>w10</sub> (рисунок 5.11б), регистрируемого на частотах  $f < 10$  Гц, по сравнению с мембраной AMX-Sb (рисунок 5.11а). В ряде работ [118, 162] показано, что электроконвекция, как правило, усиливается при гидрофобизации поверхности. В рассматриваемом нами случае, напротив, этот эффект становится более заметным для образца, поверхность которого становится более гидрофильной. Причиной такого поведения может быть островной характер распределения антоцианов и их производных по поверхности проработанной под током мембраны AMX-Sb<sub>w10</sub>, которая усиливает неоднородность электрического поля у отравленной компонентами вина поверхности по сравнению с исходной [240].

На рисунке 5.16а приведены суммарные вольтамперные характеристики (ВАХ) гомогенной мембраны AMX-Sb, полученные в 0.02М растворе NaCl после

контакта образцов с вином в течение разных промежутков времени: 0, 10 и 72 часа. На ВАХ исходной мембраны можно выделить три четко различаемых участка. Область малых значений плотности тока (участок I) обычно называют «омической», поскольку этот участок можно приближенно аппроксимировать линейной зависимостью между током и измеряемым скачком потенциала [242]. Наклон этого участка определяется сопротивлением мембраны и прилегающих к ней слоев раствора. Вблизи предельного тока, когда приповерхностная концентрация соли у принимающей поверхности мембраны стремится к нулю, регистрируется участок наклонного «плато» (участок II). Он характеризует состояние мембранной системы, в котором имеют место диффузионные ограничения доставки электролита к границе мембрана/обедненный диффузионный слой. Наклон участка II и его длина обусловлены появлением новых носителей заряда, вследствие генерации  $H^+$ ,  $OH^-$  ионов на границе мембрана/раствор и/или благодаря возникновению в растворе у поверхности мембран электроконвективных вихрей. Пересечение касательных к линейному участку и участку наклонного «плато» дает значение экспериментального предельного тока. Участок III ВАХ (область «сверхпредельного» тока) характеризуется доминированием электроконвекции и (или) генерации  $H^+$ ,  $OH^-$  ионов над электродиффузионным механизмом доставки носителей заряда к межфазной границе.

На рисунке 5.166 приведены те же кривые, при построении которых задаваемые плотности тока нормированы на предельный ток, рассчитанный из уравнения Левека (2.13), а из скачка потенциала вычтена омическая составляющая, как это описано в разделе 2.3.11. Такая обработка позволяет исключить ошибки, связанные с возможным изменением расстояний между поверхностью мембран и кончиками капилляров Луггина при сборке-разборке мембранных пакетов, а также вывести из рассмотрения влияние на ВАХ роста омического сопротивления отравленных мембран. Найденные графической обработкой ВАХ значения экспериментальных предельных токов, а также скачки потенциала, соответствующие длине участка «плато», приведены в таблице 5.3.



канал обессоливания (КО) образован исследуемой АОМ и вспомогательной гетерогенной катионообменной мембраной МК-40 ;

время контакта образцов с вином в часах обозначено цифрой в подстрочном индексе

Рисунок 5.16 – Суммарные (а) и приведенные вольтамперные характеристики (б) мембраны AMX-Sb до и после контакта с красным вином, а также соответствующая им зависимость разности рН раствора NaCl на входе и выходе канала обессоливания от приведенного скачка потенциала (б) и фотографии поверхности исследуемых мембран AMX-Sb(в), AMX-Sb<sub>w10</sub>(г), AMX-Sb<sub>w72</sub>(д) после снятия электрохимических характеристик.

Таблица 5.3 – Рассчитанное по конвективно-диффузионной модели (уравнение 2.14) значение предельного тока и определенные из вольтамперных кривых электрохимические характеристики мембран

Мембрана	$i_{lim}^{theor}$	$i_{lim}^{exp}$	$\Delta\phi_{pl}', \text{ В}$	$l/R_{pl}, \text{ См см}^{-2}$	$\Delta pH$ ( $\Delta\phi'=0.5 \text{ В}$ )
AMX-Sb	3.1	3	0.42	1.67	-0.28
AMX-Sb <sub>w10</sub>	3.1	3.4	0.38	2.89	-0.14
AMX-Sb <sub>w72</sub>	3.1	3.15	0.74	1.94	-0.275

Анализ этих данных показывает, что кратковременный контакт мембраны с вином приводит к росту экспериментального предельного тока, уменьшению длины «плато» и росту проводимости обедненного диффузионного слоя в диапазоне скачков потенциала, соответствующем участку II по сравнению с исходной мембраной. В соответствии с известными литературными данными [172, 243, 244] рост предельного тока обусловлен возникновением электроконвекции по механизму электроосмоса I; увеличение наклона и сокращение длины «плато» связаны с более интенсивным, чем у исходной мембраны, развитием электроосмоса II и затем – неравновесной конвекции Рубинштейна – Зальцмана. Форма кривых  $\Delta pH - \Delta\phi'$  свидетельствует о том, что при скачках приведенного потенциала менее 0.4 В генерация  $H^+$ ,  $OH^-$  ионов на поверхности образцов AMX-Sb, AMX-Sb<sub>w10</sub> пренебрежимо мала по сравнению с катионообменной мембраной МК-40, которая образует с исследуемыми АОМ канал обессоливания. При более высоких скачках потенциала более интенсивная генерация  $H^+$ ,  $OH^-$  ионов имеет место у поверхности образца исходной мембраны. Об этом свидетельствует более сильное подкисление обессоленного раствора в КО с этой мембраной. Эти данные находятся в хорошем согласии с приведенными выше результатами импедансной спектроскопии и полученными значениями чисел переноса  $OH^-$  ионов. Длительный контакт мембран с вином (образец AMX-Sb<sub>w72</sub>) вызывает заметное снижение значений предельного тока, которое сопровождается увеличением длины участка «плато» и ростом проводимости отдающего диффузионного слоя по сравнению с двумя другими исследованными образцами

(рисунок 5.16, таблица 5.3). Причиной таких изменений является интенсивная генерация  $H^+$ ,  $OH^-$  ионов, которая начинается при скачках приведенного потенциала ( $\Delta\varphi' \approx 0.05$  В), то есть сразу после появления первых признаков диффузионных ограничений доставки соли к отдельным участкам поверхности (рисунок 5.16б). При более высоких скачках потенциала подкисление обессоленного раствора намного превосходит наблюдаемое для образцов AMX-Sb<sub>w10</sub> и AMX-Sb<sub>w72</sub>. Значение эффективной константы  $\chi$  (рис. 5.17) достигает  $3100 \text{ с}^{-1}$ , то есть в 8 раз превосходит значение, найденное для образца AMX-Sb<sub>w10</sub>.

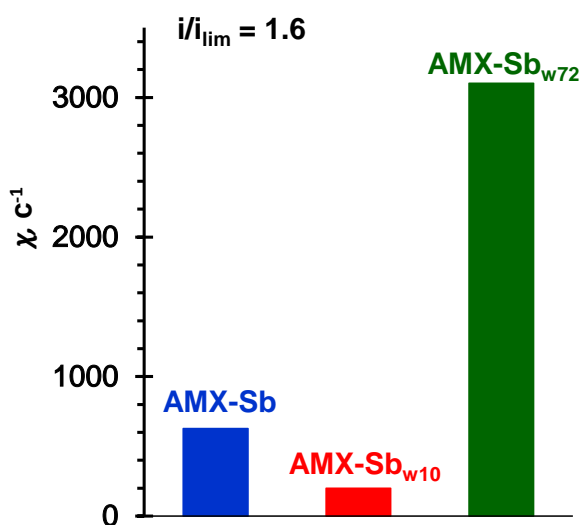
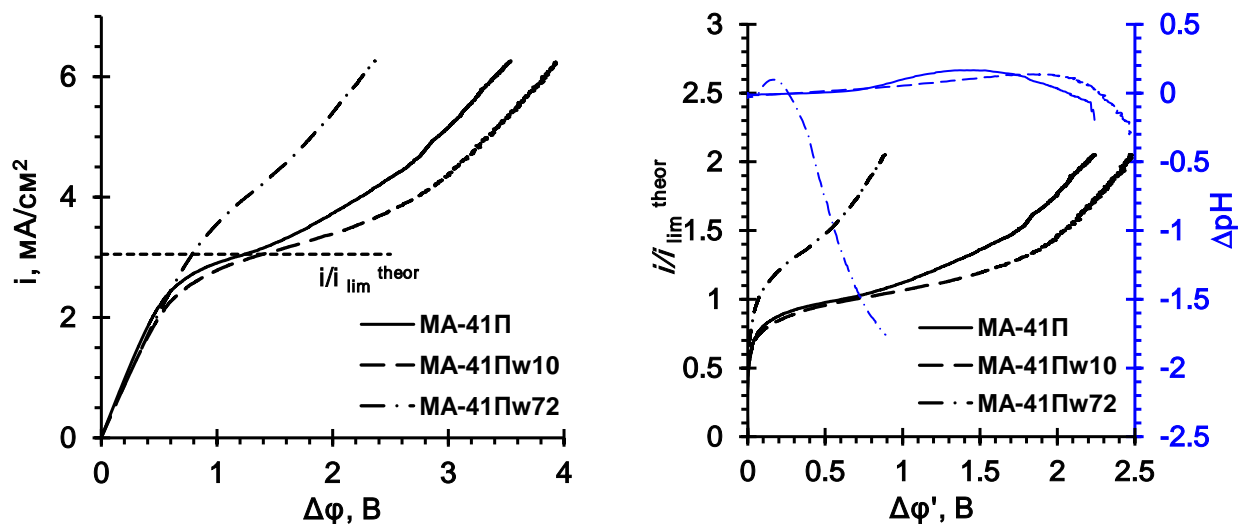


Рисунок 5.17 – Значения эффективной константы  $\chi$ , мембран AMX-Sb, AMX-Sb<sub>w10</sub> и AMX-Sb<sub>w72</sub>

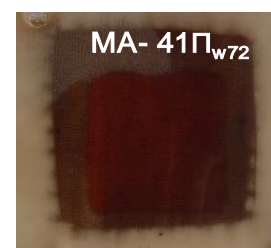
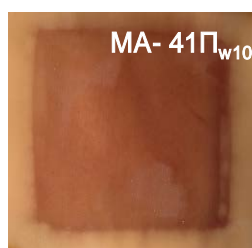
Снижение плотности пространственного заряда вследствие интенсивной генерации  $H^+$ ,  $OH^-$  ионов приводит к подавлению электроконвекции. Причиной наблюдаемых эффектов, скорее всего, является появление на поверхности образца AMX-Sb<sub>w72</sub> фосфорнокислотных групп (рисунок 5.6, таблица 5.1), которые отсутствовали в случае образцов AMX-Sb и AMX-Sb<sub>w10</sub>. Эти группы входят в состав РНК и мембран микроорганизмов, для которых некоторые из компонентов вина является хорошей питательной средой. Не исключена также сорбция поверхностью мембран аминокислот и протеинов, которые содержат карбоксильные группы и амины, обладающие высокой каталитической активностью к реакции диссоциации воды. Аналогичным образом изменяются электрохимические характеристики и других гомогенных мембран.





а

б



в

г

д

канал обессоливания (КО) образован исследуемой АОМ и вспомогательной гетерогенной катионообменной мембраной МК-40 ;  
 время контакта образцов с вином в часах обозначено цифрой в подстрочном индексе

Рисунок 5.18 – Суммарные (а) и приведенные вольтамперные характеристики (б) мембраны МА-41П до и после контакта с красным вином, а также соответствующая им зависимость разности рН раствора NaCl на входе и выходе канала обессоливания от приведенного скачка потенциала (б) и изображения поверхности исследуемых мембран МА-41П(в), МА-41П<sub>w10</sub>(г), МА-41П<sub>w72</sub>(д) после получения электрохимических характеристик. Канал обессоливания (КО) образован исследуемой АОМ и вспомогательной гетерогенной катионообменной мембраной МК-40. Время контакта образцов с вином в часах обозначено цифрой в подстрочном индексе.

Таблица 5.4 – Рассчитанное по конвективно-диффузионной модели (ур 2.14) значение предельного тока и определенные из вольтамперных кривых электрохимические характеристики мембран

Мембрана	$i_{lim}^{theor}$	$i_{lim}^{exp}$	$\Delta\phi_{pl}', V$	$l/R_{pl}, mCm\ cm^{-2}$	$\Delta pH$ ( $\Delta\phi'=0.5 V$ )
МА-41П	3.05	3.0	1.53	0.72	0.006
МА-41П <sub>w10</sub>	3.05	3.1	1.85	0.62	0.015
МА-41П <sub>w72</sub>	3.05	4.1	0.67	2.46	-0.700

В случае гетерогенной мембраны МА-41П (рисунок 5.18) кратковременный контакт с вином не приводит к заметным изменениям ее электрохимических характеристик. Предельные токи образцов МА-41П и МА-41П<sub>w10</sub> примерно одинаковы (рисунок 5.18, таблица 5.4). Небольшое подщелачивание раствора, которое свидетельствует о снижении генерации  $H^+$ ,  $OH^-$  ионов на границе мембрана/раствор, и удлинение плато образца МА-41П<sub>w10</sub> по сравнению с МА-41П находится в пределах погрешности измерений. Длительный контакт с вином (образец МА-41П<sub>w72</sub>) с одной стороны ведет к заметному подкислению раствора (что свидетельствует об усилении генерации  $H^+$ ,  $OH^-$  ионов), с другой стороны вызывает рост предельного тока и сокращение длины плато. Из полученных данных следует, что также, как и в случае гомогенных мембран, кратковременный контакт гетерогенной мембраны с вином приводит к ослаблению генерации  $H^+$ ,  $OH^-$  ионов. Однако доля проводящей поверхности мембраны МА-41П в 4 раза меньше, чем у гомогенных мембран. Поэтому этот эффект проявляется не столь заметно. С увеличением времени контакта с вином осаждающийся слой «гомогенизирует» поверхность мембраны, осаждаясь как во впадинах так и на выступах мембран. В результате доля проводящей поверхности и ее шероховатость растут, что приводит к усилению электроконвекции, которая ведет к увеличению предельного тока. С другой стороны биологическое обрастание вызывает интенсивную генерацию  $H^+$ ,  $OH^-$  ионов, и эти два эффекта, по-видимому, конкурируют между собой.

## Выводы к главе 5

Таким образом, непродолжительный (до 10 часов) контакт анионообменной монополярной мембраны AMX-Sb с вином ведет к формированию двух слоев антоцианов и их производных. Один слой находится внутри мембраны и граничит со вторым слоем, адсорбированным на ее поверхности. Доннановское исключение продуктов протолиза компонентов вина приводит к повышению pH внутреннего раствора мембраны AMX-Sb<sub>w</sub> по сравнению с внешним раствором. В результате большой чувствительности антоцианов к pH среды слой на поверхности мембраны AMX-Sb<sub>w</sub> имеет положительный заряд, в то время как внутри мембраны он может менять знак заряда на противоположный. Взаимодействие этих слоев друг с другом и с фиксированными группами мембраны влечет за собой заметный рост омического сопротивления контактировавшей с вином мембраны. Это сопротивление уменьшается в результате длительной проработки AMX-Sb<sub>w</sub> под током. Причиной является частичное разрушение обоих слоев антоцианов. Оставшиеся внутри мембраны и на ее поверхности антоцианы и их производные обеспечивают заметное ослабление генерации H<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup> ионов, которое сопровождается развитием электроконвекции в сверхпредельных токовых режимах. Электроконвекция развивается, не смотря на заметную гидрофилизацию поверхности AMX-Sb<sub>w</sub> по сравнению с AMX-Sb. Причиной наблюдаемого эффекта, по-видимому, является островной характер распределения антоциан - содержащих веществ по волнистой поверхности исследованной мембраны. Длительный контакт мембран с вином приводит к их биообрастанию. Имеющиеся в нативных структурах фосфорокислотные, карбоксильные и аминогруппы способствуют усилению генерации H<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup> ионов и ослаблению электроконвекции в сверхпредельных токовых режимах по сравнению с исходными мембранами. Аналогично протекают механизмы загрязнения гетерогенных мембран, однако разница в морфологии поверхности гомогенных и гетерогенных мембран приводит к некоторым различиям их электрохимических характеристик.

## Выводы

1. Получены теоретические и экспериментальные доказательства увеличения на 5 и более единиц рН внутреннего раствора АОМ за счет эффекта доннановского исключения из него протонов – продуктов протонирования-депротонирования амфолитов. Показано, что результатом этого сдвига является рост вклада в перенос заряда двух-зарядных анионов в гелевой фазе мембраны, которые образуются в результате депротонирования однозарядных форм амфолитов. Этот вклад увеличивается с разбавлением внешнего раствора и уменьшением разницы в значениях констант реакций протонирования-депротонирования амфолита по первой и второй ступени:  $(pK_2 - pK_1)/2$ . Увеличение рН внутреннего раствора может приводить к изменению в нем знака заряда антоцианов по сравнению с внешним раствором.

2. Длительный контакт АОМ с сильно гидратированными амфолитами приводит к увеличению эффективных диаметров пор, следствием которого является рост объемной доли гелевой фазы и линейных размеров мембран по сравнению с растворами NaCl. По-видимому, высокая способность амфолитов к структурированию воды приводит к увеличению осмотического давления в порах АОМ, следствием чего является растяжение эластичной ионообменной матрицы. Влияние этого эффекта увеличивается с ростом чисел гидратации противоионов, уменьшением степени сшивки ионообменной матрицы и увеличением продолжительности контакта ионообменного материала с амфолитом, содержащим раствором.

3. Увеличение эффективного радиуса пор способствует проникновению в них крупных молекул танинов и, по-видимому, протеинов. Ассоциация этих молекул с производными антоцианов и частичное депротонирование карбоксильных и гидроксильных групп вследствие сдвига рН внутреннего раствора в щелочную область ведет к формированию сетчатых структур, способных образовывать водородные связи с вторичными и третичными фиксированными группами на стенках пор. Именно эти структуры в первую очередь являются причиной заметного снижения удельной электропроводности (в 20 - 30 раз) и диффузионной

проницаемости АОМ в многокомпонентных амфолит содержащих модельных растворах и вине.

4. Непродолжительный (до 10 часов) контакт АОМ с модельными растворами и вином сопровождается экранированием части фиксированных групп на их поверхности ассоциатами антоцианов и танинов. Результатом такого экранирования является снижение генерации  $H^+$ ,  $OH^-$  ионов на границе АОМ/раствор и некоторое усиление электроконвекции в интенсивных токовых режимах. Биообрастание, которое наблюдается при более длительном нахождении АОМ в амфолит содержащих жидких средах, приводит к появлению фосфорокислотных групп, которые усиливают диссоциацию воды на поверхности мембран.

5. Обработка находившихся в контакте с вином образцов растворами NaCl приводит к частичному разрушению сетчатых пространственных структур в порах АОМ. Результатом такого разрушения является заметное улучшение их транспортных характеристик. Удельная электропроводность регенерированных АОМ снижается всего на 20-30%; а числа переноса противоионов на 4 – 10 % по сравнению с исходными мембранами. Проработка АОМ в электрическом поле ускоряет процесс регенерации.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

---

- 1 Feuillat, M. Influence de la microfiltration tangentielle des vins sur leur composition physicochimique et leurs caractères sensoriels / M. Feuillat, D. Peyron, J. L. Berger //Bull. OIV. – 1987. – V. 60. – P. 227-244.
- 2 Peri, C. Crossflow membrane filtration of wines: comparison of performance of ultrafiltration, microfiltration, and intermediate cut-off membranes / C. Peri, M. Riva, P. Decio // Am. J. Enol. Vitic. – 1988. – V. 39, №. 2. – P. 162-168.
- 3 Gautier, B. Une nouvelle approche révolutionnaire et performante de la filtration tangentielle des vins / B. Gautier // Revue des oenologues et des techniques vitivinicoles et oenologiques: magazine trimestriel d'information professionnelle. – 2003. – V. 30, №. 109. – P. 27-30.
- 4 Vernhet, A. Innovations dans la microfiltration des vins: membranes et procédés / A. Vernhet, A. Grangeon // Revue des oenologues et des techniques vitivinicoles et oenologiques: magazine trimestriel d'information professionnelle. – 2004. – V. 31, №. 113. – P. 37-40.
- 5 Thoukis, G. Chemistry of wine stabilization: a review //Advances in chemistry series. – . in: A. Dinsmoor Webb (Ed.), Chemistry of Wine Making, American Chemical Society, Washington, 1974.
- 6 Ribéreau - Gayon, P. Handbook of Enology: The Chemistry of Wine, Stabilization and Treatments, 2nd ed./ P. Ribéreau - Gayon, Y. Glories, A. Maujean, D. Dubourdiou // Volume 2: Dunod, Paris. – 2006.
- 7 El Rayess, Y. Membrane Technologies in Wine Industry: An Overview / Y. El Rayess, M. Mietton-Peuchot // Crit. Rev. Food Sci. Nutr. – 2016. – V. 56, №. 12. – P. 2005-2020. DOI: 10.1080/10408398.2013.809566
- 8 Poirier, D. Clarification et stabilisation des vins par ultrafiltration tangentielle sur membranes minérales / D. Poirier, M. Bennasar, B. Tarodo de La Fuente, J. Gillot, D. Garcera //Le Lait. – 1984. – V. 64, №. 638-639. – P. 141-142.
- 9 Tamime, A. Y. Membrane Processing: Dairy and Beverage Applications / A. Y. Tamime . – John Wiley & Sons. – 2012.
- 10 Anderson, K. Global wine markets, 1961 to 2009: a statistical compendium/ K. Anderson, S. Nelgen //University of Adelaide Press, 2011. – 468 p.

- 
- 11 De Pinho, M. N. Membrane Processes in Must and Wine Industries / M. N. De Pinho // Membrane Technology: Membranes for Food Applications. – 2010. – V. 3. – P. 105-118.
- 12 Peuchot, M. M. New Applications for Membrane Technologies in Enology / M. M. Peuchot // Membrane Technology: Membranes for Food Applications. – 2010. – V. 3. – P. 119-127.
- 13 Rektor, A. Application of membrane filtration methods for must processing and preservation / A. Rektor, G. Vatai // Desalination. – 2004. – V. 162. – P. 271-277.
- 14 Mietton-Peuchot, M. Grape must concentration by using reverse osmosis. Comparison with chaptalization / M. Mietton-Peuchot, V. Milisic, P. Noilet // Desalination. – 2002. – V. 148, №. 1. – P. 125-129.
- 15 Bellona, C. Factors affecting the rejection of organic solutes during NF/RO treatment—a literature review / C. Bellona, J. E. Drewes, P. Xu, G. Amy // Water Res. – 2004. – V. 38, №. 12. – P. 2795-2809.
- 16 Versari, A. Concentration of grape must by nanofiltration membranes / A. Versari, R. Ferrarini, G. P. Parpinello, S. Galassi // Food Bioprod. Process. – 2003. – V. 81, №. 3. – P. 275-278.
- 17 Santos, F. R. Concentration and rectification of grape must by nanofiltration / F. R. Santos, I. Catarino, V. Geraldés, M. - N. de Pinho. // Am. J. Enol. Vitic. – 2008. – V. 59, №. 4. – P. 446-450.
- 18 Kiss, I. Must concentrate using membrane technology / I. Kiss, G. Vatai, E. Bekassy-Molnar // Desalination. – 2004. – V. 162. – P. 295-300.
- 19 Cottureau, P. Chauffage de la vendange et arômes fruités / P. Cottureau, J. M. Desseigne // Entretien viti vinicoles Rhône Méditerranée. Narbonne: ITV France. – 2007. – P. 20-22.
- 20 Пат. 113489 США, PCT/PT2004/000014. Integrated nanofiltration process to reduce the alcohol content of alcohol beverages / F. M. S. Goncalves, M. N. N. C. de Pinho. (Vinhos, S.A.); заявитель и патентообладатель Instituto Superior Técnico, Quinta De Pancas (Vinhos, S.A.). – № PCT/PT2004/000014; заявл. 18.06.2004; опубл. 29.12.2004.
- 21 García-Martín, N. Sugar reduction in musts with nanofiltration membranes to obtain low alcohol-content wines / N. García-Martín, S. Perez-Magarino, M. Ortega-Heras, C. González-Huerta, M. Mihnea, M. L. González-Sanjosé, L. Palacio, P. Prádanos, A. Hernández. // Sep. Purif. Technol. – 2010. – V. 76, №. 2. – P. 158-170.

- 
- 22 Serrano, M. Etude de différentes membranes de microfiltration tangentielle. Comparaison avec la filtration sur précouche de diatomées / M. Serrano, B. Pontens, P. Ribéreau-Gayon // *OENO One*. – 1992. – V. 26, №. 2. – P. 97-116.
- 23 Jackson, R. S. Wine science: principles and applications / R. S. Jackson. – 4 ed. – London: Academic Press, 2014. – 751 p.
- 24 Романов, А. М. Применение электродиализа в технологии производства безалкогольных и спиртосодержащих напитков на виноградной основе / А.М. Романов, В.И. Зеленцов // *Электронная обработка материалов*. – 2007. – №. 4. – С. 57-65
- 25 Audinos, R. Application of electrodialysis to the elimination of certain grape juice and wine components / R. Audinos, J. P. Roson, C. Jouret // *Connaissance de la Vigne et du Vin*. – 1979. – V. 13. – P. 229-239.
- 26 Paronetto, L. Some tests on tartrate stabilization of musts and wines by electrodialysis / L. Paronetto, L. Paronetto, A. Braido // *Vignevini*. – 1977. – V. 4. – P. 9-15.
- 27 Wucherpennig, K. Stabilization of grape juice and wine against tartar by means of electrodialysis / K. Wucherpennig, R. Krueger // *Proceedings of the International Symposium on Separation Processes "Membr. Ion-Exch. Freeze-Cone. Food Ind."*. – A.P.R.I.A., Paris. – 1975
- 28 Escudier, J. L. Stabilisation tartrique des vins par membranes: resultats et developments technologiques / J. L. Escudier, M. Moutounet, B. Saint-Pierre, J. L. Batlle, // *In Proceedings of 11 eme Colloque Viticole et Oenologique Montpellier, France*. – 1997.
- 29 Moutounet, M. In *Les Acquisitions Récentes dans les Traitements Physiques du Vin* (ed. B. Donèche) / M. Moutounet, J.-L. Escudier, B. Saint-Pierre / Paris: Tec. et Doc., Lavoisier, 1994.
- 30 Mourgues, J. Utilisation des résines échangeuses d'ions / J. Mourgues // *Rev des Oenologues*. – 1993. – V. 19. – P. 51-54.
- 31 Bach, H.-P. Tartar stabilization with electrodialysis in comparison to the contact process. / H.-P. Bach, G. Scholten, G. Friedrich // *Die Wein-Wissenschaft*. – 1999. – V. 54. – P. 143-156.
- 32 Riponi, C. Electrodialysis. 2. Tartrate stabilization of wines by electrodialysis / C. Riponi, F. Nauleau, A. Amati, G. Arfelli, M. Castellari // *Rev. Fr. Oenol.* – 1992. – V. 137. – P. 59-63.



- 
- 33 Lutin, F. Alternative au tartrage des vins, l'acidification par électrodialyse bipolaire: une technique soustractive très précise / F. Lutin, B. Boissier, D. Bonneaud, Y. Le Gratiet, M. Moutounet, J-L. Escudier, D. Bouissou, //8. International Symposium of Enology. 2007-06-25/2007-06-27, Bordeaux, FRA. – 2007. – P. 20-21
- 34 He, F. Anthocyanins and their variation in red wines I. Monomeric anthocyanins and their color expression / F. He, N.-N. Liang, L. Mu, Q.-H. Pan, J. Wang, M. J. Reeves, C.-Q. Duan // *Molecules*. – 2012. – V. 17. – P. 1571-1601.
- 35 Золотов, Ю.А. Основы аналитической химии. В 2х книгах. Книга 1. Общие вопросы. Методы разделения: Учебник для вузов. / Ю.А.Золотов, Е.Н.Дорохова, В.И.Фадеева и др. под ред. Ю.А. Золотова – 3-е изд., перераб. И доп. – М.: Высш.шк. – 2004. – 361 с; ил.
- 36 Flanzy, C. OEnologie: fondements scientifiques et technologiques / C. Flanzy Paris: Lavoisier TEC&DOC, 1998. – 1310 p.
- 37 Timberlake, C. F. The Flavonoids / C. F. Timberlake, P. Bridle. – L.: Chapman and Hall. – 1975. – P. 214-266.
- 38 Andersen, O. M. Flavonoids: chemistry, biochemistry and applications / O. M. Andersen, K. R. Markham. – CRC Press, 2005.
- 39 Würdig, G. *Chemie des Weines*, / G. Würdig, R. Woller. – Stuttgart: Eugen Ulmer GmbH, 1989. – 926 p.
- 40 Salas, E. Reactions of anthocyanins and tannins in model solutions / E. Salas, H. Fulcrand, E. Meudec, V. Cheynier // *J. Agric. Food. Chem.* – 2003. – V. 51, №. 27. – P. 7951-7961.
- 41 El Rayess, Y. Cross-flow microfiltration applied to oenology: a review / Y. El Rayess, C. Albasi, P. Bacchin, P. Taillandier, J. Raynal, M. Mietton-Peuchot, A. Devatine // *J. Membr. Sci.* – 2011. – V. 382, №. 1. – P. 1-19.
- 42 Vidal, S. The polysaccharides of red wine: total fractionation and characterization / S. Vidal, P. Williams, T. Doco, M. Moutounet, P. Pellerin // *Carbohydr. Polym.* – 2003. – V. 54, №. 4. – P. 439-447.
- 43 Pellerin, P. Characterization of five type II arabinogalactan-protein fractions from red wine of increasing uronic acid content / P. Pellerin, S. Vidal, P. Williams, J. M. Brillouet, // *Carbohydr. Res.* – 1995. – V. 277, №. 1. – P. 135-143.

- 
- 44 Vidal, S. Polysaccharides from grape berry cell walls. Part I: tissue distribution and structural characterization of the pectic polysaccharides / S. Vidal, P. Williams, M. A. O'Neill, P. Pellerin // *Carbohydr. Polym.* – 2001. – V. 45, №. 4. – P. 315-323.
- 45 Feuillat, M. Yeast macromolecules: origin, composition, and enological interest / M. Feuillat // *Am. J. Enol. Vitic.* – 2003. – V. 54, №. 3. – P. 211-213.
- 46 Marchal, R. Use of enological additives for colloid and tartrate salt stabilization in white wines and for improvement of sparkling wine foaming properties / R. Marchal, P. Jeandet // *Wine chemistry and biochemistry.* – New York: Springer, 2009. – 127-158 p.
- 47 Vernhet, A. Charge properties of some grape and wine polysaccharide and polyphenolic fractions / A. Vernhet, P. Pellerin; C. Prieur, J. Osmianski, M. Moutounet // *Am. J. Enol. Vitic.* – 1996. – V. 47, №. 1. – P. 25-30.
- 48 Doublier, J. L. Protein-polysaccharide interactions / J. L. Doublier, C. Garnier, D. Renard, C. Sanchez // *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* – 2000. – V. 5, №. 3. – P. 202-214.
- 49 Ferreira, R. B. The wine proteins / R. B. Ferreira, M. A. Picarra-Pereira, S. Monteiro, V. B. Loureiro, A. yjR. Teixeira // *Trends Food Sci. Technol.* – 2001. – V. 12, №. 7. – P. 230-239.
- 50 Dawes, H. Protein instability of wines: Influence of protein isoelectric point / H. Dawes, S. Boyes, J. Keene, D. Heatherbell // *Am. J. Enol. Vitic.* – 1994. – V. 45, №. 3. – P. 319-326.
- 51 Terrier, N. Ectopic expression of VvMybPA2 promotes proanthocyanidin biosynthesis in grapevine and suggests additional targets in the pathway / N. Terrier, L. Torregrosa, A. Ageorges, S. Vialet, C. Verries, V. Cheynier, C. Romieu, // *J. Plant Physiol.* – 2009. – V. 149, №. 2. – P. 1028-1041.
- 52 Madaeni, S. S. Chemical cleaning of reverse osmosis membranes / S. S. Madaeni, T. Mohamamdi, M. K. Moghadam // *Desalination.* – 2001. – V. 134. – №. 1. – P. 77-82.
- 53 Bleha, M. Characteristic of the critical state of membranes in ED-desalination of milk whey / M. Bleha, G. Tishchenko, V. Sumberova, V. Kudela // *Desalination.* – 1992. – V. 86, №. 2. – P. 173-186.
- 54, Bukhovets, A. Fouling of anion-exchange membranes in electrodialysis of aromatic amino acid solution / A. Bukhovets, T. Eliseeva, Y. Oren // *J. Membr. Sci.* – 2010. – V. 364, №. 1. – P. 339-343.

- 
- 55 Mulyati, S. Improvement of the antifouling potential of an anion exchange membrane by surface modification with a polyelectrolyte for an electro dialysis process / S. Mulyati, R. Takagi, A. Fujii, Y. Ohmukai, T. Maruyama, H. Matsuyama // *J. Membr. Sci.* – 2012. – V. 417. – P. 137-143.
- 56 Cifuentes-Araya, N. How pulse modes affect proton-barriers and anion-exchange membrane mineral fouling during consecutive electro dialysis treatments / N. Cifuentes-Araya, G. Pourcelly, L. Bazinet // *J. Colloid Interface Sci.* – 2013. – V. 392. – P. 396-406.
- 57 Ghalloussi, R. Ageing of ion-exchange membranes in electro dialysis: A structural and physicochemical investigation / R. Ghalloussi, W. Garcia-Vasquez, L. Chaabane, L. Dammak, C. Larchet, S. V. Deabate, E. Nevakshenova, V. Nikonenko, D. Grande // *J. Membr. Sci.* – 2013. – V. 436. – P. 68-78.
- 58 Mikhaylin, S. Fouling on ion-exchange membranes: Classification, characterization and strategies of prevention and control / S. Mikhaylin, L. Bazinet // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2016. – V. 229. – P. 34-56. [Doi.org/10.1016/j.cis.2015.12.006](https://doi.org/10.1016/j.cis.2015.12.006)
- 59 Spettmann, D. Simultaneous visualisation of biofouling, organic and inorganic particle fouling on separation membranes / D. Spettmann, S. Eppmann, H. C. Flemming, J. Wingender // *Water Sci. Technol.* – 2007. – V. 55, №. 8-9. – P. 207-210.
- 60 Judd, S. *The MBR Book: Principles and Applications of Membrane Bioreactors for water and Wastewater Treatment* / S. Judd. – Elsevier, 2011. – 536 p.
- 61 Korngold, E. Fouling of anion selective membranes in electro dialysis / E. Korngold, F. De Körösy, R. Rahav, M. F. Taboch // *Desalination.* – 1970. – V. 8, №. 2. – P. 195-220.
- 62 Lindstrand, V. Fouling of electro dialysis membranes by organic substances / V. Lindstrand, G. Sundström, A. S. Jönsson // *Desalination.* – 2000. – V. 128, №. 1. – P. 91-102.
- 63 Park, J. S. Determination of an optimum frequency of square wave power for fouling mitigation in desalting electro dialysis in the presence of humate / J. S. Park, H. J. Lee, S. H. Moon // *Sep. Purif. Technol.* – 2003. – V. 30, №. 2. – P. 101-112.
- 64 Väisänen, P. *Characterization of clean and fouled polymeric membrane materials*, Dissertation, Lappeenranta University of Technology, Lappeenranta, Finland, 2004.
- 65 Vernhet, A. Fouling of organic microfiltration membranes by wine constituents: importance, relative impact of wine polysaccharides and polyphenols and incidence of

- 
- membrane properties / A. Vernhet, M. Moutounet // *J. Membr. Sci.* – 2002. – V. 201, №. 1. – P. 103-122.
- 66 Brunelle, M. T. Colloidal fouling of reverse osmosis membranes / M. T. Brunelle // *Desalination.* – 1980. – V. 32. – P. 127-135.
- 67 Vrijenhoek, E. M. Influence of membrane surface properties on initial rate of colloidal fouling of reverse osmosis and nanofiltration membranes / E. M. Vrijenhoek, S. Hong, M. Elimelech // *J. Membr. Sci.* – 2001. – V. 188, №. 1. – P. 115-128.
- 68 Aimar, P. Slow colloidal aggregation and membrane fouling / P. Aimar, P. Bacchin // *J. Membr. Sci.* – 2010. – V. 360, №. 1. – P. 70-76.
- 69 Ulbricht, M. Fouling in microfiltration of wine: The influence of the membrane polymer on adsorption of polyphenols and polysaccharides / M. Ulbricht, W. Ansorge, I. Danielzik, M. König, O. Schuster // *Sep. Purif. Technol.* – 2009. – V. 68, №. 3. – P. 335-342.
- 70 Boissier, B. Particles deposition during the cross-flow microfiltration of red wines—incidence of the hydrodynamic conditions and of the yeast to fines ratio / B. Boissier, F. Lutin, M. Moutounet, A. Vernhet // *Chem. Eng. Process.* – 2008. – V. 47, №. 3. – P. 276-286.
- 71 Czekaj, P. Membrane fouling during microfiltration of fermented beverages / P. Czekaj, F. López, C. Güell // *J. Membr. Sci.* – 2000. – V. 166, №. 2. – P. 199-212.
- 72 Blanpain, P. Investigation of fouling mechanisms governing permeate flux in the crossflow microfiltration of beer / P. Blanpain, M. Lalande // *Filtr. Sep.* – 1997. – V. 34, №. 10. – P. 1065-1069.
- 73 Dos Santos, P. J. C. Colmatage en microfiltration tangentielle: mise en évidence d'interactions entre les polysaccharides et les polyphénols d'un vin et des membranes polymériques : thesis. – Ph. D. Thesis. University of Montpellier II. Ecole Nationale Supérieure Agronomique de Montpellier, 1995.
- 74 Vernhet, A. Wettigg properties of microfiltration membrane: determination by means of the capillary rise technique and incidence on the adsorption of wine polysaccharide and tannins / A. Vernhet, M. N. Bellon-Fontaine, J. M. Brillouet, E. Roesink, M. Moutounet // *J. Membr. Sci.* – 1997. – V. 128, №. 2. – P. 163-174.
- 75 Zator, M. Microfiltration of protein/dextran/polyphenol solutions: characterization of fouling and chemical cleaning efficiency using confocal microscopy / M. Zator, M. Ferrando, F. López, C. Güell, // *J. Membr. Sci.* – 2009. – V. 344, №. 1. – P. 82-91.

- 
- 76 Susanto, H. Fouling behavior of aqueous solutions of polyphenolic compounds during ultrafiltration / H. Susanto, Y. Feng, M. Ulbricht // *J. Food Eng.* – 2009. – V. 91, №. 2. – P. 333-340.
- 77 de Freitas, V. Study of carbohydrate influence on protein–tannin aggregation by nephelometry / V. de Freitas, E. Carvalho, N. Mateus // *Food Chem.* – 2003. – V. 81, №. 4. – P. 503-509.
- 78 Vernhet, A. Contribution to the understanding of fouling build-up during microfiltration of wines / A. Vernhet, D. Cartalade, M. Moutounet // *J. Membr. Sci.* – 2003. – V. 211, №. 2. – P. 357-370.
- 79 Mateus, N. Influence of the tannin structure on the disruption effect of carbohydrates on protein–tannin aggregates / N. Mateus, E. Carvalho, C. Luis, V. Freitas // *Anal. Chim. Acta.* – 2004. – V. 513, №. 1. – P. 135-140.
- 80 Cosgrove, T. *Colloid science: principles, methods and applications* / T. Cosgrove. – John Wiley & Sons, 2010. – 398 p.
- 81 Зеттлер, Х. У. Влияние свойств поверхности и распределение потока на загрязнение поверхностей теплообмена / Х. У. Зеттлер. – пер с англ. – СПб.: Страта, 2014. – 452 с.
- 82 Meireles, M. Albumin denaturation during ultrafiltration: effects of operating conditions and consequences on membrane fouling / M. Meireles, P. Aimar, V. Sanchez // *Biotechnol. Bioeng.* – 1991. – V. 38, №. 5. – P. 528-534.
- 83 Tracey, E. M. Protein fouling of track-etched polycarbonate microfiltration membranes / E. M. Tracey, R. H. Davis // *J. Colloid Interface Sci.* – 1994. – V. 167, №. 1. – P. 104-116.
- 84 Koehler, J. A. Intermolecular forces between a protein and a hydrophilic modified polysulfone film with relevance to filtration / J. A. Koehler, M. Ulbricht, G. Belfort // *Langmuir.* – 2000. – V. 16, №. 26. – P. 10419-10427.
- 85 Carvalho, E. Flow nephelometric analysis of protein–tannin interactions / E. Carvalho, N. Mateus, V. de Freitas // *Anal. Chim. Acta.* – 2004. – V. 513, №. 1. – P. 97-101.
- 86 Vernhet, A. Relative impact of major wine polysaccharides on the performances of an organic microfiltration membrane / A. Vernhet, P. Pellerin, M. P. Belleville, J. Planque, M. Moutounet // *Am. J. Enol. Vitic.* – 1999. – V. 50, №. 1. – P. 51-56.

- 
- 87 Susanto, H. Dextran fouling of polyethersulfone ultrafiltration membranes—causes, extent and consequences / H. Susanto, S. Franzka, M. Ulbricht // *J. Membr. Sci.* – 2007. – V. 296, №. 1. – P. 147-155.
- 88 Shirazi, S. Inorganic fouling of pressure-driven membrane processes—a critical review / S. Shirazi, C.-J. Lin, D. Chen // *Desalination.* – 2010. – V. 250, №. 1. – P. 236-248.
- 89 Lappin-Scott, H. M. Bacterial biofilms and surface fouling / H. M. Lappin-Scott, J. W. Costerton // *Biofouling.* – 1989. – V. 1, №. 4. – P. 323-342.
- 90 D. Chen, L. K. Ultrasonic control of ceramic membrane fouling caused by natural organic matter and silica particles / D. Chen, L. K. Weavers, H. W. Walker, J. J. Lenhart // *J. Membr. Sci.* – 2006. – V. 276, №. 1. – P. 135-144.
- 91 Wingender, J. Biofilms in drinking water and their role as reservoir for pathogens / J. Wingender, H. C. Flemming // *Int. J. Hyg. Environ. Health.* – 2011. – V. 214, №. 6. – P. 417-423.
- 92 Scott; K. *Handbook of Industrial Membranes* / K. Scott. – Oxford (UK): Elsevier Advanced Technology, 1995
- 93 Baker, J. S. Biofouling in membrane systems—a review / J. S. Baker, L. Y. Dudley // *Desalination.* – 1998. – V. 118, №. 1. – P. 81-89.
- 94 Ivnitsky, H. Biofouling formation and modeling in nanofiltration membranes applied to wastewater treatment / H. Ivnitsky, D. Minz, L. Kautsky, A. Preis, A. Ostfeld, R. Semiat, C. G Dosoretz // *J. Membr. Sci.* – 2010. – V. 360, №. 1. – P. 165-173.
- 95 Majamaa, K. Three steps to control biofouling in reverse osmosis systems / K. Majamaa, J. E. Johnson, U. Bertheas // *Desalin. Water Treat.* – 2012. – V. 42, №. 1-3. – P. 107-116.
- 96 Güell, C. Microfiltration of protein mixtures and the effects of yeast on membrane fouling / C. Güell, P. Czekaj, R. H. Davis // *J. Membr. Sci.* – 1999. – V. 155, №. 1. – P. 113-122.
- 97 Pasmore, M. Effects of ultrafiltration membrane surface properties on *Pseudomonas aeruginosa* biofilm initiation for the purpose of reducing biofouling / M. Pasmore, P. Todd, S. Smith, D. Baker, J. Silverstein, D. Coons, C. N. Bowman // *J. Membr. Sci.* – 2001. – V. 194, №. 1. – P. 15-32.
- 98 Wilf, I. New membrane research and development achievements / I. Wilf // *Int. Desalin. Water Reuse Q.* – 2001. – V. 10. – P. 1.

- 
- 99 Первов, А.Г. Влияние биологического загрязнения на работу обратноосмотических и ультрафильтрационных мембранных элементов / А.Г. Первов, А.П. Андрианов, Э.А. Телитченко // Критические технологии. Мембраны. – 2004. – №. 1. – С. 3-18.
- 100 Bhattacharjee, S. A model of membrane fouling by salt precipitation from multicomponent ionic mixtures in crossflow nanofiltration / S. Bhattacharjee, G. M. Johnston // Environ. Eng. Sci. – 2002. – V. 19, №. 6. – P. 399-412.
- 101 Asraf-Snir, M. Gypsum scaling on anion exchange membranes during Donnan exchange / M. Asraf-Snir, J. Gilron, Y. Oren // J. Membr. Sci.. – 2014. – V. 455. – P. 384-391.
- 102 Shirazi, S. Comparison of fouling mechanism by  $\text{CaSO}_4$  and  $\text{CaHPO}_4$  on nanofiltration membranes / S. H. Shirazi, C. J. Lin, S. Doshi, S. Agarwal, P. Rao // Sep. Sci. Technol. – 2006. – V. 41, №. 13. – P. 2861-2882.
- 103 Atamanenko, I. Study of the scaling process on membranes / I. Atamanenko, A. Kryvoruchko, L. Yurlova // Desalination – 2004 – V. 167. - P. 327-334.
- 104 Rabie , H. R. A method for assessing membrane fouling in pilot-and full-scale systems / H. R. Rabie, P. Côté, N. Adams // Desalination. – 2001. – V. 141, №. 3. – P. 237-243.
- 105 Franken, A. C.M. Prevention and control of membrane fouling: Practical implications and examining recent innovations / A. C. M. Franken //Membraan Applicatie Centrum Twente bv by assignment from DSTI report. – 2009.
- 106 She, Q. Membrane fouling in osmotically driven membrane processes: a review / Q. She, R. Wang, A. G. Fane, C. Y. Tang, // J. Membr. Sci. – 2016. – V. 499. – P. 201-233.
- 107 Ayala-Bribiesca, E. Nature identification and morphology characterization of anion-exchange membrane fouling during conventional electrodialysis / E. Ayala-Bribiesca, G. Pourcelly, L. Bazinet // J. Colloid Interface Sci. – 2007. – V. 308, №. 1. – P. 182-190.
- 108 Chen, T. Influence of  $\text{Mg}^{2+}$  on  $\text{CaCO}_3$  formation—bulk precipitation and surface deposition / T. Chen, A. Neville, M. Yuan // Chem. Eng. Sci. – 2006. – V. 61, №. 16. – P. 5318-5327.
- 109 Cifuentes-Araya, N. Water splitting proton-barriers for mineral membrane fouling control and their optimization by accurate pulsed modes of electrodialysis / N. Cifuentes-Araya, G. Pourcelly, L. Bazinet // J. Membr. Sci. – 2013. – V. 447. – P. 433-441.

- 
- 110 Cifuentes-Araya, N. Mechanisms of mineral membrane fouling growth modulated by pulsed modes of current during electro dialysis: Evidences of water splitting implications in the appearance of the amorphous phases of magnesium hydroxide and calcium carbonate / N. Cifuentes-Araya, C. Astudillo-Castro, L. Bazinet // *J. Colloid Interface Sci.* – 2014. – V. 426. – P. 221-234.
- 111 Firdaous, L. F. Transfer of monovalent and divalent cations in salt solutions by electro dialysis / L. Firdaous, J. P. Malériat, J. P. Schlumpf, F. Quéméneur // *Sep. Sci. Technol.* – 2007. – V. 42, №. 5. – P. 931-948.
- 112 Casademont, C. Effect of magnesium/calcium ratios in solutions treated by electro dialysis: Morphological characterization and identification of anion-exchange membrane fouling / C. Casademont, G. Pourcelly, L. Bazinet // *J. Colloid Interface Sci.* – 2008. – V. 322, №. 1. – P. 215-223.
- 113 Casademont, C. Impact of electro dialytic parameters on cation migration kinetics and fouling nature of ion-exchange membranes during treatment of solutions with different magnesium/calcium ratios / C. Casademont, M.A. Farias, G. Pourcelly, L. Bazinet // *J. Membr. Sci.* – 2008. – V. 325, №. 2. – P. 570-579.
- 114 Hoek, E. M. V. Effect of membrane surface roughness on colloid-membrane DLVO interactions / E. M. V. Hoek, S. Bhattacharjee, M. Elimelech // *Langmuir.* – 2003. – V. 19, №. 11. – P. 4836-4847.
- 115 Бобрешова, О.В. Образование осадков на поверхности мембраны МА-40 в процессе электро диализа растворов, содержащих ионы  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  / О. В. Бобрешова, Т. Е. Лапшина, А. Я. Шаталов // *Журн. прикл. хим.* – 1980 – V. 53, №3 – P. 665-667.
- 116 Turek, M. High efficiency electro dialysis reversal of concentrated calcium sulfate and calcium carbonate solutions / M. Turek, P. Dydo, J. Was // *Desalination* – 2007 – V. 205 - P. 62-66.
- 117 Volodina, E. Ion transfer across ion-exchange membranes with homogeneous and heterogeneous surfaces / E. Volodina, N. Pismenskaya, V. Nikonenko, C. Larchet, G. Pourcelly // *J. Colloid Interface Sci.* – 2005. – V. 285, №. 1. – P. 247-258.
- 118 Mikhaylin, S. How physico-chemical and surface properties of cation-exchange membrane affect membrane scaling and electroconvective vortices: Influence on performance of electro dialysis with pulsed electric field / S. Mikhaylin, V. Nikonenko, N.



- 
- Pismenskaya, G. Pourcelly, S. Choi, H. J. Kwon, J. Han, L. Bazinet // *Desalination*. – 2016. – V. 393. – P. 102-114.
- 119 Audinos, R. Fouling of ion-selective membranes during electro dialysis of grape must / R. Audinos // *J. Membr. Sci.* – 1989. – V. 41. – P. 115-126.
- 120 Banasiak, L. J. Sorption of steroidal hormones by electro dialysis membranes / L. J. Banasiak, A. I. Schäfer // *J. Membr. Sci.* – 2010. – V. 365, №. 1. – P. 198-205.
- 121 Banasiak, L. J. Sorption of pesticide endosulfan by electro dialysis membranes / L. J. Banasiak, B. Van der Bruggen, A. I. Schäfer // *Chem. Eng. J.* – 2011. – V. 166, №. 1. – P. 233-239.
- 122 Guo, H. Analysis of anion exchange membrane fouling mechanism caused by anion polyacrylamide in electro dialysis / H. Guo, L. Xiao, S. Yu, H. Yang, J. Hu, G. Liu, Y. Tang // *Desalination*. – 2014. – V. 346. – P. 46-53.
- 123 Tadros, T. *Encyclopedia of Colloid and Interface Science* / T. Tadros. – Springer, 2013. – 1449 p.
- 124 Schäfer, A. I. Fouling effects on rejection in the membrane filtration of natural waters / A. I. Schäfer, A. G. Fane, T. D. Waite // *Desalination*. – 2000. – V. 131, №. 1. – P. 215-224.
- 125 Langevin, M. E. Ion-exchange membrane fouling by peptides: a phenomenon governed by electrostatic interactions / M. E. Langevin, L. Bazinet // *J. Membr. Sci.* – 2011. – V. 369, №. 1. – P. 359-366.
- 126 Van der Bruggen, B. Influence of molecular size, polarity and charge on the retention of organic molecules by nanofiltration / B. Van der Bruggen, J. Schaep, D. Wilms, C. Vandecasteele // *J. Membr. Sci.* – 1999. – V. 156, №. 1. – P. 29-41.
- 127 Suwal, S. Characterization of protein, peptide and amino acid fouling on ion-exchange and filtration membranes: Review of current and recently developed methods / S. Suwal, A. Doyen, L. Bazinet // *J. Membr. Sci.* – 2015. – V. 496. – P. 267-283.
- 128 Mondor, M. Fouling characterization of electro dialysis membranes used for the recovery and concentration of ammonia from swine manure / M. Mondor, D. Ippersiel, F. Lamarche, L. Masse // *Bioresour. Technol.* – 2009. – V. 100, №. 2. – P. 566-571.
- 129 Higa, M. Electro dialytic properties of aromatic and aliphatic type hydrocarbon-based anion-exchange membranes with various anion-exchange groups / M. Higa, N. Tanaka, M. Nagase, K. Yutani, T. Kameyama, K. Takamura, Y. Kakihana // *Polymer*. – 2014. – V. 55, №. 16. – P. 3951-3960.

- 
- 130 Tanaka, N. Organic fouling behavior of commercially available hydrocarbon-based anion-exchange membranes by various organic-fouling substances / N. Tanaka, M. Nagase, M. Higa // *Desalination*. – 2012. – V. 296. – P. 81-86.
- 131 Ping, Q. Long-term investigation of fouling of cation and anion exchange membranes in microbial desalination cells / Q. Ping, B. Cohen, C. Dosoretz, Z. He // *Desalination*. – 2013. – V. 325. – P. 48-55.
- 132 Chae, K. J. Mass transport through a proton exchange membrane (nafion) in microbial fuel cells / K. J. Chae, M. Choi, F. F. Ajayi, W. Park, I. S. Chang, I. S. Kim // *Energy Fuels*. – 2007. – V. 22, №. 1. – P. 169-176.
- 133 Xu, J. Fouling of proton exchange membrane (PEM) deteriorates the performance of microbial fuel cell / J. Xu, G. P. Sheng, H. W. Luo, W. W. Li, L. F. Wang, H. Q. Yu // *Water Res.* – 2012. – V. 46, №. 6. – P. 1817-1824.
- 134 Wang, Z. Membrane cleaning in membrane bioreactors: a review / Z. Wang, J. Ma, C. Y. Tang, K. Kimura, Q. Wang, X. Han // *J. Membr. Sci.* – 2014. – V. 468. – P. 276-307.
- 135 Drews, A. Membrane fouling in membrane bioreactors—characterisation, contradictions, cause and cures / A. Drews // *J. Membr. Sci.* – 2010. – V. 363, №. 1. – P. 1-28.
- 136 Choi, M.J. Effects of biofouling on ion transport through cation exchange membranes and microbial fuel cell performance / M. J. Choi, K. J. Chae, F. F. Ajayi, K. Y. Kim, H. W. Yu, C. W. Kim, I. S. Kim // *Bioresour. Technol.* – 2011. – V. 102, №. 1. – P. 298-303.
- 137 Kim, Y. Microbial desalination cells for energy production and desalination / Y. Kim, B. E. Logan // *Desalination*. – 2013. – V. 308. – P. 122-130.
- 138 <http://www.chemimpex.net/>
- 139 Иониты. Каталог /Т.К. Бруцкус, Е.В. Замбровская, И.В. Самбровский, А.Б. Пашков/ Отделение НИИТ, ХИМ : Черкассы. 1975. – 36 с.
- 140 Mizutani, Y. Studies of ion exchange membranes. XVI. The preparation of ion exchange membranes by the “paste method” / Y. Mizutani, R. Yamane, H. Ihara, H. Motomura // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1963. – V. 36, №. 4. – P. 361-366.
- 141 Choi, J.-H. Structural change of ion-exchange membrane surfaces under high electric field and its effect on membrane properties / J.-H. Choi, S.-H. Moon // *J. Colloid Interface Sci.* – 2003. – Vol. 265. – P. 93-100.

- 
- 142 Продукция соковая. Методы определения антоцианинов: МГС ГОСТ ИСО 32709-2014 Введ. 2016-01-01. М.: Стандартиформ, 2002. 2-6 с.
- 143 ГОСТ 17553-72. Мембраны ионообменные. Методы подготовки к испытанию. М.: Издательство стандартов, 1972. 4с.
- 144 Nyström, M. Introduction: opportunities and challenges of real time monitoring on membrane processes / M. Nyström, M. Mänttari // Monitoring and visualizing membrane-based processes. – 2009. – P. 1-7.
- 145 Vasil'eva, V. I. The surface inhomogeneity of ion-exchange membranes by SEM and AFM data / V. I. Vasil'eva, N. A. Kranina, M. D. Malykhin, E. M. Akberova, A. V. Zhiltsova // J. Surf. Invest. – 2013. – V. 7, №. 1. – P. 144-153.
- 146 Chunjie, H. Application of atomic force microscopy in ion exchange membrane technology / H. Chunjie // Res. J. Chem. Environ. – 2012. – V. 16, №. 4. – P. 145-148.
- 147 James, P. J. Hydration of Nafion® studied by AFM and X-ray scattering / P. J. James, J. A. Elliott, T. J. McMaster, J. M. Newton, A. M. S. Elliott, S. Hanna, M. J. Miles, // J. Mater. Sci. – 2000. – V. 35, №. 20. – P. 5111-5119.
- 148 Binnig, G. Atomic force microscope / G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber // Phys. Rev. Lett. – 1986. – V. 56, №. 9. – P. 930.
- 149 Haris, P. I. Does Fourier-transform infrared spectroscopy provide useful information on protein structures? / P. I. Haris, D. Chapman // Trends Biochem. Sci. – 1992. – V. 17, №. 9. – P. 328-333.
- 150 Uversky, V. N. Methods in Protein Structure and Stability Analysis: Luminescence spectroscopy and circular dichroism / V. N. Uversky, E. A. Permiakov. – Nova Publishers, 2007.
- 151 Харрик, Н. Спектроскопия внутреннего отражения/ Н. Харрик. – М.: Мир, 1970. – 335 с.
- 152 Vigano, C. Attenuated total reflection IR spectroscopy as a tool to investigate the structure, orientation and tertiary structure changes in peptides and membrane proteins / C. Vigano, L. Manciu, F. Buyse, E. Goormaghtigh, J. M. Ruyschaert // Pept. Sci. – 2000. – V. 55, №. 5. – P. 373-380.
- 153 Oldani, M. Characterization of ultrafiltration membranes by infrared spectroscopy, ESCA, and contact angle measurements / M. Oldani, G. Schock // J. Membr. Sci. – 1989. – V. 43, №. 2-3. – P. 243-258.

- 
- 154 Kim, K. J. Chemical and electrical characterization of virgin and protein-fouled polycarbonate track-etched membranes by FTIR and streaming-potential measurements / K. J. Kim, A. G. Fane, M. Nyström, A. Pihlajamäki // *J. Membr. Sci.* – 1997. – V. 134, №. 2. – P. 199-208.
- 155 Zhu, H. Cleaning results characterized by flux, streaming potential and FTIR measurements / H. Zhu, M. Nyström // *Colloids Surf., A.* – 1998. – V. 138, №. 2. – P. 309-321.
- 156 Cho, J. Characterization of clean and natural organic matter (NOM) fouled NF and UF membranes, and foulants characterization / J. Cho, G. Amy, J. Pellegrino, Y. Yoon, // *Desalination.* – 1998. – V. 118, №. 1. – P. 101-108.
- 157 Ayala-Bribiesca, E. Nature identification and morphology characterization of cation-exchange membrane fouling during conventional electrodialysis / E. Ayala-Bribiesca, G. Pourcelly, L. Bazinet // *J. Colloid Interface Sci.* – 2006. – V. 300, №. 2. – P. 663-672.
- 158 Suwal, S. Presence of free amino acids in protein hydrolysate during electroseparation of peptides: Impact on system efficiency and membrane physicochemical properties / S. Suwal, C. Roblet, J. Amiot, L. Bazinet // *Sep. Purif. Technol.* – 2015. – V. 147. – P. 227-236.
- 159 Barth, A. Infrared spectroscopy of proteins / A. Barth // *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Bioenergetics.* – 2007. – V. 1767, №. 9. – P. 1073-1101.
- 160 Haris, P. I. FTIR spectroscopic characterization of protein structure in aqueous and non-aqueous media / P. I. Haris, F. Severcan // *J. Mol. Catal. B: Enzym.* – 1999. – V. 7, №. 1. – P. 207-221.
- 161 Ashraf, A. I. Infrared and Raman Spectroscopy in Food Science, in: *Handbook of Food Science, Technology, and Engineering* / A. I. Ashraf, C. Robert, A. Pedro, S. Jacqueline. – CRC Press, 2005.
- 162 Belashova, E. D. Overlimiting mass transfer through cation-exchange membranes modified by Nafion film and carbon nanotubes / E. D. Belashova, N. A. Melnik, N. D. Pismenskaya, K. A. Shevtsova, A. V. Nebavsky, K. A. Lebedev, V. V. Nikonenko // *Electrochim. Acta.* – 2012. – V. 59. – P. 412-423.
- 163 Письменская, Н. Д. Сопряженная конвекция раствора у поверхности ионообменных мембран при интенсивных токовых режимах/ Н. Д. Письменская, В. В. Никоненко, Е. И. Белова, Г. Ю. Лопаткова, Ф. Сиса, Ж. Пурсели, К. Ларше // *Электрохимия.* – 2007. – Т. 43, №. 3. – С. 325-345.

- 
- 164 Гельферих, Ф. Иониты / Ф. Гельферих. – М.: Иностр. лит-ра, 1962. – 490 с.
- 165 Gohil, G. S. Preparation and characterization of mono-valent ion selective polypyrrole composite ion-exchange membranes / G. S. Gohil, V. V. Binsu, V. K. Shahi // *J. Membr. Sci.* – 2006. – V. 280, №. 1. – P. 210-218.
- 166 Volkovich, Yu. M. The standard contact porosimetry / Yu. M. Volkovich, V. S. Bagotzky, V. E. Sosenkin, I. A. Blinov // *Colloids Surf., A.* – 2001. – V. 187–188. – P. 349-365.
- 167 Пат. 100275 РФ, МПК51 G01N27/40 (2006.01). Устройство для измерения диффузионных характеристик мембран / В.В.Никоненко, Е.Е.Ведерникова(Невакшенова), Н.Д.Письменская (Краснодар, РФ); заявитель и патентообладатель: ГОУ ВПО Кубанский государственный университет (РФ); №2010121195/28; заявл. 25.05.2010; опубл. 10.12.2010, Бюл. № 34. –2 с. : ил.
- 168 Заболоцкий, В. И. Перенос ионов в мембранах / В. И. Заболоцкий, В. В. Никоненко. – М.: Наука, 1996. – 392 с.
- 169 Lteif, R. Conductivité électrique membranaire: étude de l'effet de la concentration, de la nature de l'électrolyte et de la structure membranaire / R. Lteif, L. Dammak, C. Larchet, B. Auclair // *Eur. Polym. J.* – 1999. – V. 35, №. 7. – P. 1187-1195.
- 170 Karpenko, L. V. Comparative study of methods used for the determination of electroconductivity of ion-exchange membranes / L. V. Karpenko, O. A. Demina, G. A. Dvorkina, S. B. Parshikov, C. Larchet, B. Auclair, N. P. Berezina // *Russ. J. Electrochem.* – 2001. – V. 37, №. 3. – P. 287-293.
- 171 Sabbatovskii, K. G. Electrosurface properties of poly (ethylene terephthalate) films irradiated by heavy ions and track membranes based on these films / K. G. Sabbatovskii, A. I. Vilenskii, V. D. Sobolev // *Colloid J.* – 2016. – V. 78, №. 4. – P. 573-575. doi:10.1134/S1061933X1604013X.
- 172 Korzhova, E. Effect of surface hydrophobization on chronopotentiometric behavior of an AMX anion-exchange membrane at overlimiting currents / E. Korzhova, N. Pismenskaya, D. Lopatin, O. Baranov, L. Dammak, V. Nikonenko // *J. Membr. Sci.* – 2016. – V. 500. – P. 161-170. DOI: 10.1016/j.memsci.2015.11.018
- 173 Newman, J. S. *Electrochemical Systems* / J. S. Newman. – New York: Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1973. – 309 p.
- 174 Maletzki, F. Staude E. Ion transfer across electro dialysis membranes in the overlimiting current range: stationary voltage current characteristics and current noise

---

power spectra under different conditions of free convection / F. Maletzki, H. W. Rösler // *J. Membr. Sci.* – 1992. – V. 71, №. 1-2. – P. 105-116.

175 Sizat, P. Low-frequency impedance of an ion exchange membrane system / P. Sizat, A. Kozmai, N. Pismenskaya, C. Larchet, G. Pourcelly, V. Nikonenko // *Electrochim. Acta.* – 2008. – Vol. 53. – P. 6380-6390.

176 Barsukov, Y. Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications. 2nd Ed. / Y. Barsukov, J. R. Macdonald. – New York: Wiley, 2005. – 616 p.

177 Kniaginicheva, E. Water splitting at an anion-exchange membrane as studied by impedance spectroscopy / E. Kniaginicheva, N. Pismenskaya, S. Melnikov, E. Belashova, Ph. Sizat, M. Cretin, V. Nikonenko // *J. Memb. Sci.* – 2015 – V. 498. – P. 78-83.

178 Pismenskaya, N. Enhancing ion transfer in overlimiting electro dialysis of dilute solutions by modifying the surface of heterogeneous ion-exchange membranes / N. Pismenskaya, N. Melnik, E. Nevakshenova, K. Nebavskaya, V. Nikonenko // *Int. J. Chem. Eng.* – 2012. – Art. 528290

179 Zabolotsky, V. I. Effect of structural membrane inhomogeneity on transport properties / V. I. Zabolotsky, V. V. Nikonenko // *J. Membr. Sci.* – 1993. – V. 79, №. 2-3. – P. 181-198.

180 Elattar, A. Comparison of transport properties of monovalent anions through anion-exchange membranes / A. Elattar, A. Elmidaoui, N. Pismenskaia, C. Gavach, G. Pourcelly // *J. Membr. Sci.* – 1998. – V. 143, №. 1. – P. 249-261.

181 Pismenskaya, N. D. Electrical conductivity of cation-and anion-exchange membranes in ampholyte solutions / N. D. Pismenskaya, E. I. Belova, V. V. Nikonenko, C. Larchet, // *Russ. J. Electrochem.* – 2008. – V. 44, №. 11. – P. 1285-1291.

182 Xu, T. W. A simple evaluation of microstructure and transport parameters of ion-exchange membranes from conductivity measurements / T.-W. Xu, Y. Li, L. Wu, W.-H. Yang // *Sep. Purif. Technol.* – 2008. – V. 60, №. 1. – P. 73-80.

183 Le, X.T. Permselectivity and microstructure of anion exchange membranes / X. T. Le // *J. Colloid Interface Sci.* – 2008. – V. 325, №. 1. – P. 215-222.

184 Długołęcki, P. Transport limitations in ion exchange membranes at low salt concentrations / P. Długołęcki, B. Anet, S. J. Metz, K. Nijmeijer, M. Wessling, // *J. Membr. Sci.* – 2010. – V. 346, №. 1. – P. 163-171.

185 Никоненко В.В., Письменская Н.Д., Pourcelly G., Larchet C., Моделирование явлений переноса в системах с ионообменными мембранами, глава 7 в книге

- 
- «Мембраны и мембранные технологии», с.317-401 / Коллектив авторов. Отв. ред. А.Б. Ярославцев. М.: Научный мир, 2013. – 612 с.
- 186 Lide, D. R. CRC Handbook of Chemistry and Physics / Lide, D. R. / New York: CRC Press, 1995. – 2512 p.
- 187 Boulton, R. The Principles and Practices of Winemaking / R. Boulton, V.L. Singleton, L.E. Bisson, R.E. Kunkee. New York, NY USA: Aspen, 1996
- 188 Roques, H. Fondements théoriques du traitement chimique des eaux / H. Roques. – Paris: Lavoisier Technique et Documentation, 1990. – V.2. – 904 p.
- 189 Koter, S. Modeling the electric transport of sulfuric and phosphoric acids through anion-exchange membranes / S. Koter, M. Kultys // Sep. Purif. Technol. – 2010. – V. 73, №. 2. – P. 219-229.
- 190 Ramí, P. Donnan equilibrium of ionic drugs in pH-dependent fixed charge membranes: theoretical modeling / P. Ramí, A. Alcaraz, S. Mafé, J. Pellicer // J. Colloid Interface Sci. – 2002. – V. 253, №. 1. – P. 171-179.
- 191 Franck-Lacaze, L. Determination of the pK<sub>a</sub> of poly (4-vinylpyridine)-based weak anion exchange membranes for the investigation of the side proton leakage / L. Franck-Lacaze, P. Sizat, P. Huguet // J. Membr. Sci. – 2009. – V. 326, №. 2. – P. 650-658.
- 192 Pismenskaya, N. Dependence of composition of anion-exchange membranes and their electrical conductivity on concentration of sodium salts of carbonic and phosphoric acids / N. Pismenskaya, E. Laktionov, V. Nikonenko, A. El Attar, B. Auclair, G. Pourcelly // J. Membr. Sci. – 2001. – V. 181, №. 2. – P. 185-197.
- 193 Волков, А. И. Большой химический справочник / А. И. Волков, И. М. Жарский // Минск: Современная школа, 2005. – Т. 1. – 607 с.
- 194 Stahl P. H., Wermuth C. G. Handbook of Pharmaceutical salts properties, selection, and use / P. H. Stahl, C. G. Wermuth / Switzerland: John Wiley & Sons, 2008. – 374 p.
- 195 Robinson R.A. Electrolyte solutions. The measurement and interpretation of conductance, chemical potential and diffusion in solution of simple electrolytes / R.A. Robinson, R.H. Stokes. London: Butterworths, 1970. - 565p.
- 196 Bešter-Rogač, M. Conductivity studies on aqueous solutions of stereoisomers of tartaric acids and tartrates. Part III. Acidic tartrates / M. Bešter-Rogač, R. Neueder, J. Barthel, A. Apelblat // J. Solution Chem. – 1998. – V. 27, №. 4. – P. 299-307.
- 197 Bešter-Rogač, M. Conductivity studies on aqueous solutions of stereoisomers of tartaric acids and tartrates. Part I. Alkali metal and ammonium tartrates / M. Bešter-

---

Rogač, R. Neueder, J. Barthel, A. Apelblat // *J. Solution Chem.* – 1997. – V. 26, №. 2. – P. 127-134.

198 Wiśniewski, J. Donnan dialysis with anion-exchange membranes as a pretreatment step before electrodialytic desalination / J. Wiśniewski, A. Róžańska // *Desalination.* – 2006. – V. 191, №. 1. – P. 210-218.

199 Zhou, J. Crosslinked, epoxy-based anion conductive membranes for alkaline membrane fuel cells / J. Zhou, M. Ünlü, I. Anestis-Richard, P. A. Kohl // *J. Membr. Sci.* – 2010. – V. 350, №. 1. – P. 286-292.

200 Chaabane, L. The influence of absorbed methanol on the swelling and conductivity properties of cation-exchange membranes: evaluation of nanostructure parameters / L. Chaabane, G. Bulvestre, C. Larchet, V. Nikonenko, C. Deslouis, H. Takenouti, // *J. Membr. Sci.* – 2008. – V. 323, №. 1. – P. 167-175.

201 Quint, J. Electrical conductance of electrolyte mixtures of any type / J. Quint, A. Viallard // *J. Solution Chem.* – 1978. – V. 7, №. 7. – P. 533-548.

202 Чермит, Р.Х. Обменная сорбция и электрическая проводимость гетерогенных анионообменных мембран в смешанных растворах солей винной кислоты / Р.Х. Чермит, Е.В. Чермит, М.С. Дегтярева, В.И. Заболоцкий // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2013. – Т. 13, №. 5. – P. 668-675.

203 Васильева, В. И. Влияние термохимического воздействия на морфологию и степень гидрофобности поверхности гетерогенных ионообменных мембран / В. И. Васильева, Н. Д. Письменская, Э. М. Акберова, К. А. Небавская // *Журн. физ. химии.* – 2014. – Т. 88, № 8. – С.1114-1120.

204 Кононенко, Н. А. Мембранная электрохимия : лабораторный практикум / Кононенко Н. А. и др. - Краснодар : КубГУ, 2015. – 290 с.

205 Koga, Y. The Effects of sulphate and tartrate ions on the molecular organization of water: towards understanding the hofmeister series (VI) / Y. Koga, T. Kondo, Y. Miyazaki, A. Inaba // *J. Solution Chem.* – 2012. – V. 41. – P. 1388-1400

206 Mason, P.E. Neutron scattering studies on the hydration of phosphate ions in aqueous solutions of  $K_3PO_4$ ,  $K_2HPO_4$  and  $KH_2PO_4$  / P.E. Mason, J. M. Cruickshank, G. W. Neilson, P. Buchanan // *Physical Chemistry Chemical Physics.* – 2003. – Т. 5, №. 20. – С. 4686-4690.



- 
- 207 Tang, E. Hydrogen transfer and hydration properties of  $\text{HnPO}_4^{3-n}$  ( $n = 0-3$ ) in water studied by first principles molecular dynamics simulations / E. Tang, D. D. Tommaso, N. H. Leeuw // *J. Chem. Phys.* – 2009. – V. 130. – P. 234502
- 208 Simons, R. Electric field effects on proton transfer between ionizable groups and water in ion exchange membranes / R. Simons // *Electrochim. Acta.* – 1984. – V. 29, №. 2. – P. 151-158.
- 209 Luqman, M. *Ion Exchange Technology II: Applications.* – Springer Science & Business Media, 2012. – Т. 2. – 440 p.
- 210 Geerkens, C. H. Optimization of polyphenol recovery from mango peel extracts by assessing food-grade adsorbent and ion exchange resins and adsorption parameters using a D-optimal design / C. H. Geerkens, A. E. Matejka, R. M. Schweiggert, D. R. Kammerer, R. Carle // *Eur. Food Res. Technol.* – 2015. – V. 241, №. 5. – P. 627-636.
- 211 Полянский, Н. Г. Методы исследования ионитов / Н. Г. Полянский, Г. В. Горбунов, Н. Л. Полянская / М.: Химия, 1976. – 208 с.
- 212 Handique, J. G. Polyphenolic compounds: an overview / J. G. Handique, J. B. Baruah // *React. Funct. Polym.* – 2002. – V. 52, №. 3. – P. 163-188.
- 213 Boulton, R. The copigmentation of anthocyanins and its role in the color of red wine: a critical review / R. Boulton // *Am. J. Enol. Vitic.* – 2001. – V. 52, №. 2. – P. 67-87.
- 214 Самвелян, А. М. Изменение красящих веществ при выдержке вина / А. М. Самвелян // *Виноделие и виноградарство СССР.* – 1959. – № 4. – С. 6 – 8.
- 215 Timberlake, C. F. Interactions between anthocyanins, phenolic compounds, and acetaldehyde and their significance in red wines / C. F. Timberlake, P. Bridle // *Am. J. Enol. Vitic.* – 1976. – V. 27. – №. 3. – P. 97-105.
- 216 Salas, E. Demonstration of the occurrence of flavanol–anthocyanin adducts in wine and in model solutions / E. Salas, V. Atanasova, C. Poncet-Legrand, E. Meudec, J. P. Mazauric // *Anal. Chim. Acta.* – 2004. – V. 513, №. 1. – P. 325-332.
- 217 Saucier, C. (+)-Catechin—acetaldehyde condensation products in relation to wine-ageing / C. Saucier, C. Guerra, I. Pianet, M. Laguerre, Y. Glories // *Phytochem.* – 1997. – V. 46, №. 2. – P. 229-234.
- 218 Foster, R. *Organic charge-transfer complexes* / R. Foster. New York : Academic Press, 1969. - 470 p.
- 219 Moreno-Arribas M. V., Polo M. C. *Wine chemistry and biochemistry.* – New York : Springer, 2009. – 735 p.

- 
- 220 Магомедов, З. Б. Красящие и фенольные вещества винограда устойчивых сортов и динамика их содержания в винах при выдержке / З. Б. Магомедов, Г. А. Макуев // *Хранение и переработка сельхозсырья*. – 2001. – № 10. – С. 51 – 53
- 221 ГОСТ 20298-74. Смолы ионообменные. Катиониты. Технические условия. М.: Издательство стандартов, 1974. 21 с.
- 222 Merle, G. Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: A review / G. Merle, M. Wessling, K. Nijmeijer // *J. Membr. Sci.* – 2011. – V. 377, №. 1. – P. 1-35.
- 223 Mcgarvey, F. X. Ion exchange develops as a process in the wine industry / F. X. Mcgarvey, R. W. Percival, A. J. Smith // *Am. J. Enol. Vitic.* – 1958. – V. 9, №. 4. – P. 168-179.
- 224 Larchet, C. Approximate evaluation of water transport number in ion-exchange membranes / C. Larchet, B. Auclair, V. Nikonenko // *Electrochim. Acta.* – 2004. – V. 49, №. 11. – P. 1711-1717.
- 225 Гнусин, Н. П. Электроперенос соли через структурно-неоднородные ионообменные мембраны / Н. П. Гнусин, Н. А. Кононенко, С. Б. Паршиков // *Электрохимия*. – 1993. – Т. 29, № 6. – С. 757-763.
- 226 Krisilova, E. V. Estimation of effect of amino acid's sorption on surface state of ion-exchange membranes using atomic-force microscopy data / E. V. Krisilova, T. V. Eliseeva, G. Y. Oros // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* – 2011. – V. 47, №. 1. – P. 39-42.
227. Güler, E. Monovalent-ion-selective membranes for reverse electrodialysis / E. Güler, W. van Baak, M. Saakes, K. Nijmeijer // *J. Memb. Sci.* – V. 455. – 2014. – P. 254–270.
- 228 Silva, S. D. Application of FTIR-ATR to Moscatel dessert wines for prediction of total phenolic and flavonoid contents and antioxidant capacity / S. D. Silva, R. P. Feliciano, L. V. Boas, M. R. Bronze // *Food Chem.* – 2014. – V. 150. – P. 489-493.
- 229 Fu, Y. Changes on enological parameters of white wine packaged in Bag-in-Box during secondary shelf life / Y. Fu, L. T. Lim, P. D. McNicholas // *J. Membr. Sci.* – 2009. – V. 74, №. 8. – С. C608-C618.
- 230 Versari, A. Prediction of total antioxidant capacity of red wine by Fourier transform infrared spectroscopy / A. Versari, G. P. Parpinello, F. Scazzina, D. Del Rio // *Food control.* – 2010. – V. 21, №. 5. – P. 786-789.
- 231 Agatonovic-Kustrin, S. The use of Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy and artificial neural networks (ANNs) to assess wine quality / S. Agatonovic-Kustrin, D.

- 
- W. Morton, A. P. M. Yusof // *Mod. Chem. Appl.* – 2013. – V. 2013. – 1:100.  
doi:10.4172/2329-6798.1000110
- 232 Garcia-Vasquez, W. Structure and properties of heterogeneous and homogeneous ion-exchange membranes subjected to ageing in sodium hypochlorite / W. Garcia-Vasquez, R. Ghalloussi, L. Dammak, C. Larchet, V. Nikonenko, D. Grande // *J. Membr. Sci.* – 2014. – V. 452. – P. 104-116.
- 233 Burattini, E. A FTIR microspectroscopy study of autolysis in cells of the wine yeast *Saccharomyces cerevisiae* / E. Burattini, M. Cavagna, R. Dell'Anna, F. M. Campeggi, F. Monti, F. Rossi, S. Torriani // *Vib. Spectrosc.* – 2008. – V. 47, №. 2. – P. 139-147.
- 234 Дейнека, В. И. Сопоставление сорбции некоторых антоцианов на традиционной обращенной фазе и на сополимере стирола и дивинилбензола / В. И. Дейнека С. Л. Макаревич, Л. А. Дейнека, А. Г. Доронин, В. Ф. Селеменев // *Сорбц. и хроматогр. процессы.* – 2014. – Т. 14, №. 4. – С. 614-620.
- 235 Abdu, S. Layer-by-layer modification of cation exchange membranes controls ion selectivity and water splitting / S. Abdu, M. C. Martí-Calatayud, J. E. Wong, M. García-Gabaldón, M. Wessling, // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2014. – V. 6, №. 3. – P. 1843-1854.
- 236 Dangles, O. Polyphenol interactions. The copigmentation case: thermodynamic data from temperature variation and relaxation kinetics. Medium effect / O. Dangles, R. Brouillard // *Can. J. Chem.* – 1992. – V. 70, №. 8. – P. 2174-2189.
- 237 Mirabel, M. Copigmentation in model wine solutions: Occurrence and relation to wine aging / M. Mirabel, C. Saucier, C. Guerra, Y. Glories // *Am. J. Enol. Vitic.* – 1999. – V. 50. – №. 2. – P. 211-218.
- 238 Sarapulova, V. Unusual concentration dependence of ion-exchange membrane conductivity in ampholyte-containing solutions: Effect of ampholyte nature / V. Sarapulova, E. Nevakshenova, N. Pismenskaya, L. Dammak, V. Nikonenko // *J. Membr. Sci.* – 2015. – V. 479. – P. 28-38.
- 239 Мареев, С. А. Толщина диффузионного слоя у поверхности ионообменной мембраны МК-40, как функция плотности тока. Результаты обработки низкочастотного спектра импеданса / С. А. Мареев, А. Э. Козмай, Н. Д. Письменская, В. В. Никоненко // *Конденсированные среды и межфазные границы.* – 2011. – Т. 13, №. 2. – С. 172-177.

- 
- 240 Długołęcki, P. On the resistances of membrane, diffusion boundary layer and double layer in ion exchange membrane transport / P. Długołęcki, P. Ogonowski, S. J. Metz, M. Saakes, K. Nijmeijer, M. Wessling // *J. Membr. Sci.* – 2010. – V. 349, №. 1. – P. 369-379.
- 241 Lee, H. J. Analysis of fouling potential in the electrodialysis process in the presence of an anionic surfactant foulant / H. J. Lee, M. K. Hong, S. D. Han, J. Shim, S. H. Moon // *J. Membr. Sci.* – 2008. – V. 325, №. 2. – P. 719-726.
- 242 Krol, J.J. Monopolar and bipolar ion exchange membrane. Mass transport limitation. - Enschede, The Netherlands, 1997. - 200 p.
- 243 Mishchuk, N. A. Space-charge of a conducting particle in the over-limit current regime / N. A. Mishchuk, S. S. Dukhin // *Colloid J. USSR.* – 1990. – V. 52, №. 3. – P. 427-431.
- 244 Nebavskaya, K. A. Impact of ion exchange membrane surface charge and hydrophobicity on electroconvection at underlimiting and overlimiting currents / K. A. Nebavskaya, V. V. Sarapulova, K. G. Sabbatovskiy, V. D. Sobolev, N. D. Pismenskaya, Ph. Sistat, M. Cretin, V. V. Nikonenko // *J. Membr. Sci.* – 2017. – V. 523. – P. 36-44.