

ПРОЯВЛЕНИЯ ФАУЛИНГА ГЕТЕРОГЕННЫХ МЕМБРАН КОМПОНЕНТАМИ ВИНМАТЕРИАЛОВ В ПРОЦЕССЕ ИХ ТАРТРАТНОЙ СТАБИЛИЗАЦИИ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА

© 2024 г. Е. Л. Пасечная, М. А. Пономарь, А. В. Клевцова, К. А. Кириченко,
К. В. Солонченко, Н. Д. Письменская*

ФГБОУ ВО Кубанский государственный университет, 350040, Краснодар, Россия

*e-mail: n_pismen@mail.ru

Поступила в редакцию 25.07.24

После доработки 17.09.24

Принята к публикации 28.10.24

Тартратная стабилизация виноматериалов методом электродиализа позволяет ускорить и автоматизировать этот процесс, а также снизить потери ценных компонентов. Широкое внедрение электродиализа в промышленное производство вина сдерживается из-за фаулинга ионообменных мембран компонентами вина, а также вследствие весьма ограниченного ассортимента мембран, применяемых в настоящее время. Данное исследование посвящено сравнительному анализу свойств относительно недорогих гетерогенных ионообменных мембран МА-41, МК-40 и АМН-PES, СМН-PES до и после их использования в тартратной стабилизации виноматериалов методом электродиализа. Показано, что механизмы фаулинга и его воздействия на транспортные характеристики, а также на развитие электроконвекции и генерации H^+ , OH^- ионов во многом определяются противоионами, которые переносятся через катионообменные (катионы переходных металлов) и анионообменные (анионы карбоновых кислот) мембраны. Мембраны МА-41, МК-40 демонстрируют более высокую устойчивость к фаулингу при времени эксплуатации в электродиализных аппаратах менее 15 часов.

Ключевые слова: электродиализ, тартратная стабилизация вина, фаулинг, гетерогенные ионообменные мембраны, электропроводность, генерация ионов H^+ и OH^- , электроконвекция

DOI: 10.31857/S2218117224050067, **EDN:** MXWFUV

ВВЕДЕНИЕ

Мировое производство вина в настоящее время составляет более 240 миллионов гектолитров в год [1]. Это сложный многостадийный процесс, который описан во многих монографиях и обзорах, например, в [2]. Мембранные технологии все увереннее идут на смену традиционным способам осветления и микробиологической стабилизации виноматериалов (микрофилтрация, ультрафилтрация); их концентрирования (нанофилтрация, обратный осмос) и управления содержанием и компонентным составом спиртов (прямой осмос, первапорация) [3]. Эти технологии привлекают экологической целесообразностью благодаря сокращению отходов, возможностью организации непрерывных процессов и их автоматизации, снижением производственных затрат благодаря сокращению потребляемых реагентов и ручного труда.

Одной из стадий виноделия является тартратная стабилизация, то есть снижение концентрации в виноматериале ионов калия, кальция и винной кислоты. Она направлена на предотвращение образования коллоидных частиц и выпадения осадков винного камня в процессе длительного хранения вина. Традиционными методами решения этой проблемы являются стабилизация вина холодом, реагентное ингибирование осадкообразования, использование природных и синтезированных адсорбентов, ионный обмен и др. Обзор этих методов, их достоинств и недостатков можно найти в статье [4]. Электродиализ (ЭД) занимает особую нишу среди этих технологий, потому что позволяет осуществлять безреагентное регулирование pH [5, 6], а также безреагентную тартратную стабилизацию вина [7–9]. Причем, комбинация ЭД с обратным осмосом обеспечивает снижение энергозатрат на тартратную стабилизацию 1 л вина до 2.1–8.0 Вт ч,

в то время как в случае холодной стабилизации требуется затратить 10–17 Вт ч [10].

Тартратная стабилизация методом ЭД реализуется следующим образом. Виноматериал прокачивается через камеру обессоливания электродиализатора. Под действием приложенного электрического поля анионы винной кислоты (тартраты), наряду с другими анионами, переносятся через анионообменную мембрану, а катионы калия и кальция, наряду с другими катионами, переносятся через катионообменную мембрану. В результате виноматериал, циркулирующий в контуре обессоливания, лишается части ионов, которые способны вызвать образование винного камня [11]. Считается, что снижение проводимости виноматериалов на 15–20% является достаточным для предотвращения осадкообразования в случае красного вина [12]. Широкому внедрению этого метода в промышленное производство препятствует высокая стоимость ионообменных мембран, используемых в электродиализе, а также их засорение (фаулинг) компонентами вина [13]. Действительно, красные вина содержат более 600 компонентов, включая фенолы и полифенолы; молекулы и анионы карбоновых кислот (тартраты и др.) спирты, сахара, аминокислоты, протеины и др. [14]. Причем многие из них способны вступать в ион-ионные, ион-дипольные, диполь-дипольные и другие взаимодействия с материалами, из которых изготовлены мембраны [13]. Установлено, что антоцианидины, которые относятся к классу полифенолов, зачастую играют иницирующую роль в процессе фаулинга мембран. Они одновременно участвуют в электростатических (с фиксированными группами) и π - π (стэкинг) (с ароматическими компонентами мембран) взаимодействиях, образуют водородные связи (с фиксированными группами и полимерной матрицей мембран) и др. [15]. Кроме того, антоцианидины и проантоцианидины образуют комплексные соединения с другими компонентами виноматериалов, например, с атомами переходных металлов и многоосновными карбоновыми и/или аминокислотами [16, 17], что приводит к образованию коллоидных частиц в порах мембран и на их поверхности [13]. Эти обстоятельства заставляют отдавать предпочтение мембранам с алифатической матрицей. Однако эти мембраны наряду с ароматическими гомогенными мембранами, которые широко применяются в настоящее время, существенно меняют свои линейные размеры при внедрении в их поры сильно гидратированных компонентов вина [13]. Вместе с тем, имеется довольно широкий ассортимент относительно дешевых и более стабильных гетерогенных коммерческих ионообменных мембран [18]. Применение таких мембран в виноделии в данный момент носит случайный характер. Систематические исследования фаулинга

гетерогенных мембран при их использовании в тартратной стабилизации вина, по-видимому, еще не проводились.

Целью исследования является сравнительный анализ транспортных и электрохимических характеристик гетерогенных мембран российского и чешского производства до и после их применения для тартратной стабилизации виноматериалов методом электродиализа. Результаты этого анализа могут быть полезны для выбора мембран и прогнозирования их жизненного цикла при эксплуатации в промышленном виноделии.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Мембраны и растворы

Исследованы коммерческие гетерогенные мембраны, представленные в табл. 1. Мембраны произведены “ОКХ Щекиноазот”, Россия, или MEGA a. s., Чехия, по идентичной технологии. Она заключается в горячем вальцевании смеси размолотой ионообменной смолы и пудры полиэтилена низкого давления с последующим армированием полученных листов сеткой из капрона (МК-40, МА-41) или из полиэстера (СМН-PES, АМН-PES). Все мембраны содержат ионообменные смолы, матрицей которых является полистирол, регулярно сшитый дивинилбензолом. Катионообменные мембраны МК-40 и СМН-PES содержат сульфонатные фиксированные группы. Анионообменные мембраны МА-41 и АМН-PES, в основном, содержат четвертичные аммониевые основания и (как будет показано в разделе “Локализация компонентов вина в мембранах”) некоторое количество слабоосновных первичных и вторичных аминов. Различие между мембранами российского и чешского производства состоит в разной степени размола ионообменных смол, что также проявляется в неодинаковой проводящей доле их поверхностей (табл. 1).

Эксперименты по определению удельной электропроводности и вольтамперометрия мембран выполнены в растворах NaCl. Их готовили из кристаллической соли ч.д.а., произведенной АО “Вектор” (Санкт-Петербург, Россия) и дистиллированной воды. Для цветовой визуализации антоцианов использовали 0.01 М раствор HCl и 0.001 М раствор NaOH, приготовленные из фиксанальных растворов и дистиллированной воды. Сопротивление воды при 25 °C равнялось 300 ± 10 кОм см, pH 5.3 ± 0.1 .

Предподготовка мембран и эксперименты, предшествующие изучению их свойств

Предподготовку мембран осуществляли стандартным солевым методом [21] и затем уравнивали с 0.02 М раствором NaCl. Для сравнения оставляли один из образцов каждого типа, которые

далее обозначены как “исходные”. Другие образцы использовали в тартратной стабилизации модельного виноматериала методом ЭД. Детали аналогичного эксперимента описаны в статье [22]. Схема экспериментальной установки и детальная методика осуществления электродиализа представлена в статье [23]. Там же дан анализ переноса катионов калия через исследуемые катионообменные мембраны и анионов Cl^- , SO_4^{2-} , а также тартратов через исследуемые анионообменные мембраны.

Мембранные пакеты лабораторного шестикамерного проточного электродиализатора состояли из чередующихся катионо- и анионообменных мембран российского или чешского производства. Через центральную камеру обессоливания (КО) в циркуляционном режиме прокачивали модельный виноматериал. Его готовили добавлением в сухое красное вино “Тристория” (ООО “Новотерра”, Краснодарский край, Россия) 0.4 г/л KCl и 2.0 г/л винной кислоты, имитируя состав вина перед тартратной стабилизацией. Через примыкающие к КО камеры концентрирования (КК) прокачивали раствор, содержащий 0.4 г/л KCl. Эксперименты проводили в режимах непрерывного постоянного электрического поля (обозначения образцов – “НЭП”) или пульсирующего электрического поля (обозначения образцов – “ПЭП”). В обоих режимах задаваемая плотность тока была одинаковой (1.22 ± 0.01 мА/см²), но в случае ПЭП импульс тока длительностью 0.1 с чередовался с паузой 0.1 с, когда ток отсутствовал. Эксперименты прекращали после снижения электропроводности модельного виноматериала на 20%. При этом концентрация катионов калия и анионов винной кислоты в модельном растворе снижалась на $22 \pm 2\%$ и $10 \pm 2\%$, соответственно. Длительность каждого эксперимента составляла около 6 часов (режим НЭП). В режиме ПЭП она увеличивалась до 10 (МА-41/МК-40) и 15 (АМН-PES/СМН-PES) часов. Для каждого из мембранных пакетов были выполнены 2 серии экспериментов. После серии 1 мембраны помещали на 30 мин в 0.02 М раствор NaCl и затем использовали для получения вольтамперных характеристик. После серии 2 поляризованную область мембран делили

на части. Одну из них использовали для ИК-спектроскопии, оптической микроскопии и измерения контактных углов смачивания поверхности. Вторую часть помещали на 1 час в 0.5 М раствор NaCl перед измерением удельной электропроводности.

Методы идентификации фаулантов

Цифровые изображения мембран получали сразу после осуществления тартратной стабилизации виноматериалов, используя смартфон Xiaomi 11 Lite и единую для всех образцов схему освещения. Оптический микроскоп SOPTOP CX40M (Yuyao, Zhejiang, P.R., China) применяли для изучения поверхностей и срезов образцов сразу после осуществления вольтамперометрии. Перед исследованиями образцы помещали на 5 мин в каплю 0.02 М раствора NaCl (pH 5), 0.01 М раствора HCl (pH 2) или 0.001 М раствора NaOH (pH 11).

НПВО ИК-спектроскопию для исследования виноматериала и образцов мембран осуществляли с использованием спектрометра Vertex-70 (Bruker Optics, Ettlingen, Germany). Все образцы и помещенный в чашку Петри виноматериал предварительно выдерживали в течение 3 часов в сушильном шкафу при интенсивной конвекции воздуха и температуре 40°C, а затем хранили в эксикаторе.

Для определения углов смачивания поверхности влажных образцов применяли установку и методику, детально описанную в [24].

Методы определения транспортных и электрохимических характеристик мембран

Удельную электропроводность мембран в 0.5 М растворе NaCl определяли дифференциальным методом, используя ячейку-пинцет [25] и измеритель иммитанса AKIP 6104 (B + K Precision Taiwan, Inc., Нью-Тайбэй, Тайвань).

Гальванодинамические вольтамперные характеристики (ВАХ) исследуемых образцов получали со скоростью развертки тока 0.02 мА/см², используя электрохимический комплекс Autolab PGSTAT-100 (Metrohm Autolab B.V., Канаалвег, Нидерланды). Измерения осуществляли в четырехкамерной

Таблица 1. Некоторые характеристики исследуемых ионообменных мембран

Мембрана	Фиксированные группы	Эффективный диаметр гранул смолы, мкм [19]	Доля проводящей поверхности, % [20]	Толщина в 0.5 М NaCl, мкм	Обменная емкость набухшей мембраны, мМ/г	Объемная доля межгелевого пространства, f_2
МА-41	$-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$	2–24	20 ± 6	485 ± 3	1.33 ± 0.03	0.23 ± 0.03
МК-40	$-\text{SO}_3^-$	2–24	20 ± 4	525 ± 3	1.65 ± 0.04	0.21 ± 0.02
АМН-PES	$-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$	1–12	31 ± 2	585 ± 2	1.40 ± 0.04	0.17 ± 0.02
СМН-PES	$-\text{SO}_3^-$	1–12	28 ± 2	557 ± 2	1.45 ± 0.04	0.18 ± 0.03

проточной лабораторной ячейке [26] с помощью капилляров Луггина, подведенных к поверхностям исследуемой мембраны. Скорость прокачиваемого 0.02 М раствора NaCl равнялась 0.4 см/с. pH раствора на входе и выходе КО, которую образовывали исследуемая и вспомогательная мембрана, измеряли одновременно с регистрацией ВАХ, используя комбинированные электроды, соединенные с pH-метрами, Эконикс-Эксперт 001 (ООО “Эконикс-Эксперт”, Россия). В случае исследования катионообменной мембраны вспомогательной являлась мембрана МА-41; в случае изучения анионообменной мембраны использовали вспомогательную мембрану МК-40.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Локализация компонентов вина в мембранах

Рис. 1 демонстрирует цифровые изображения поверхностей мембран СМН-PES и АМН-PES после их применения в электродиализном процессе стабилизации модельного виноматериала в режимах НЭП и ПЭП. На рис. 2 представлены оптические изображения поверхностей и срезов тех же мембран, полученные при значениях pH от 2 до 11.

Поверхность катионообменной мембраны СМН-PES, которая контактировала с модельным виноматериалом, приобретает яркую бургу́ндскую (красно-фиолетовую) окраску при использовании режима НЭП (рис. 1а). Поверхность анионообменной мембраны АМН-PES имеет коричневый оттенок (рис. 1б). После применения режима ПЭП окраска поверхностей обеих мембран имеет островную структуру с регулярно чередующимися более насыщенными и более светлыми участками микрометрового масштаба (рис. 1в, г).

Анализ оптических изображений микрометрового масштаба позволяет заключить, что окрашенные вещества, в основном, локализуются на гранулах ионообменной смолы и на участках выходов нитей армирующей сетки на поверхность мембран. Окраска веществ, которые локализуются на поверхности и в приповерхностных слоях СМН-PES, является чувствительной к pH (рис. 2а). Она меняется от карминно-красной (pH 2) до зеленовато-коричневой (pH 11) и приобретает бургу́ндский (красно-фиолетовый) оттенок при pH 5. В случае анионообменной мембраны АМН-PES варьирование pH приводит лишь к изменениям оттенков коричневого (рис. 2б). Причиной наблюдаемых изменений цветов катионообменной мембраны являются антоцианидины. Они содержат хроменилиевый цикл, являющийся хромофором [27]. В кислой среде (pH < 3) антоцианидины трансформируются в красные флавилиум-катионы.

При pH 4–5 антоцианидины находятся в форме бесцветного псевдооснования, но могут

приобретать красно-фиолетовую окраску благодаря образованию комплексов с катионами кальция, железа, меди и других переходных металлов [16]. Аналогичные градиентные изменения цвета от ярко-фиолетового на поверхности, обращенной в КО, до светло-розового на поверхности, обращенной в КК, наблюдались нами в случае гомогенной алифатической катионообменной мембраны СЖМС-3, которую применяли для тартратной стабилизации того же виноматериала [28]. Причем это окрашивание сопровождалось увеличением интенсивности пика на ИК-спектрах в области 477 см^{-1} и приобретением им формы, характерной для комплексов антоцианидинов с ионом Fe^{3+} [29]. Причиной образования таких комплексов именно в катионообменной мембране является увеличение в ней концентрации металлов, являющихся противоионами, по сравнению с внешним раствором. В щелочной среде антоцианидины становятся анионами и приобретают окраски от синей до желтой. По правилам колористики их смесь может давать зеленовато-коричневые оттенки. В условиях осуществления тартратной стабилизации модельных виноматериалов (pH 3.2) антоцианидины являются катионами и вступают в электростатические взаимодействия с сульфонатными фиксированными группами, которые имеют отрицательный электрический заряд. В случае анионообменных мембран противоионы – кислотные остатки галловой, пировиноградной, гидроксикоричной и других кислот могут взаимодействовать с флафилиум-катионами с образованием пироантоцианов. Их окраска меняется от желтой и красно-оранжевой до синей в зависимости от pH среды [27]. Кроме того, попадая в мембрану через макропоры на границе между гранулами смолы и инертным связующим или между нитями армирующей ткани и ионообменным композитом, антоцианидины могут превращаться в синие хиноидные формы и желтые халконы. Причиной этих трансформаций является увеличение pH внутреннего раствора по сравнению с внешним кислым раствором благодаря доннановскому исключению из анионообменных мембран протонов, как коионов [30]. Градиентное окрашивание срезов СМН-PES и АМН-PES позволяет предположить, что низкомолекулярные антоцианидины и другие полифенолы успевают достичь противоположной поверхности мембран, которая не контактировала с виноматериалом. Размеры комплексов металлов с полифенолами (СМН-PES) или карбоновыми кислотами (АМН-PES) увеличиваются в сравнении с размерами антоцианидинов. Поэтому эти высокомолекулярные соединения встречаются стericкие затруднения при диффузии вглубь мембраны и, в основном, концентрируются у поверхности ИОМ, обращенной в КО. Аналогичное распределение антоцианидинов и их комплексов было

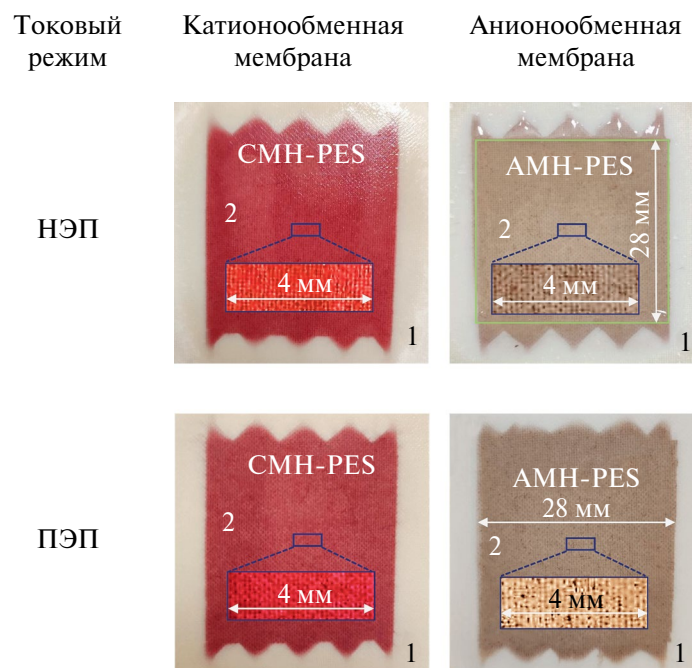


Рис. 1. Оптические изображения поверхностей катионообменной мембраны CMH-PES (а, в) и анионообменной мембраны AMH-PES (б, г) после их эксплуатации в электродиализном процессе тартратной стабилизации модельного виноматериала в режимах НЭП (а, б) и ПЭП (в, г). Цифры (1) и (2) обозначают не контактировавшие и контактировавшие с виноматериалом участки поверхности. Светло-зеленая рамка ограничивает поляризуемый участок мембран. Вставки в центре каждого из рисунков соответствуют увеличенным фрагментам изображений.

обнаружено в случае применения других ионообменных мембран для тартратной стабилизации виноматериалов [31], а также контакта гомогенных и гетерогенных катионообменных мембран с клюквенным соком [32]. В этих работах колористическая визуализация сопровождалась ИК-спектроскопией обеих поверхностей мембран [31] или анализом экстрактов с поверхности и объема мембран методом ВЭЖХ с флуоресцентным детектором [32]. Аналогичные результаты получены и для мембран МА-41, МК-40. Эти мембраны характеризуются меньшей долей ионообменной смолы на поверхности (табл. 1) и поэтому наблюдаемое окрашивание антоцианами и их соединениями является менее интенсивным.

Как и следовало ожидать, более высокая доля гидрофобного полиэтилена на поверхности мембран МА-41, МК-40 (табл. 1) предопределяет более высокие значения углов смачивания исходных мембран по сравнению с мембранами AMH-PES, CMH-PES (табл. 2). Адсорбция на поверхности всех исследуемых мембран сильно гидратированных полифенолов снижает значения контактных углов смачивания. Причем в наибольшей степени (на 20 градусов и более) увеличивается гидрофильность обеих катионообменных мембран. По-видимому, пирокатехиноиды, адсорбируемые поверхностью анионообменных мембран, являются менее гидратированными. Кроме того,

эта поверхность может содержать достаточно гидрофобные танины и проантоцианидины, которые тоже имеют коричневый цвет.

На рис. 3 представлены ИК-спектры виноматериала, а также анионообменных гетерогенных мембран AMH-PES и МА-41. Идентификация всех компонентов вина является очень сложной задачей. Поэтому мы акцентируем внимание только на тех группах в составе компонентов вина, которые представляют интерес для лучшего понимания механизмов фаулинга мембран. Пики в области $1478\text{--}1768\text{ см}^{-1}$ указывают на наличие амидов и карбонильных групп сложных эфиров [33–35]. Органические кислоты идентифицируют по появлению пика $\text{C}=\text{O}$ в окрестностях 1710 см^{-1} . Валентные колебания связей $\text{C}=\text{C}-\text{C}$ в бензольных кольцах полифенолов (антоцианидинов, проантоцианидинов, танинов и др.) соответствуют пику 1612 см^{-1} [36]. Пики $1410, 1438\text{ см}^{-1}$, характерные для валентных колебаний $\text{C}=\text{C}-\text{C}$ связи в ароматических соединениях [33, 34]. Двойной пик $1041\text{--}1104\text{ см}^{-1}$ указывает на наличие полисахаридов (глюканов и маннанов) (1104 см^{-1}) [37] и полифенолов (1041 см^{-1}) [15, 47]. Пики в области $1000\text{--}1265\text{ см}^{-1}$ характерны для спиртов и фенолов [15, 33, 34]. Совокупность пиков $928, 996\text{ см}^{-1}$ относится к деформационным плоскостным колебаниям $\text{C}-\text{H}$ связей ароматического кольца, ряд полос в интервале $650\text{--}900\text{ см}^{-1}$ относится

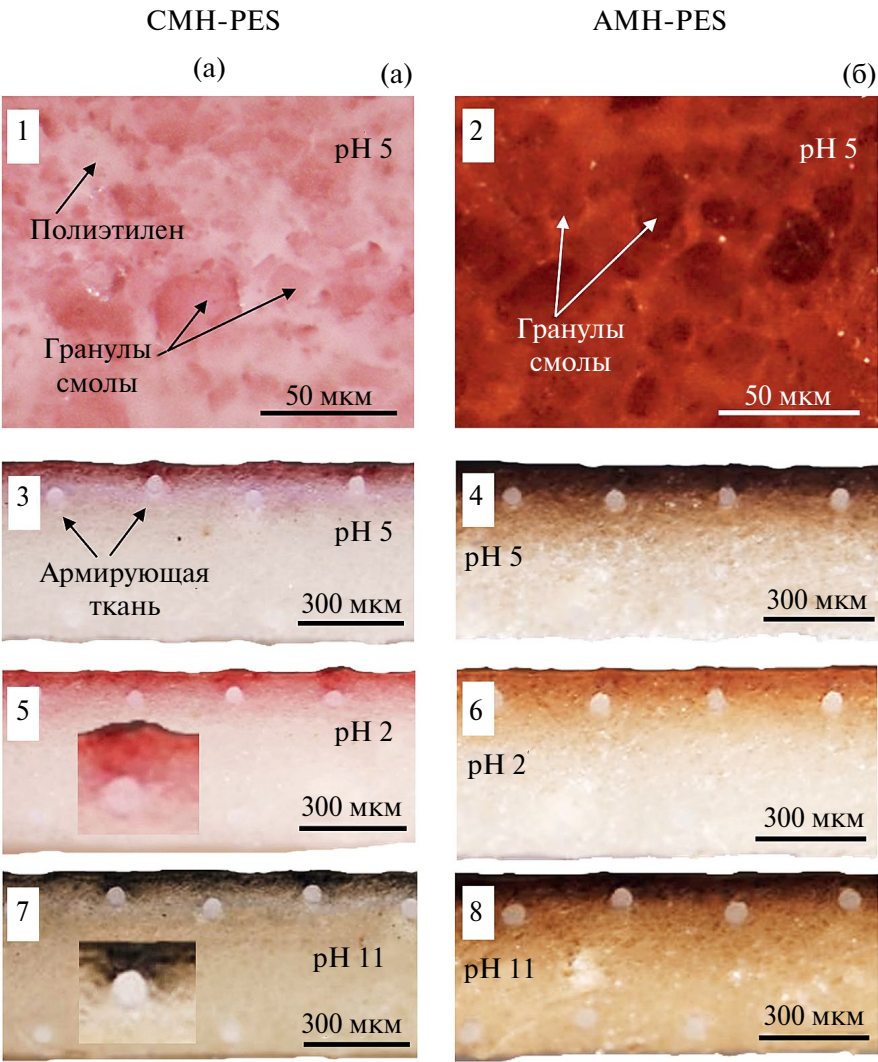


Рис. 2. Влияние pH на изменения окраски оптических изображений поверхностей (1, 2) и срезов (3–8) катионообменной мембраны CMH-PES (а) и анионообменной мембраны AMH-PES (б) после эксплуатации в режиме ПЭП.

к деформационным внеплоскостным колебаниям тех же групп. Более полный набор пиков представлен в статье Vdiri и соавторов [15], которые детально описали возможности ИК-спектроскопии для идентификации компонентов вина в ионообменных мембранах.

В исходном состоянии исследуемые мембраны имеют схожее химическое строение. Поэтому многие пики на их ИК-спектрах являются аналогичными. Пик в области 1637–1648 см⁻¹ относят к валентным колебаниям углерод-углеродных связей скелета бензольных колец полистирола

Таблица 2. Углы смачивания поверхности ионообменных мембран

Тип мембраны	Мембрана	*Исходная	**НЭП	**ПЭП
анионообменная	AMH-PES	60 ± 5	57 ± 3	57 ± 3
катионообменная	CMH-PES	55 ± 4	30 ± 4	31 ± 2
анионообменная	МА-41	69 ± 3	57 ± 4	56 ± 4
катионообменная	МК-40	70 ± 1	51 ± 2	52 ± 3

* Мембраны после солевой подготовки.
** Мембраны после электродиализа модельного виноматериала в режимах НЭП и ПЭП.

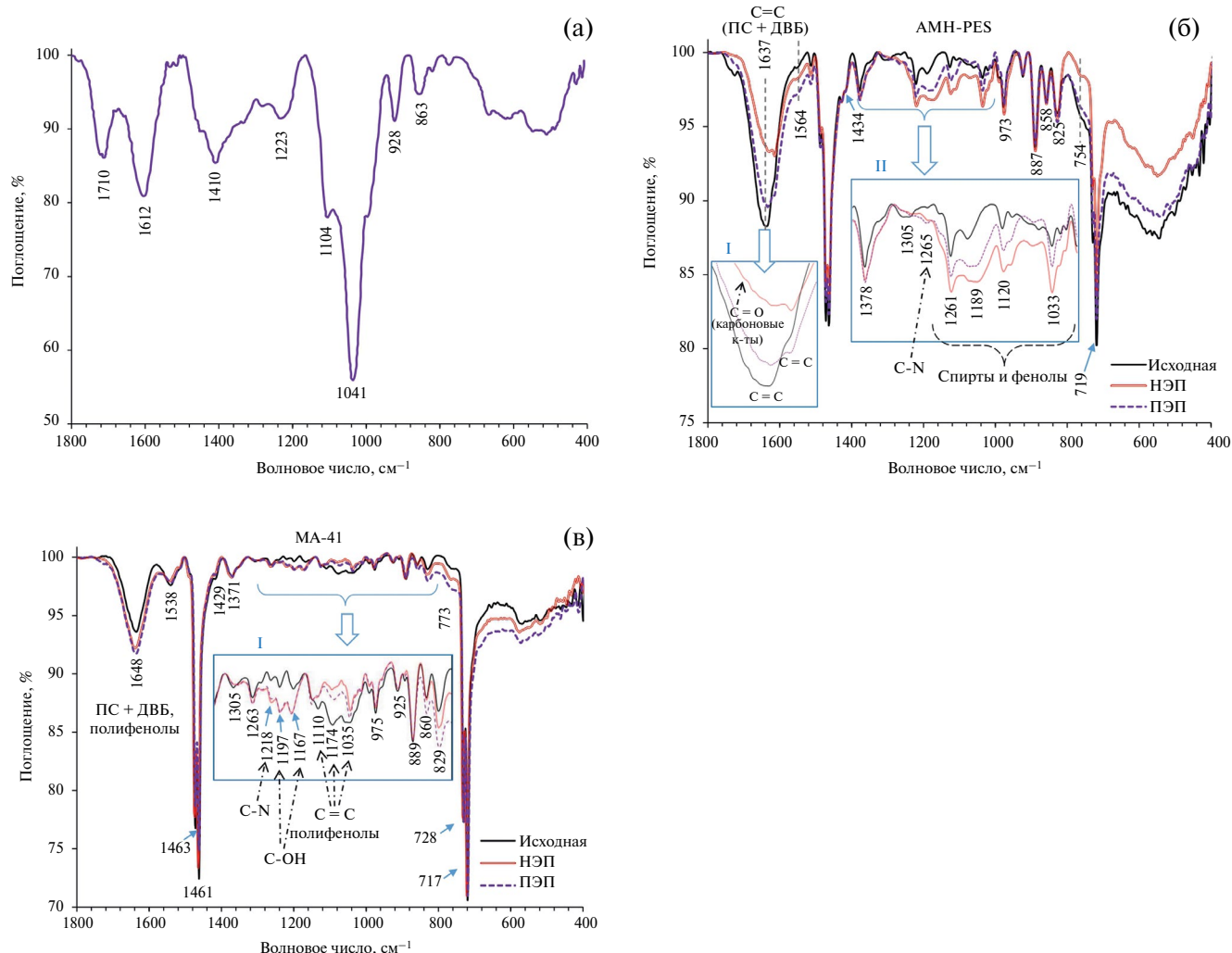


Рис. 3. ИК-спектры виноматериала (а), а также мембран АМН-PES (б) и МА-41 (в) до и после электродиализа при токовых режимах НЭП и ПЭП.

и дивинилбензола. Присущая спектрам обеих мембран интенсивная двоякая полоса в области $1461\text{--}1471\text{ см}^{-1}$ также обусловлена скелетными колебаниями ароматических колец. Кроме того, ИК-спектры содержат серию полос в интервале $925\text{--}1050\text{ см}^{-1}$ и в интервале $650\text{--}900\text{ см}^{-1}$, которые соответствуют деформационным плоскостным и внеплоскостным колебаниям C-H связей ароматических структур [33–35]. Идентификация сильноосновных фиксированных групп анионообменных мембран, как правило, сильно затруднена, потому что характерные для них пики перекрываются широкой полосой в области $3000\text{--}3600\text{ см}^{-1}$, которую относят к OH-группам в составе свободной и связанной воды. Вместе с тем, на представленных спектрах удается обнаружить недифференцированный пик на длине волны 1434 см^{-1} (АМН-PES) и 1429 см^{-1} (МА-41), который соответствует деформационным колебаниям групп CH_3 , связанных с азотом [33, 38]. Обе мембраны содержат

слабоосновные фиксированные аминогруппы. На присутствие первичных и вторичных аминов указывает широкая полоса в области $750\text{--}800\text{ см}^{-1}$ [33]. Пики 1265 , 1305 и 1378 см^{-1} (АМН-PES) и 1263 , 1305 , 1371 см^{-1} (МА-41) могут быть отнесены к колебаниям ароматических аминов разной степени замещения. Различные вариации полос в интервале $1020\text{--}1220\text{ см}^{-1}$ могут соответствовать колебаниям C-N в алифатических аминах [33, 34]. В сравнении с мембраной МА-41 ИК-спектры мембраны АМН-PES содержат более интенсивные и многочисленные пики, свидетельствующие о наличии в ней слабоосновных фиксированных групп.

Поскольку исследуемые гетерогенные мембраны имеют ароматическую матрицу, идентификация в них фаулантов сильно затруднена, как и в случае ароматических гомогенных мембран [28]. Вместе с тем после участия мембраны АМН-PES в электродиализе пик 1637 см^{-1} становится менее интенсивным и видоизменяется,

приобретая двоянный вид. В случае применения режима НЭП эта трансформация является более выраженной по сравнению с режимом ПЭП. По-видимому, на полосу, характерную для ароматических фрагментов матрицы, накладывается пик, относящийся к колебаниям $\text{C}=\text{O}$ связи анионов карбоновых кислот, являющихся противоионами (рис. 3а, вставка I) [15, 33]. Пики, характерные для слабоосновных фиксированных групп (1305 см^{-1}) становятся менее выраженными, что указывает на экранирование этих групп фаулан-тами. Кроме того, в области $1000\text{--}1265\text{ см}^{-1}$ появляются дополнительные пики, характерные для спиртов и фенолов (рис. 3а, вставка II) [15, 33, 34].

Для мембраны МА-41 появление на ИК-спектрах образцов “НЭП” и “ПЭП” пиков в области $1167\text{--}1197\text{ см}^{-1}$, которые характерны для колебаний $\text{C}-\text{OH}$ (рис. 3б, вставка I), а также небольшое увеличение интенсивности пика на длине волны 1648 см^{-1} и перекрывание пиков слабоосновных фиксированных групп в области $1035\text{--}1110\text{ см}^{-1}$ могут служить индикатором проникновения в анионообменные мембраны полифенолов (антоцианидины, танины и др.) (рис. 3б, вставка I) [15, 33, 39]. Более выраженное присутствие карбоксильных групп и экранирование пика, характерного для первичных и вторичных ароматических аминов, косвенно указывают на более сильные взаимодействия между карбоксильными группами и аминами в случае мембраны АМН-PES по сравнению с МА-41.

ИК-спектры исходных катионообменных мембран полностью подтверждают ароматическую природу их полимерной матрицы и наличие сульфонатных групп. Обнаружить различия между ИК-спектрами исходных и участвовавших в электродиализе мембран МК-40, СМН-PES не удается

вследствие близкого химического состава мембран и фаулантов.

Транспортные и электрохимические характеристики мембран до и после электродиализа

Из рис. 4 следует, что удельная электропроводность исследуемых мембран после электродиализа не отличается от электропроводности исходных мембран в пределах погрешности измерений. По-видимому, антоцианидины и их соединения на поверхности и в макропорах мембран образуют сетчатые структуры, которые не препятствуют переносу противоионов. Высокая степень сшивки ионообменных полимеров сдерживает проникновение полифенолов внутрь гранул смолы, по крайней мере, в пределах 15 часов (максимальная длительность экспериментов по тартратной стабилизации вина методом электродиализа).

На рис. 5 и 6 представлены вольтамперные характеристики исходных и подвергнутых электродиализу мембран, а также полученные одновременно с ВАХ разности рН на выходе и входе КО.

Анализ этих данных дает представление о степени развития электроконвекции в растворе, прилежащем к поверхности исследуемых мембран, и генерации на этой поверхности H^+ , OH^- -ионов. Если генерация идет интенсивнее на анионообменной мембране, разность рН становится отрицательной (вкладка на рис. 5б). В том случае, если преобладает генерация H^+ , OH^- -ионов на поверхности катионообменной мембраны, образующей КО, разность рН является положительной (вкладка на рис. 5г).

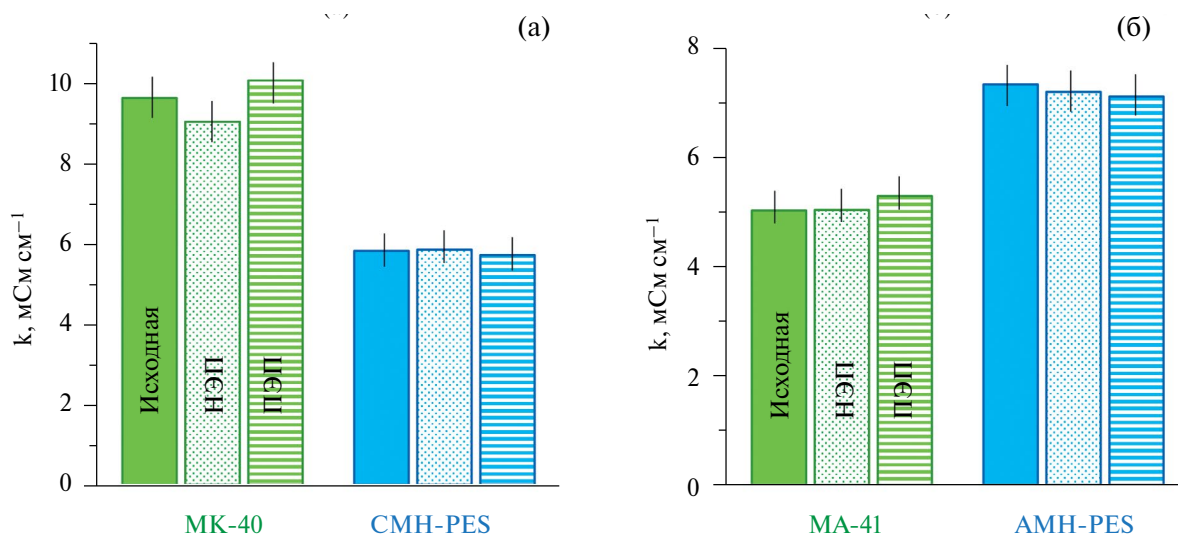


Рис. 4. Удельная электропроводность катионообменных (а) и анионообменных (б) мембран до и после их эксплуатации в электродиализном процессе при токовых режимах НЭП и ПЭП. Исследования выполнены в 0.5 М растворе NaCl.

Как следует из рис. 4, участие всех мембран в электродиализном процессе не приводит к заметному изменению их электрического сопротивления. Это значит, что фаулянты, которые частично экранировали фиксированные группы, не препятствуют в значительной мере переносу ими противоионов. Поэтому начальные участки всех полученных ВАХ являются идентичными для образцов “исходная”, “НЭП” и “ПЭП”. Влияние фаулинга проявляется в области предельных и сверхпредельных токов.

Весьма примечательным является тот факт, что для всех исходных мембран экспериментальные

предельные токи (i_{lim}^{exp}), найденные, как показано на рис. 5б, превышают теоретические предельные токи (i_{lim}^{Lew}). Последние рассчитаны по известному уравнению Левека [40, 41]. Они равняются 1.8 mA cm^{-2} (катионообменные мембраны) и 2.8 mA cm^{-2} (анионообменные мембраны). Наибольшее увеличение экспериментального предельного тока по сравнению с теоретическим предельным током имеет место в случае катионообменной мембраны CMH-PES: $i_{lim}^{exp}/i_{lim}^{Lew} = 1.9 \pm 0.1$. Заметим, что i_{lim}^{Lew} рассчитан в предположении, что 100% поверхности мембраны проводит электрический ток. В реальности мембрана CMH-PES

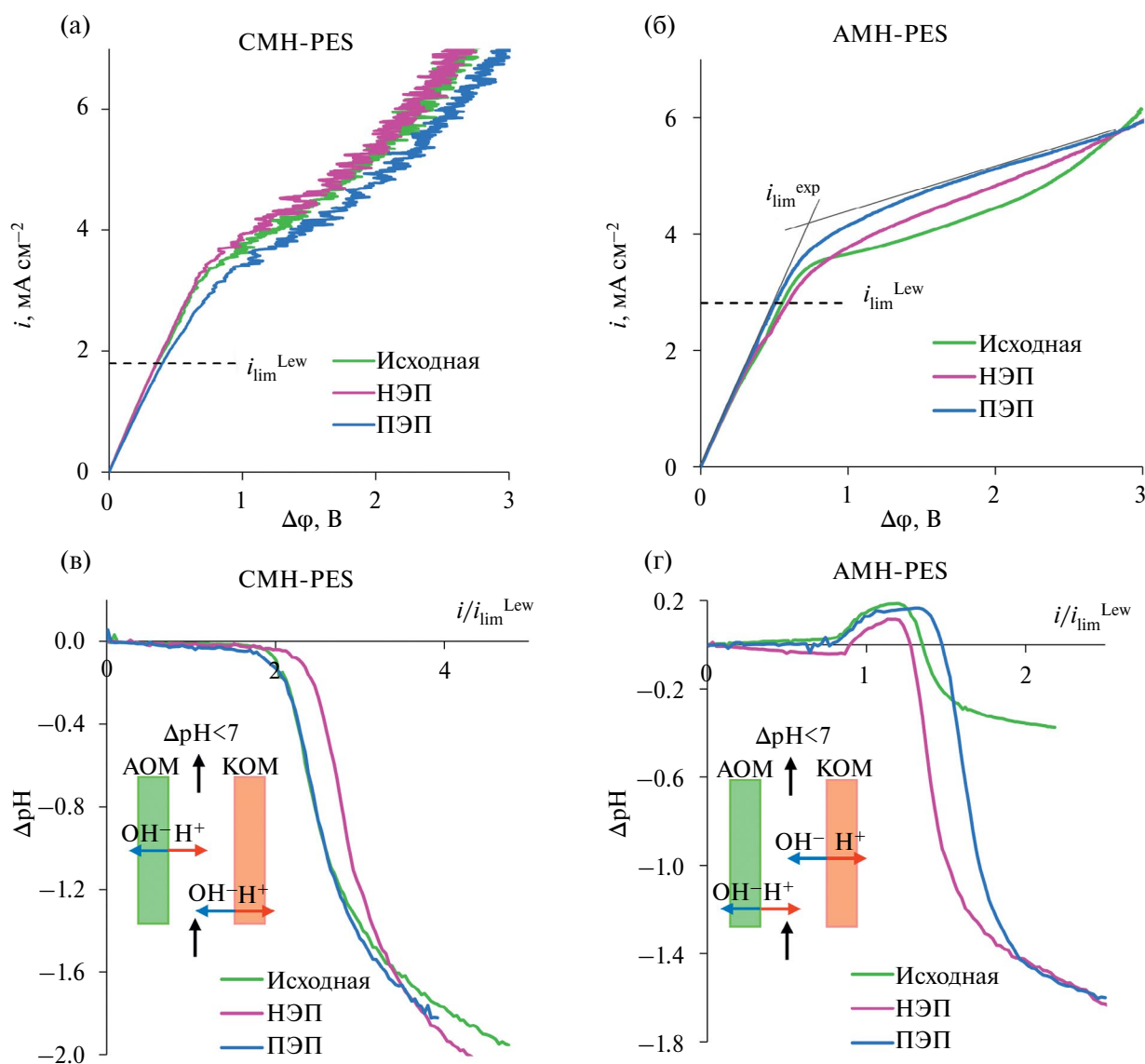


Рис. 5. Вольтамперные характеристики катионообменной мембраны CMH-PES (а) и анионообменной мембраны AMH-PES до и после электродиализа в режимах НЭП и ПЭП (б), а также разности рН на выходе и входе камер обессоливания (в, г), образованных исследуемой и вспомогательными мембранами МА-41 (а, в) или МК-40 (б, г) соответственно. Исследования выполнены в 0.02 М растворе NaCl. Значения теоретического предельного тока i_{lim}^{Lew} обозначены пунктирной линией.

имеет только $28 \pm 2\%$ проводящей поверхности. В соответствии с известным уравнением Пирса можно было бы ожидать значений теоретического предельного тока, равных $0.28 i_{\text{lim}}^{\text{Lew}}$, если бы к проводящим участкам поверхности не осуществлялась тангенциальная доставка электролита и если бы не развивалась электроконвекция. Поэтому реальный прирост предельного тока в сравнении с теоретическим оказывается еще выше. Он вызван возникновением небольших электроконвективных вихрей, развивающихся в беспороговом режиме по механизму электроосмоса I-го рода [42]. Эти вихри доставляют более концентрированный раствор из

глубины обедненного диффузионного слоя. Развитию такого рода электроконвекции, по-видимому, способствует высокий электрический заряд проводящей поверхности СМН-PES. Он обусловлен высокой обменной емкостью мембраны и высоким для гетерогенных мембран содержанием на поверхности ионообменного материала (табл. 1). Кроме того, СМН-PES имеет близкие к оптимальным [43, 44] соотношения линейных размеров гидрофильных проводящих выходов ионообменной смолы и гидрофобных участков полиэтилена, являющегося инертным связующим. На участке наклонного плато и участке сверхпредельного тока

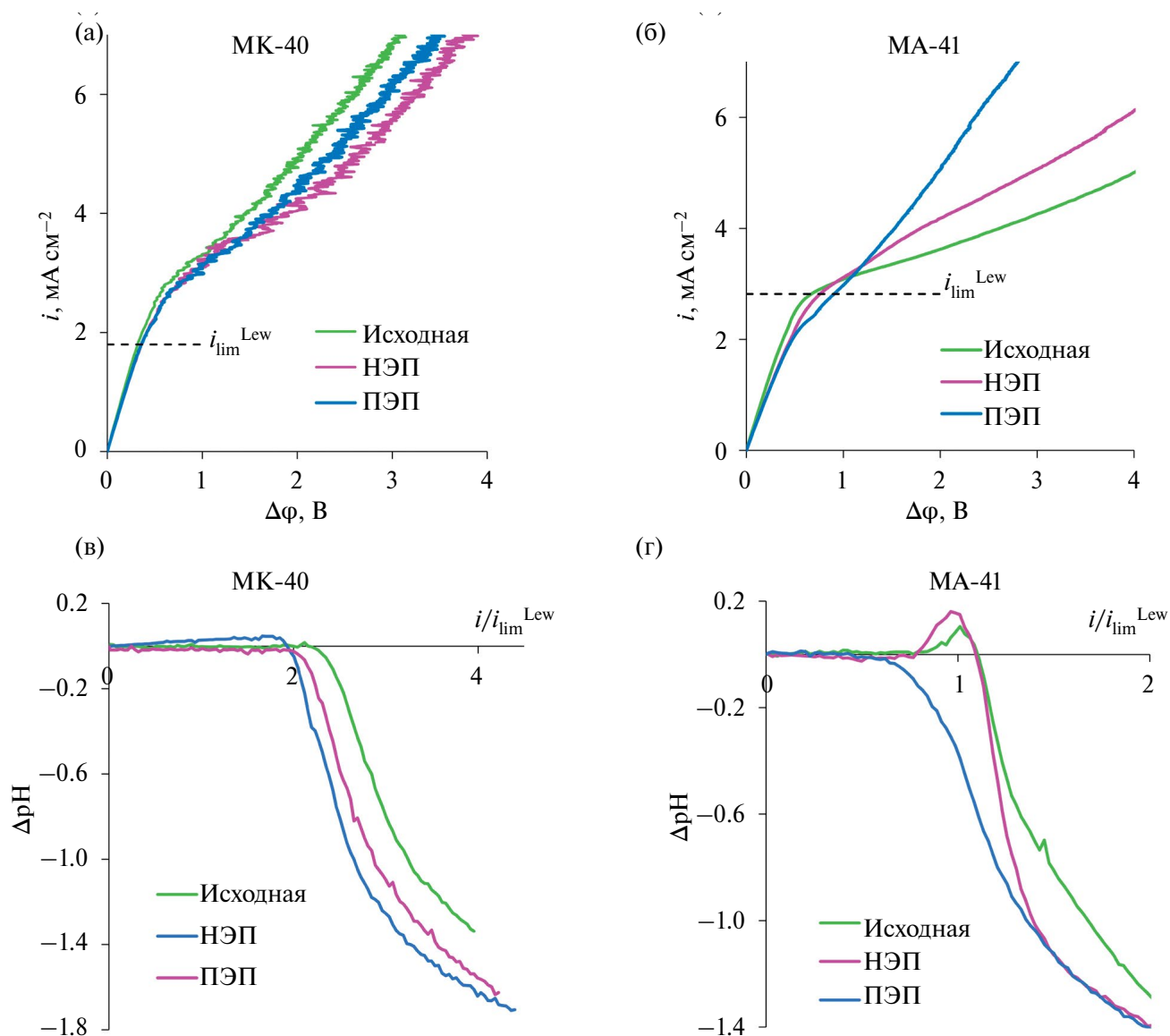


Рис. 6. Вольтамперные характеристики катионообменной мембраны МК-40 (а) и анионообменной мембраны МА-41 (б) до и после электродиализа в режимах НЭП и ПЭП, а также разности рН на выходе и входе камер обессоливания (в, г), образованных исследуемой и вспомогательными мембранами МА-41 (а, в) или МК-40 (б, г) соответственно. Исследования выполнены в 0.02 М растворе NaCl. Значения теоретического предельного тока $i_{\text{lim}}^{\text{Lew}}$ обозначены пунктирной линией.

ВАХ исходной мембраны наблюдаются осцилляции скачков потенциала, амплитуда которых растет с увеличением степени поляризации мембранной системы. Эти осцилляции свидетельствуют о появлении у поверхности СМН-PES крупных вихревых кластеров благодаря развитию неравновесной электроконвекции Рубинштейна-Зальцмана [45]. Для катионообменных мембран с сульфонатными фиксированными группами весьма характерным является очень незначительный вклад в суммарные токи H^+ , OH^- -ионов, генерируемых по механизму каталитической диссоциации воды с участием фиксированных групп [44]. Косвенным подтверждением низкой скорости генерации H^+ , OH^- -ионов на границе СМН-PES/обедненный раствор является отсутствие участка положительных значений ΔpH в окрестностях предельных значений тока на рис. 5в. Это значит, что OH^- -ионы, генерируемые на границе СМН-PES/обедненный раствор, почти не влияют на пространственный заряд и, следовательно, не препятствуют развитию неравновесной электроконвекции. Вместе с тем участие СМН-PES в электродиализе в режиме НЭП приводит к незначительному подщелачиванию обессоливаемого раствора в сравнении с исходной мембраной (рис. 5в). Это значит, что положительно заряженные фауланты образуют биполярную границу с отрицательно заряженной поверхностью мембраны. Результатом ее образования является усиление генерации H^+ , OH^- -ионов, как это происходит в случае биполярных мембран [46]. Однако это усиление не является существенным и слабо влияет на величину экспериментального предельного тока (рис. 7а). Заметим, что для подвергнутых электродиализу образцов СМН-PES значение i_{lim}^{exp} остается высоким, не

смотря на существенное увеличение гидрофильности поверхности (табл. 2). По-видимому, этот негативный для развития электроконвекции фактор компенсируется островным распределением фаулантов (рис. 1а), которое способствует развитию электроконвекции. Аналогичный эффект наблюдался нами для гомогенной мембраны АМХ [47]. В случае режима ПЭП островное распределение фаулантов, по-видимому, играет решающую роль и для подавления генерации H^+ , OH^- -ионов, и для нивелирования отрицательного воздействия на электроконвекцию увеличения гидрофильности поверхности (рис. 5а, в; рис. 7а).

Поведение катионообменной мембраны МК-40 (рис. 6а, в; рис. 7а) не отличается от описанного для СМН-PES. Разница состоит лишь в том, что линейные размеры проводящих и непроводящих участков ее поверхности являются менее благоприятными для развития электроконвекции. Поэтому значения i_{lim}^{exp} исходной мембраны превышают i_{lim}^{Lev} только в 1.5 ± 0.1 , а воздействие фаулантов на способность МК-40 к генерации H^+ , OH^- -ионов проявляется в большей степени в сравнении с СМН-PES (рис. 8а).

Исследуемые анионообменные мембраны характеризуются меньшей обменной емкостью по сравнению с катионообменными мембранами (табл. 1), и, соответственно, имеют меньший заряд проводящей поверхности. Кроме того, они содержат первичные и вторичные амины, обладающие высокой каталитической активностью по отношению к реакции диссоциации воды [46]. Наличие этих свойств поверхности ослабляет развитие электроконвекции по механизму электроосмоса I-го рода. Поэтому увеличение i_{lim}^{exp} исходных анионообменных мембран АМН-PES

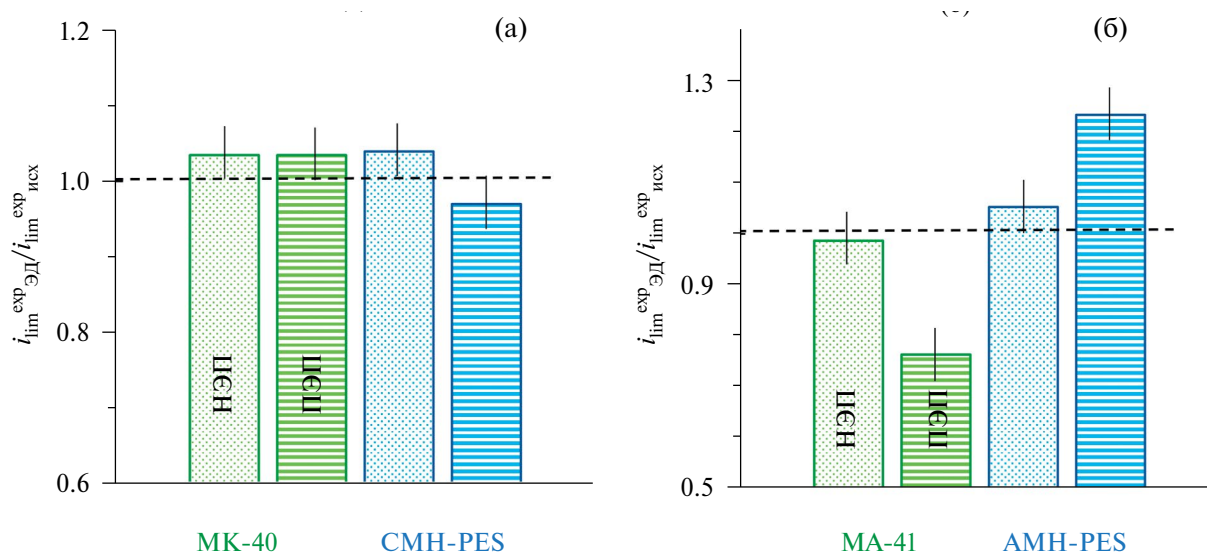


Рис. 7. Отношения найденных из ВАХ значений экспериментальных предельных токов для эксплуатирувавшихся в электродиализных процессах и исходных катионообменных (а) и анионообменных (б) мембран.

и МА-41 по сравнению с теоретическим значением i_{lim}^{Lev} оказывается меньше, чем в случае катионообменных мембран, и составляет 20% (АМН-PES) и 0% (МА-41). Использование этих мембран в тарtratной стабилизации виноматериала методом электродиализа вызывает усиление генерации H^+ , OH^- -ионов. Причем в окрестностях экспериментальных предельных токов в случае мембраны АМН-PES каталитическая диссоциация воды оказывается выше в режиме НЭП по сравнению с режимом ПЭП (рис. 5г). В случае мембраны МА-41, напротив, режим ПЭП способствует усилению генерации H^+ , OH^- -ионов в большей степени, чем режим НЭП (рис. 6г). Однако в сверхпредельных токовых режимах ($i/i_{lim}^{Lev} = 2.5$) тип токового режима перестает влиять на количество протонов, поступающих в КО от анионообменной мембраны (рис. 8б). Вместе с тем генерация этих ионов на границе АМН-PES/обедненный раствор оказывается в несколько раз выше по сравнению с границей МА-41/обедненный раствор (рис. 5г; рис. 6г; рис. 8б).

В случае мембраны МА-41, эксплуатировавшейся в режиме ПЭП, усиление генерации H^+ , OH^- -ионов, которая начинается при токе ниже предельного, явно приводит к снижению значения i_{lim}^{exp} по сравнению с исходной мембраной (рис. 6б; рис. 7б). В случае мембраны АМН-PES, напротив, применение ПЭП вызывает рост экспериментального предельного тока по сравнению с исходной мембраной. В сверхпредельных токовых режимах форма ВАХ для этих мембран зависит от вкладов и электроконвекции, и каталитической диссоциации воды. Для разделения этих вкладов требуются

дополнительные эксперименты, например, визуализация электроконвективных течений.

Причиной усиления генерации H^+ , OH^- -ионов на анионообменных мембранах после электродиализа может являться формирование биполярных границ на их поверхности или в приповерхностных слоях. Подкисление раствора в допредельном токовом режиме в случае образца МА-41 (режим ПЭП), подтверждает это предположение. Такая биполярная граница может быть образована между слоем фауланта, который содержит комплексы антоцианов с анионами многоосновных органических кислот, и поверхностью мембраны, которая имеет положительный заряд [22]. Кроме того, слабоосновные фиксированные группы анионообменных мембран могут образовывать отрицательные “связанные частицы” с кислотными остатками многоосновных карбоновых кислот, в частности, с тартратами [48]. Механизм формирования “связанных частиц” подробно рассмотрен в статье [49] на примере фосфат содержащих растворов. Там же показано, что увеличение плотности тока и длительности пребывания в нем анионообменных мембран способствует формированию биполярных границ, на которых генерируются H^+ , OH^- -ионы. Данные ИК-спектроскопии (рис. 4) косвенно подтверждают возможность таких взаимодействий. Причем, судя по этим данным мембрана АМН-PES изначально содержит больше первичных и вторичных аминов по сравнению с мембраной МА-41. При небольших плотностях токов островное распределение фаулантов (рис. 1г) создает более благоприятные условия для развития электроконвекции в режиме ПЭП по сравнению с режимом НЭП. Электроконвективная доставка

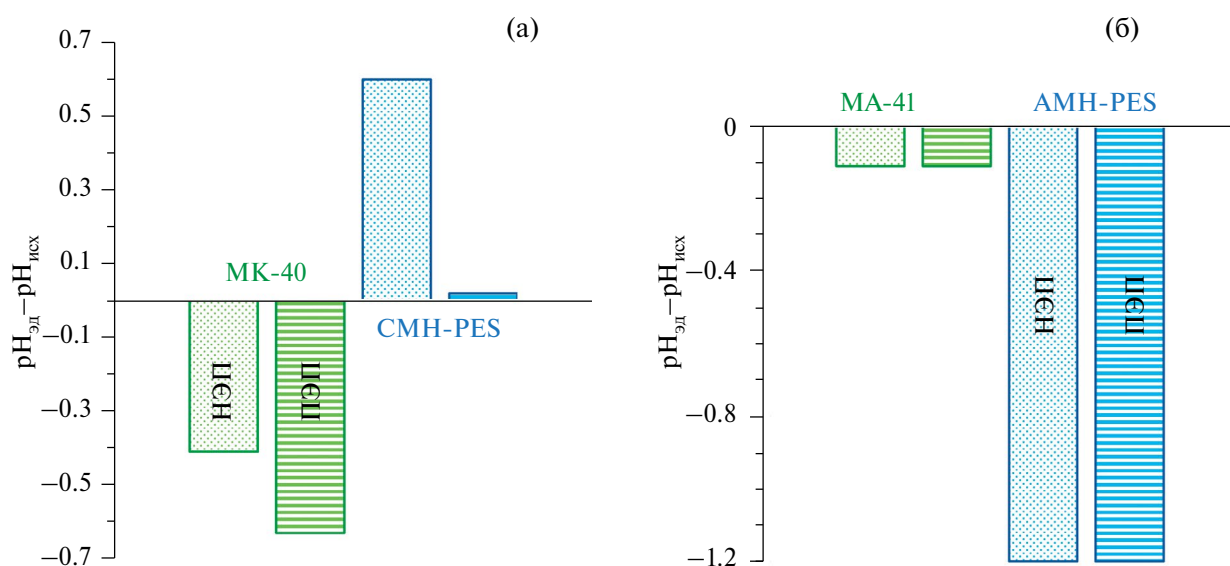


Рис. 8. Разница pH на выходе камер обессоливания, образованных использованными в электродиализе или исходными катионообменными (а) и анионообменными (б) мембранами. Данные представлены для $i/i_{lim}^{Lev} = 2.5$.

более концентрированного раствора к поверхности АМН-PES отодвигает начало генерации H^+ , OH^- -ионов в область более высоких плотностей токов. Начало такой генерации стимулирует накопление “связанных частиц” в приповерхностном слое АМН-PES. Формирование с их участием биполярных границ приводит к резкому увеличению поступления протонов в КО, ограниченный мембраной АМН-PES, по сравнению с каналом, ограниченным мембраной МА-41. По-видимому, развитие этого явления становится основной причиной увеличения длительности ЭД в режиме ПЭП в случае применения мембранного пакета, в состав которого входят мембраны чешского производства, в сравнении с мембранным пакетом, который состоит из мембран российского производства [28].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ ИК-спектров, оптических изображений поверхностей и срезов исследованных гетерогенных мембран, а также их электрохимических характеристик до и после электродиализной тарtratной стабилизации виноматериалов позволяет сделать следующие заключения:

1. Противоионы, которые переносятся через исследованные гетерогенные ионообменные мембраны, влияют на характер их фаулинга (засорения) компонентами виноматериалов. Поверхность и приповерхностные слои катионообменных мембран (МК-40, СМН-PES), по-видимому, обогащаются комплексами антоцианов с щелочно-земельными и переходными металлами. Поверхность и приповерхностные слои анионообменных мембран (МА-41, АМН-PES), вероятнее всего, обогащаются комплексами антоцианов с карбоновыми кислотами и танинами. Кроме того, есть основания полагать, что в приповерхностных слоях анионообменных мембран формируются “связанные частицы” из первичных и вторичных аминов, являющихся фиксированными группами, и карбоксильных групп тарtratов и анионов других многоосновных кислот, которые содержат виноматериалы.

2. При кратковременном (до 15 часов) участии мембран в тарtratной стабилизации виноматериалов методом электродиализа фаулянты практически не влияют на удельную электропроводность МК-40, СМН-PES и МА-41, АМН-PES. Воздействие фаулянтов в основном проявляется в изменении способности поверхности мембран к генерации H^+ , OH^- -ионов и/или развитию электроконвективных вихрей в прилегающем обедненном растворе. И до, и после электродиализа поведение обеих исследованных катионообменных мембран в интенсивных токовых режимах (исходных и после электродиализа) в основном определяется благоприятным для развития электроконвекции соотношением линейных размеров проводящих

и непроводящих участков поверхности и отличается незначительно. Более сложное поведение анионообменных мембран обусловлено воздействием фаулянтов на усиление генерации H^+ , OH^- -ионов.

В случае мембраны АМН-PES, которая имеет оптимальную для развития электроконвекции морфологию поверхности, применение пульсирующего электрического поля вместо традиционного непрерывного постоянного электрического поля, способствует формированию островной структуры фаулянтов на ее поверхности. Результатом появления такой структуры является сдвиг начала генерации H^+ , OH^- -ионов в область более высоких токов. Вместе с тем, высокое содержание в АМН-PES слабоосновных фиксированных групп и быстрая деградация ионообменного материала вызывают более существенную каталитическую диссоциацию воды на этой мембране в сравнении с мембраной МА-41 при их эксплуатации в интенсивных токовых режимах. Поэтому применение мембран АМН-PES в тарtratной стабилизации вина методом электродиализа представляется менее целесообразным.

БЛАГОДАРНОСТИ

ИК-спектры исследуемых мембран получены в научно-образовательном центре “Диагностика структуры и свойств наноматериалов” Центра коллективного пользования на базе ФГБОУ ВО “КубГУ”.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Кубанского научного фонда в рамках научного проекта № МФИ-20.1/78.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *World Wine Production Outlook* // OIV. 2023. 9 pp.
2. de Castro M., Baptista J., Matos C., Valente A., Briga-Sá A. // *Sci. Total Environ.* 2024. V. 930. P. 172383.
3. El Rayess Y., Castro-Muñoz R., Cassano A. // *Trends Food Sci. Technol.* 2024. V.147. P. 104453.
4. Cui W., Wang X., Han S., Guo W., Meng N., Li J., Sun B., Zhang X. // *Food Chemistry: X.* 2024. V. 23. P. 101728
5. Granes D., Bouissou D., Lutin F., Moutounet M., Rousseau J. // *Bulletin de l'OIV.* 2009. V. 82. № 935. P. 57.

6. Payan C., Gancel A.-L., Jourdes M., Christmann M., Teissedre P.-L. // *OENO One*. – 2023. V. 57. № 3. P. 113–126.
7. Escudier J., Saint-Pierre B., Batlle J., Moutounet M. Automatic Method and Device for Tartaric Stabilization of Wines, WO9506110. 1995.
8. El Rayess Y., Mietton-Peuchot M. // *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 2016. V. 56. № 12. P. 2005–2020.
9. Vecino X., Reig M., Gibert O., Valderrama C., Cortina J.L. // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2020. V. 8. № 35. P. 13387–13399.
10. Chen M.V. An electrolytic method for tartrate stabilization in Chardonnay wine. 2016. Master's Theses. California Polytechnic State University, San Luis Obispo. P. 1–74.
11. Gnilomedova N., Anikina N., Vesytova A., Oleinikova V., Gavrish V., Chayka T. // *Food Processing: Techniques and Technology*. 2022. V. 52. № 3. P. 490–499.
12. Benítez J.G., Macías V.P., Gorostiaga P.S., López R.V., Rodríguez L.P. // *J. Food. Eng.* 2003. V. 58. № 4. P. 373–378.
13. Pismenskaya N., Bdiri M., Sarapulova V., Kozmai A., Fouilloux J., Baklouti L., Larchet C., Renard E., Dammak L. // *Membranes*. 2021. V. 11. № 11. P. 811.
14. Jackson R.S. *Wine Science: Principles and Applications*, Academic Press: UK. 2020.
15. Bdiri M., Perreault V., Mikhaylin S., Larchet C., Hellal F., Bazinet L., Dammak L. // *Sep. Purif. Technol.* 2020. V. 233. P. 115995.
16. Fabjanowicz M., Płotka-Wasyłka J. // *Trends Food Sci. Technol.* 2021. V. 112. P. 382–390.
17. Zhang X., Kontoudakis N., Wilkes E., Scrimgeour N., Hirlam K., Clark A.C. // *Food Chem.* 2021. V. 357. P. 129764.
18. Ran J., Wu L., He Y., Yang Z., Wang Y., Jiang C., Ge L., Bakangura E., Xu T. // *J. Memb. Sci.* 2017. V. 522. P. 267–291.
19. Akberova E.M., Vasil'eva V.I., Zabolotsky V.I., Novak L. // *J. Memb. Sci.* 2018. V. 566. P. 317–328.
20. Vasil'eva V.I., Zhiltsova A.V., Akberova E.M., Fataeva A.I. // *Condensed Matter and Interphases*. 2014. V. 16. № 3. P. 257–261.
21. Berezina N.P., Kononenko N.A., Dyomina O.A., Gnusin N.P. // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2008. V. 139. № 1–2. P. 3–28.
22. Tsygurina K., Pasechnaya E., Chuprynnina D., Melkonyan K., Rusinova T., Nikonenko V., Pismenskaya N. // *Membranes*. 2022. V. 12. № 12. P. 1187.
23. Pasechnaya E.L., Klevtsova A.V., Korshunova A.V., Chuprynnina D.A., Pismenskaya N.D. // *Membr. Technol.* 2024. V. 6. № 4. P. 273–289.
24. Ponomar M., Krasnyuk E., Butylskii D., Nikonenko V., Wang Y., Jiang C., Xu T., Pismenskaya N. // *Membranes*. 2022. V. 12. № 8. P. 765.
25. Lteif R., Dammak L., Larchet C., Auclair B. // *Eur. Polym. J.* 1999. V. 35. № 7. P. 1187–1195.
26. Belashova E.D., Melnik N.A., Pismenskaya N.D., Shevtsova K.A., Nebavsky A.V., Lebedev K.A., Nikonenko V.V. // *Electrochimica Acta*. 2012. V. 59. P. 412–423.
27. Kolbas N.Y. // *Scientific notes of the Brest State University named after A. S. Pushkin*. 2014. V. 10. P. 30–38.
28. Пасечная Е.Л., Пономарь М.А., Клевцова А.В., Коршунова А.В., Сарapulova В.В., Письменская Н.Д. // *Мембраны и мембранные технологии*. 2024. Т. 14. № 4. с. 317–332.
29. Mollaamin F., Mohammadian N.T., Najafloo N., Monajjemi M. // *SN Appl. Sci.* 2021. V. 3. P. 1–18.
30. Helfferich F.G., Dranoff J.S. *Ion Exchange*, McGraw-Hill: New Yor, 1963.
31. Pasechnaya E., Tsygurina K., Ponomar M., Chuprynnina D., Nikonenko V., Pismenskaya N. // *Membranes*. 2023. V. 13. P. 84.
32. Perreault V., Sarapulova V., Tsygurina K., Pismenskaya N., Bazinet L. // *Membranes*. 2021. V. 11. P. 136.
33. Bellamy L.J. *The Infra-Red Spectra of Complex Molecules*, 3rd ed. Springer: Dordrecht, The Netherlands, 1975.
34. Tarasevich B.N. *Infrared Spectrum of Basic Classes of Organic Compounds*. Moscow, 2012.
35. Coates J. *Interpretation of Infrared Spectra*. In *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, 2006.
36. Ghalloussi R., Garcia-Vasquez W., Chaabane L., Dammak L., Larchet C., Deabate S.V., Nevakshenova E., Nikonenko V., Grande D. // *J. Membr. Sci.* 2013. V. 436. P. 68.
37. Simoes Costa A.M., Costa Sobral M.M., Delgadillo I., Cerdeira A., Rudnitskaya A. // *Sensor. Actuat. B-Chemical*. 2015. V. 207. P. 1095.
38. Garcia-Vasquez W., Ghalloussi R., Dammak L., Larchet C., Nikonenko V., Grande D. // *J. Memb. Sci.* 2014. V. 452. P. 104–116.
39. Scano P. // *LWT*. 2021. V. 147. P. 111604.
40. Newman J.S. *Electrochemical Systems*. John Wiley & Sons Inc.: Hoboken, New Jersey, 2004.
41. Nikonenko V., Nebavsky A., Mareev S., Kovalenko A., Urtenov M., Pourcelly G. // *Applied Sciences*. 2018. V. 9. № 1. P. 25.
42. Rubinstein I., Zaltzman B. // *Phys. Rev. Lett.* 2015. V. 114. № 11. P. 114502.
43. Zabolotsky V.I., Novak L., Kovalenko A.V., Nikonenko V.V., Urtenov M.H., Lebedev K.A., But A Yu. // *Petroleum Chemistry*. 2017. V. 57. P. 779–789.
44. Zabolotsky V.I., Vasil'eva V.I., Lebedev K.A., Akberova E.M., Achoh A.R., Davydov D.V., Loza S.A., Dobryden S.V. // *Chem. Eng. Sci.* 2024. V.295. P. 120137.

45. Rubinstein I., Zaltzman B. // *Adv. Colloid. Interface Sci.* 2007. V. 134. P. 190–200.
46. Pärnamäe R., Mareev S., Nikonenko V., Melnikov S., Sheldeshov N., Zabolotskii V., Hamelers H.V.M. // *J. Memb. Sci.* 2021. V. 617. P. 118538.
47. Sarapulova V., Nevakshenova E., Nebavskaya X., Kozmai A., Aleshkina D., Pourcelly G., Nikonenko V., Pismenskaya N. // *J. Memb. Sci.* 2018. V. 559. P. 170–182.
48. Dressick W.J., Wahl K.J., Bassim N.D., Stroud R.M., Petrovykh D.Y. // *Langmuir*. – 2012. V. 28. № 45. P. 15831–15843.
49. Pismenskaya N., Rybalkina O., Solonchenko K., Butylskii D., Nikonenko V. // *Membranes*. 2023. V. 13. № 7. P. 647.

Manifestations of Fouling of Heterogeneous Membranes by Wine Components in the Process of their Tartrate Stabilization by Electrodialysis Method

E. L. Pasechnaya, M. A. Ponomar, A. V. Klevtsova, K. A. Kirichenko, K. V. Solonchenko, N. D. Pismenskaya*

Kuban State University, 350040, Krasnodar, Russia

**e-mail: n_pismen@mail.ru*

Tartrate stabilization of wine components by electrodialysis makes it possible to speed up and automate this process, as well as reduce the loss of valuable components. The widespread introduction of electrodialysis into industrial wine production is hampered due to fouling of ion-exchange membranes with wine components, as well as due to the very limited range of membranes currently used. This study is devoted to a comparative analysis of the properties of relatively inexpensive heterogeneous ion exchange membranes MA-41, MK-40 and AMH-PES, CMH-PES before and after their use in the tartrate stabilization of wine materials by electrodialysis. It has been shown that the mechanisms of fouling and its impact on transport characteristics, as well as on the development of electroconvection and the generation of H^+ , OH^- ions are largely determined by the counterions that are transferred through cation-exchange (transition metal cations) and anion-exchange (carboxylic acid anions) membranes. Membranes MA-41, MK-40 demonstrate higher resistance to fouling during operation in electrodialysis units for less than 15 hours.

Keywords: electrodialysis, wine tartrate stabilization, fouling, heterogeneous ion-exchange membranes, electrical conductivity, generation of H^+ and OH^- ions, electroconvection